

Capítulo 4:

APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE LÓGICA DIFUSA A LA LOCALIZACIÓN AUTOMÁTICA DE BANDAS EN ESPECTROS RAMAN

Como ya se comentó en el primer capítulo, la identificación de un material pictórico se consigue mediante la localización de la posición frecuencial de las bandas Raman presentes en su espectro Raman. El conjunto de bandas Raman y su posición, es característico y particular de cada material y permite la identificación unívoca del mismo. Habitualmente esta identificación es realizada por el propio espectroscopista mediante la inspección ocular del espectro. Una vez localizadas las posiciones frecuenciales de las bandas Raman, las compara con las de un espectro patrón adecuado, de acuerdo a su experiencia. Este proceso introduce, inevitablemente, una componente de subjetividad en el proceso de identificación y depende en gran medida de la experiencia del analista.

Para intentar evitar los errores que este método de trabajo puede conllevar, se propone el diseño de un sistema, utilizando técnicas de procesamiento basadas en lógica difusa, para la localización automática de bandas Raman y por tanto la identificación de los materiales pictóricos analizados, eliminando así el factor de subjetividad y facilitando la tarea del investigador.

4.1 PLANTEAMIENTO GENERAL DEL PROBLEMA: LOCALIZACIÓN AUTOMÁTICA DE BANDAS EN ESPECTROS RAMAN

El proceso seguido visualmente para determinar la posición de una banda Raman es encontrar qué porción del espectro sobresale de su alrededor con la forma característica de estas bandas. Para automatizar este proceso se construye un sistema basado en técnicas de lógica difusa (figura 4.1.1) que realiza las funciones de *localizador de bandas* adaptado a espectros Raman, simulando el razonamiento seguido en la localización visual.

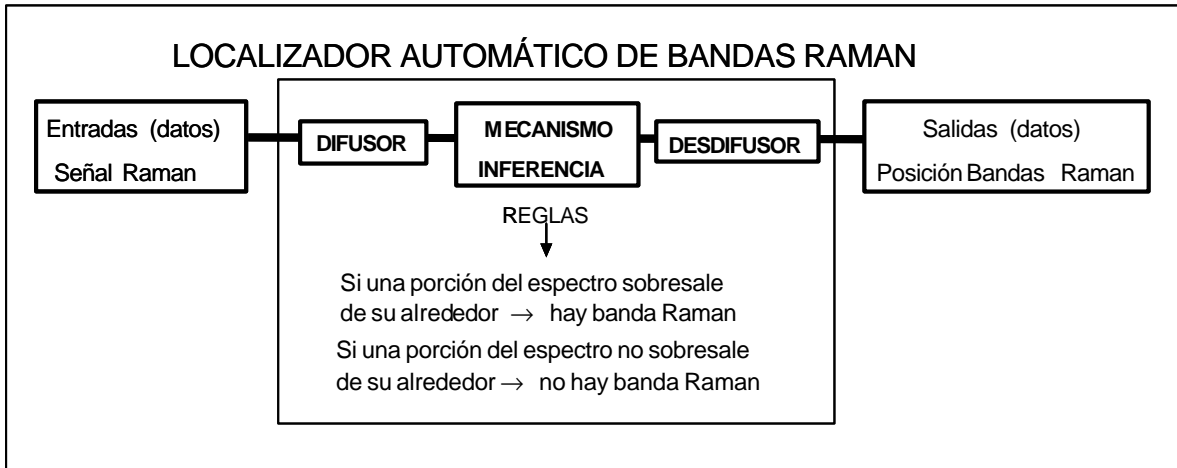


Figura 4.1.1. Esquema general del localizador automático de bandas

Se propone dividir el espectro en diversos tramos [59], y analizar la forma de cada uno de ellos y cómo sobresalen del espectro. Sin embargo hay que tener en cuenta que las bandas Raman a detectar pueden tener diferentes anchos de banda, a priori desconocidos, y por eso se propone realizar varios barridos del espectro dividiéndolo en segmentos de diferentes longitudes. En cada uno de esos segmentos se aproxima el espectro por una función cuadrática mediante mínimos cuadrados. El coeficiente cuadrático de esta aproximación proporciona información de si esa parte del espectro sobresale de su alrededor ya que debe presentar signo negativo en las partes convexas del espectro y positivo en las cóncavas. En general, un coeficiente cuadrático negativo puede ser producido por banda Raman o por ruido; la discriminación entre ambos es posible teniendo en cuenta que los coeficientes debidos a bandas Raman mantendrán valores negativos y semejantes en segmentos consecutivos suficientemente solapados y adecuados a la anchura de la banda, mientras que los generados por ruido serán en principio independientes entre si. Así, la comparación entre coeficientes cuadráticos correspondientes a segmentos consecutivos permitirá la localización de las bandas Raman presentes en el espectro. En esta aplicación se realiza la comparación entre tres segmentos consecutivos, de tal forma que, cuando el coeficiente cuadrático de los tres segmentos es negativo y de valor similar se considera que en esa zona del espectro hay una banda Raman.

4.2 VARIABLES DE ENTRADA Y SALIDA

El primer paso a seguir en cada uno de los barridos es dividir el espectro en segmentos iguales de longitud B. Para elegir adecuadamente la longitud de estos segmentos debemos

tener en cuenta que, si se toman segmentos cortos, el ruido podría enmascarar una banda Raman estrecha y si se consideran segmentos largos, varias bandas Raman podrían ser aproximadas por una sola banda. Por otra parte, la aproximación parabólica de una banda Raman mediante un segmento de longitud B consideraremos que es aceptable si el ancho de banda de la banda Raman es mayor que la longitud del segmento, es decir mayor que B , e inaceptable si es menor o igual que la mitad de la longitud del segmento, es decir $B/2$. Además supondremos que, si una banda Raman es detectada por un segmento de longitud $2B$, debe ser detectada también por el segmento de longitud B [60].

Para facilitar el cálculo posterior de la posición de la banda Raman, se exige que el segmento esté compuesto por un número de puntos impar ya que así, una vez localizada la banda en el segmento, se calcula la posición de esa banda como el punto central del segmento.

Considerando todo lo anteriormente expuesto y que las bandas Raman pueden tener diversas anchuras, y teniendo en cuenta que el mínimo segmento para realizar una aproximación parabólica debe tener 3 puntos, se elige como menor segmento para el análisis el de 5 puntos ya que el segmento de tres puntos se considera demasiado corto para poder discernir entre banda Raman y ruido. Además, teniendo en cuenta que una de las bandas Raman más estrechas, la correspondiente al diamante, tiene un ancho de banda (medido en el punto en el que la intensidad ha caído a la mitad) de 4.5 cm^{-1} aproximadamente (la anchura de las bandas Raman está relacionada con la ordenación de las moléculas de la especie que se está analizando) y que las anchuras de las bandas que aparecen en los espectros de los pigmentos están siempre por encima de este valor, parece adecuado elegir el menor segmento de cinco puntos ya que, con una resolución de 1 cm^{-1} entre puntos (cercana a la del equipo de nuestro laboratorio) tenemos un segmento de 4 cm^{-1} que resulta adecuado para detectar bandas con anchuras entre 4 y 8 cm^{-1} . Es decir, este segmento de cinco puntos será óptimo para detectar las bandas Raman más estrechas que pueden aparecer en espectros correspondientes a pigmentos.

Las anchuras de los siguientes segmentos se toman doblando el número de puntos del segmento inferior y añadiendo un punto para obtener un número impar. De este modo se obtienen buenas aproximaciones parabólicas de las bandas y a la vez se realiza el mínimo número de barridos del espectro. Los segmentos utilizados serán por tanto de 5, 11, 23, 47, 95 y 191 puntos.

En cuanto al desplazamiento entre segmentos se debe tener en cuenta que el máximo solapamiento proporcionará mayor exactitud en el cálculo de la posición de la banda ya que asegura la existencia de un segmento situado en el centro de la banda; sin embargo con un solapamiento menor, se obtiene mayor independencia entre coeficientes cuadráticos que puedan ser ocasionados por ruido. En consecuencia, se decide realizar dos barridos del espectro para cada longitud de segmento: un barrido con solapamiento máximo desplazando sólo una muestra entre segmentos consecutivos, y otro con solapamiento mínimo pero suficiente para que tres segmentos consecutivos se encuentren dentro de la banda, desplazando el número de muestras correspondientes al resultado de extraer la parte entera de $B/4$, siendo B la longitud del segmento.

Una vez dividido el espectro en segmentos de igual longitud, se realiza para cada segmento la aproximación del espectro en ese segmento por una función parabólica $f(x) = ax^2 + bx + c$ mediante mínimos cuadrados. El coeficiente cuadrático a de esta aproximación es independiente de la línea de base del espectro (ver anexo II) y su signo indica la concavidad o convexidad de la parábola, siendo positivo si la curva que representa es cóncava y negativo si es convexa. El valor del coeficiente parabólico es cero para el caso de una recta horizontal, y su valor (en módulo) va creciendo conforme la parábola se va cerrando. Dado que las bandas Raman sobresalen del espectro siempre de forma convexa, podemos considerar que, si tres coeficientes cuadráticos consecutivos presentan signo negativo y además un valor distinto de cero y similar (hay convexidad y se conserva en tres segmentos adyacentes), presumiblemente hay una banda Raman en ese tramo del espectro.

Como ya se ha mencionado anteriormente la aproximación parabólica de una banda Raman mediante un segmento de longitud B consideraremos que es aceptable si el ancho de banda de la banda Raman es mayor que la longitud del segmento, e inaceptable si es menor que la mitad de la longitud del segmento (ver figura 4.2.1). Por tanto, un segmento de longitud B aproximará correctamente algunas bandas y otras lo hará de manera inaceptable. Para eliminar en cada barrido del espectro los coeficientes correspondientes a bandas aproximadas de forma deficiente, se calcula el error cuadrático medio cometido al realizar la aproximación, y si éste es mayor que un umbral, ese coeficiente se anula y no interviene en el sistema difuso de localización de bandas Raman. Estableceremos el valor del umbral en 10^{-2} , un valor intermedio entre el error cometido al aproximar por una función parabólica una banda Raman ideal (supuesta lorentziana) mediante un segmento de longitud igual a su ancho de banda, que es del orden de 10^{-3} (como se puede ver en la figura 4.2.1, en el ejemplo realizado con un segmento de 100 puntos el error es de 0.0017)

y el error cometido al aproximarla por un segmento de anchura doble a su ancho de banda, que es del orden de 10^{-1} (como se puede observar en la misma figura 4.2.1, en este ejemplo es de 0.0721).

Las variables de entrada al sistema difuso son los coeficientes cuadráticos a_k calculados y la variable de salida g_k que entrega el sistema es el grado de confianza, evaluado entre 0 y 1, de que en el tramo del espectro al que corresponden los coeficientes de la entrada se encuentra la posición central de una banda Raman; en el caso de que ese valor sea mayor que un umbral que se debe establecer, el sistema calcula la posición de la banda Raman detectada.

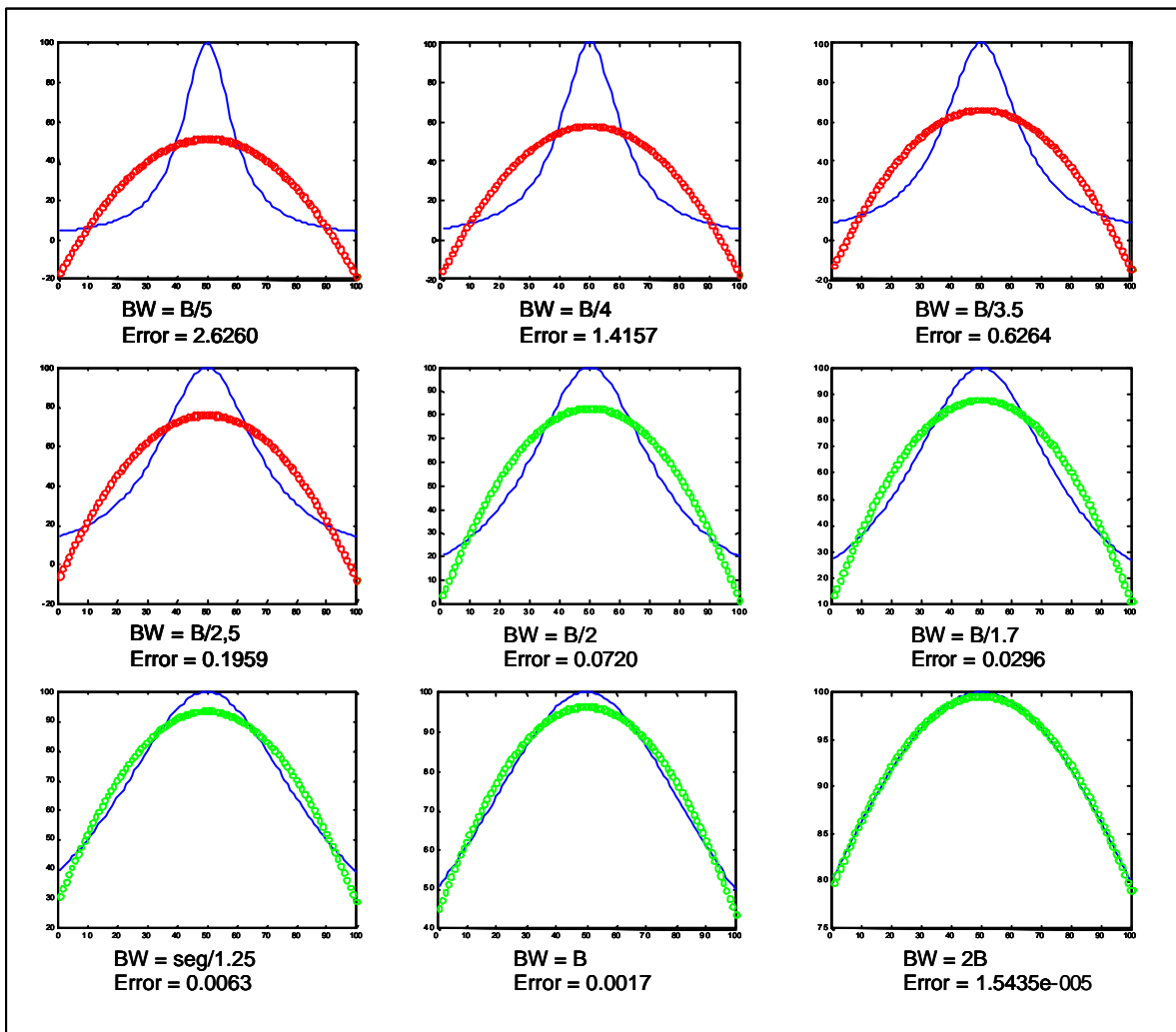


Figura 4.2.1. Cálculo del error cometido al aproximar una banda Raman (supuesta lorentziana) mediante una función parabólica

4.3 PARÁMETROS DE DISEÑO DEL SISTEMA DIFUSO

Para diseñar el localizador de bandas Raman basado en técnicas de lógica difusa es necesario determinar los siguientes parámetros:

- **Conjuntos difusos** y sus **funciones características** asociadas de entrada y salida
- Conjunto de **reglas difusas** que modelan el sistema.
- **Mecanismo de inferencia:** elección de los **operadores matemáticos** correspondientes a los operadores lógicos que aparecen en las reglas, conectivos lógicos, implicación, agregación.
- **Desdifusor:** método matemático mediante el cual, a partir del conjunto difuso de salida se obtiene el valor crisp (concreto) de la variable de salida, es decir el grado de fiabilidad de que exista banda Raman para cada segmento del espectro.

En primer lugar definiremos las funciones características que mejor definen los conjuntos difusos de entrada y salida del sistema. Como ya se ha comentado en el apartado anterior, las variables de entrada al sistema son los coeficientes cuadráticos a_k obtenidos al realizar la aproximación parabólica de segmentos del espectro de diferentes longitudes. De entre los diversos conjuntos de entrada que se pueden definir, se proponen los conjuntos difusos *coeficiente positivo, PO*, y *coeficiente negativo, NE*, ya que es la positividad o negatividad del coeficiente lo que define si puede tratarse de una banda Raman o no. Como función característica asociada a estos conjuntos difusos se ha elegido la función "S" (figura 4.3.1.) ya que al ser una función con una variación rápida entre dos niveles maximiza la similitud entre coeficientes elevados, lo cual resulta ventajoso ya que un coeficiente elevado tiene mayor probabilidad de pertenecer a una banda Raman dado que indica una parábola más cerrada, y en cambio minimiza la intervención de coeficientes bajos que pueden pertenecer a ligeras elevaciones de la línea de base del espectro.

Hay que resaltar que las bandas de mayor intensidad proporcionan coeficientes de mayor valor que las bandas con intensidades menores, por tanto en un espectro en el que las bandas tomen valores muy dispares de intensidad, los valores de los coeficientes parabólicos también serán muy dispares. Esto hace que, si trabajamos directamente con los valores de los coeficientes cuadráticos, la función característica queda configurada de tal forma que los coeficientes correspondientes a bandas de poca intensidad toman valores muy próximos a 0.5. Para que este efecto no se produzca, en realidad trabajaremos con los

coeficientes parabólicos normalizados a'_k , esto es, dividiremos los coeficientes en cada tramo por la intensidad máxima en ese tramo y así independizamos el valor del coeficiente de la intensidad.

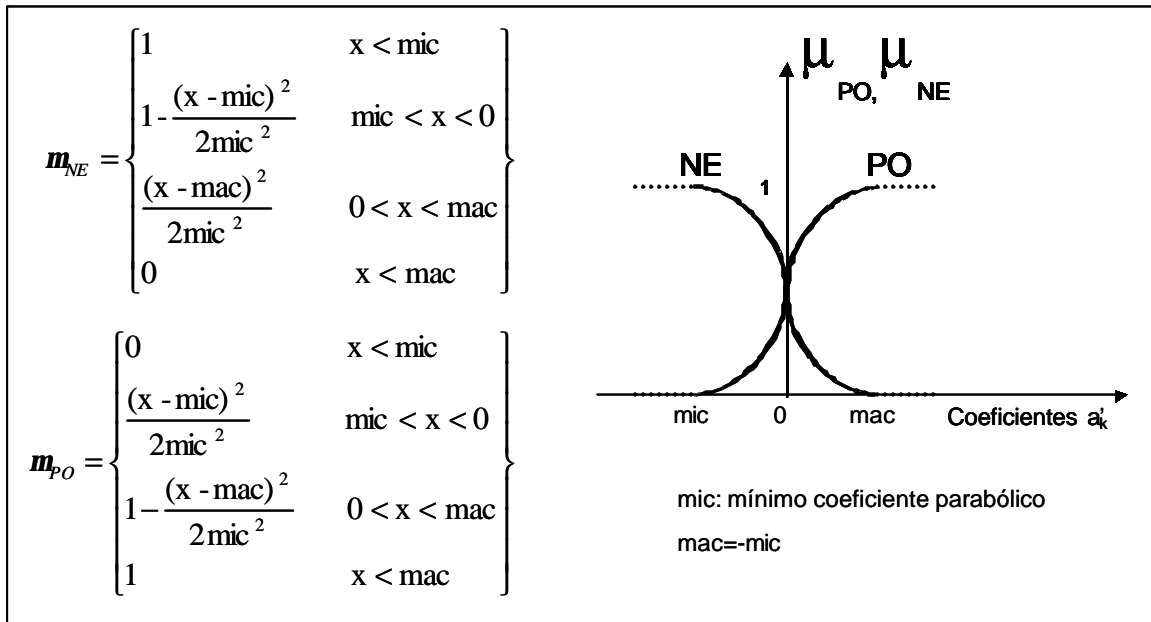


Figura 4.3.1. Funciones características de entrada.

La variable de salida del localizador de bandas, g_k , es un valor que asociamos al grado de confianza o de fiabilidad de que los tres segmentos del espectro que se están comparando correspondan a la parte central de una banda Raman. Para caracterizar esta variable se definen los conjuntos difusos *Banda Raman Sí* y *Banda Raman NO*, en función del signo y del grado de similitud entre los tres coeficientes. Como funciones características asociadas a estos conjuntos se eligen funciones triangulares que, como ya ocurría en el capítulo anterior con el filtro difuso, permitirán hacer una simplificación posterior muy importante, en el bloque desdifusor (figura 4.3.2.):

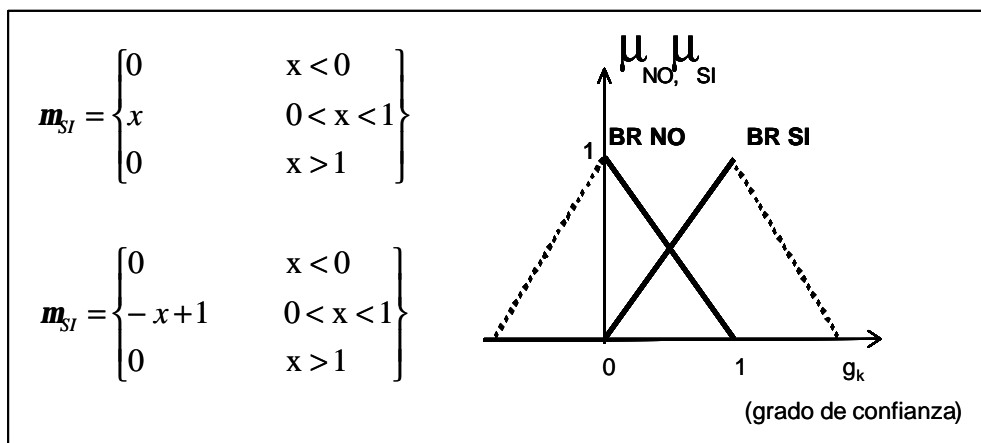


Figura 4.3.2. Funciones características de salida

4.4 REGLAS DIFUSAS QUE MODELAN EL LOCALIZADOR DE BANDAS

Ya se ha comentado que las reglas difusas que modelan el sistema responden al planteamiento general:

“Si tres coeficientes consecutivos son negativos y similares entonces hay banda Raman”

“Si tres coeficientes consecutivos no son negativos ni similares entonces no hay banda Raman”

Las reglas difusas que modelan el sistema, tendrán tantos antecedentes como variables de entrada al sistema. En este caso serán tres antecedentes ya que se han tomado tres coeficientes cuadráticos como variables de entrada. En base a los dos conjuntos difusos definidos para la salida, **Banda Raman SÍ** y **Banda Raman NO**, podrán darse dos consecuentes distintos. Así pues construimos un conjunto de reglas difusas con tres antecedentes y dos consecuentes.

Como ya hemos visto en el capítulo 3, para cada uno de los consecuentes, el número de reglas teóricamente posibles P_t era:

$$P_t = \prod_m L_m \quad \text{para } m = 1 \dots M;$$

En este caso:

$M = \text{número de antecedentes} = 3$

$L_m = \text{número de conjuntos difusos de entrada para cada uno de los } M \text{ antecedentes}$
 $= L_1 = L_2 = L_3 = 2$

Por tanto:

$$P_t = 2 * 2 * 2 = 2^3 = 8$$

Resultan 8 reglas difusas teóricamente posibles para cada consecuente. El conjunto teórico de reglas que forman la sub-regla base positiva son:

(Regla 1) Si a'_{-1} es NE y a'_0 es NE y a'_1 es NE entonces Banda Raman es SI

(Regla 2) Si a'_{-1} es NE y a'_0 es NE y a'_1 es PO entonces Banda Raman es SI

(Regla 3) Si a'_{-1} es NE y a'_0 es PO y a'_1 es NE entonces Banda Raman es SI

(Regla 4) Si a'_{-1} es NE y a'_0 es PO y a'_1 es PO entonces Banda Raman es SI

(Regla 5) Si a'_{-1} es PO y a'_0 es NE y a'_1 es NE entonces Banda Raman es SI

(Regla 6) Si a'_{-1} es PO y a'_0 es NE y a'_1 es PO entonces Banda Raman es SI

(Regla 7) Si a'_{-1} es PO y a'_0 es PO y a'_1 es NE entonces Banda Raman es SI

(Regla 8) Si a'_{-1} es PO y a'_0 es PO y a'_1 es PO entonces Banda Raman es SI

El conjunto teórico de reglas que forman la sub-regla base negativa, será similar pero con el consecuente opuesto a éstas:

(Regla 1) Si a'_{-1} es PO y a'_0 es PO y a'_1 es PO entonces Banda Raman es NO

(Regla 2) Si a'_{-1} es PO y a'_0 es PO y a'_1 es NE entonces Banda Raman es NO

(Regla 3) Si a'_{-1} es PO y a'_0 es NE y a'_1 es PO entonces Banda Raman es NO

(Regla 4) Si a'_{-1} es PO y a'_0 es NE y a'_1 es NE entonces Banda Raman es NO

(Regla 5) Si a'_{-1} es NE y a'_0 es PO y a'_1 es PO entonces Banda Raman es NO

(Regla 6) Si a'_{-1} es NE y a'_0 es PO y a'_1 es NE entonces Banda Raman es NO

(Regla 7) Si a'_{-1} es NE y a'_0 es NE y a'_1 es PO entonces Banda Raman es NO

(Regla 8) Si a'_{-1} es NE y a'_0 es NE y a'_1 es NE entonces Banda Raman es NO

donde a'_{-1} , a'_0 y a'_1 son los coeficientes parabólicos normalizados de tres segmentos consecutivos

De las 8 reglas teóricas con consecuente positivo, es decir, aquellas que nos llevan a decidir que en un segmento se encuentra la parte central de una banda Raman, en una primera inspección pueden eliminarse las que carecen de sentido, es decir, en este caso aquellas que teniendo mayoría de antecedentes (coeficientes) positivos tienen consecuente positivo. Además en este caso y para que el sistema tenga la máxima fiabilidad, sólo consideraremos que hay Banda Raman en el caso en el que todos los coeficientes sean negativos (el grado de similitud nos lo proporciona la función característica) y en cualquier otro caso consideraremos que no hay banda Raman. Así pues la regla con tres antecedentes negativos será la única que tendrá consecuente positivo y todas las demás reglas formarán parte de la sub-regla con consecuente negativo.

Utilizando la notación matricial, el conjunto de reglas que modelan el sistema es el que se presenta a continuación:

$A = [1 \ 1 \ 1]$; conjunto de reglas con consecuente positivo

$A^* = [0 \ 1 \ 0$ conjunto de reglas con consecuente negativo
1 0 0
1 0 1
0 0 1
1 1 0
0 1 1
0 0 0];

Recordemos que, como ya hemos visto en el capítulo anterior, la matriz A representa a la subregla base con consecuente positivo y la matriz A* a la subregla base con consecuente negativo. Cada columna de la matriz representa una de las variables de entrada, es decir, uno de los antecedentes, y cada fila es una de las reglas. Se llama A_j al conjunto difuso asociado a la variable i en la regla j de la subregla base positiva, y A^*_{ij} al conjunto difuso asociado a la variable i en la regla j de la subregla base negativa. A cada elemento a_{ij} de la matriz A y a^*_{ij} de la matriz A*, se le asigna el valor 0 o 1 según el conjunto difuso al que pertenezca la variable a la que represente:

$$\begin{array}{ll} a_{ij} = 0 & \text{si } A_j = PO \\ a_{ij} = 1 & \text{si } A_j = NE \end{array} \quad \begin{array}{ll} a^*_{ij} = 0 & \text{si } A^*_{ij} = PO \\ a^*_{ij} = 1 & \text{si } A^*_{ij} = NE \end{array}$$

4.5 MECANISMO DE INFERENCIA

Vamos a ver ahora los operadores elegidos para realizar la traducción matemática de las reglas.

· Conectivos lógicos entre antecedentes

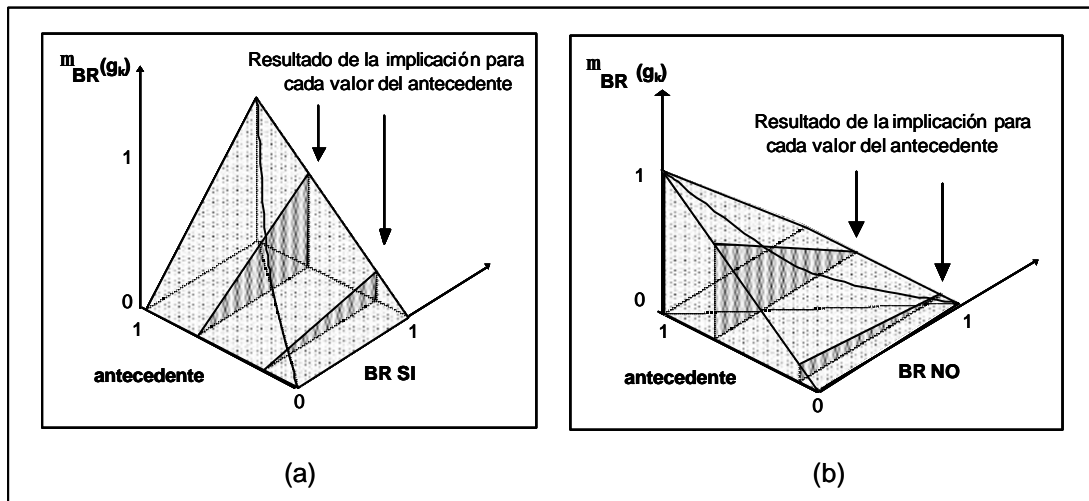
Elegimos para traducir el conectivo lógico Y (and), que une los antecedentes, el operador mínimo por similitud con el criterio seguido en el filtro ya que en este caso no introduce mayor beneficio utilizar el operador mínimo o el producto.

· Implicación. Superficies de implicación

Para realizar la implicación lógica (operador lógico "entonces") se elige el operador producto, de la misma manera que en el filtro y por las mismas razones: es el más utilizado

en las aplicaciones de la lógica difusa a la ingeniería debido a que trata mejor la información (introduce menos distorsión) que el operador mínimo.

Como en el caso del filtro, teniendo en cuenta todos los valores escalares que pueden resultar del antecedente (cualquier valor entre 0 y 1), se puede construir la superficie de implicación de cada regla, formada por la superposición de todas las funciones características posibles que resultarían de realizar la implicación. Esta "superficie de implicación" será común a todas las reglas que tengan el mismo consecuente. En este caso, las superficies de implicación, figuras 4.5.1 (a) y 4.5.1 (b), son muy semejantes a las presentadas en el filtro ya que ambos sistemas difusos utilizan el mismo operador para realizar la implicación y sus conjuntos difusos de salida tienen asociadas funciones características semejantes, triangulares en ambos casos.



Figuras 4.5.1. (a) Superficies de implicación para la subregla positiva y (b) Superficies de implicación para la subregla negativa

· **Agregación**

La unión del resultado de todas las reglas se traduce por el operador máximo ya que ofrece una mayor simplicidad de cálculo.

Como ya se comentó en el capítulo 2, en la traducción matemática de las reglas se hace uso de las propiedades de conmutatividad de los operadores elegidos [54] y, para simplificar el cálculo, se realiza en primer lugar la agregación de las reglas (se halla el máximo de los valores escalares resultantes de los antecedentes, llamando λ_p al valor resultante para la sub-regla base positiva y λ_n al valor resultante para la sub-regla base

negativa) y después se realiza la implicación (escalando los conjuntos difusos de salida por estos valores). Así, para cada una de las sub-reglas base el resultado será:

- Sub-regla base positiva (consecuente positivo):

$$\lambda_p = \max \{ \min \{ \mu_{A_{ij}}(x_j) : j=1, \dots, M \} : i=1, \dots, P_p \}$$

valor por el que quedará escalada la función característica del conjunto difuso de salida *Banda Raman SI* al realizar la implicación

$$\mu'_{SI} = \text{prod} \{ \lambda_p, \mu_{SI} \}$$

- Sub-regla base negativa (consecuente negativo):

$$\lambda_n = \max \{ \min \{ \mu_{A_{ij}}(x_j) : j=1, \dots, M \} : i=1, \dots, P_n \}$$

valor por el que quedará escalada la función característica del conjunto difuso de salida *Banda Raman NO* al realizar la implicación

$$\mu'_{NO} = \text{prod} \{ \lambda_n, \mu_{NO} \}$$

Como resultado final de aplicar el conjunto de reglas, las funciones características de salida propuestas μ_{SI} y μ_{NO} quedan modificadas y convertidas en μ'_{SI} y μ'_{NO} (figura 4.5.2). Como puede observarse estas funciones son muy similares a las resultantes en el sistema de filtrado presentado en el capítulo anterior; esto se debe a que se han propuesto funciones de salida triangulares en ambos sistema por la facilidad de cálculo que ofrecen al realizar la desfusión.

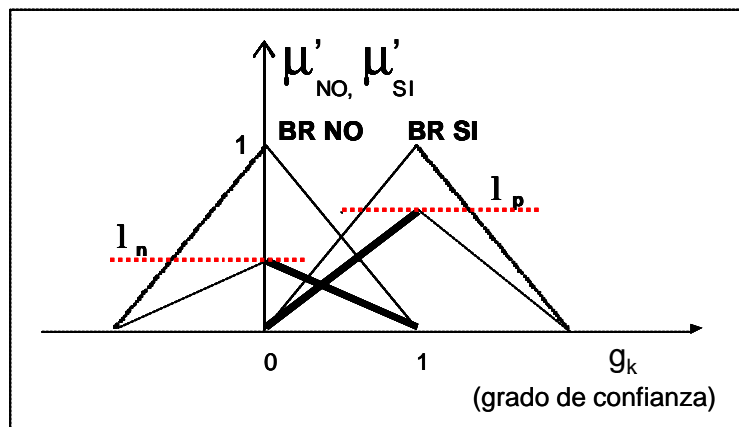


Figura 4.5.2. Funciones características resultantes a la salida.

4.6 DESDIFUSOR

El método matemático elegido para obtener un valor de la variable de salida a partir de la función característica de salida en el bloque desdifusor es el del centroide, al igual que en el filtro, ya que este método es el usado habitualmente en aplicaciones de ingeniería porque proporciona una única solución y utiliza toda la información que se puede obtener del conjunto difuso de salida. Teniendo en cuenta que las funciones características de salida se han elegido también triangulares para poder realizar la misma simplificación, la variable de salida, que en este caso es el grado de confianza con el que existe una Banda Raman en el tramo del espectro en estudio, se calcula como:

$$g_k = (2\lambda_p + \lambda_n) / (3(\lambda_p + \lambda_n))$$

El resultado que nos proporciona el cálculo del centroide es un entero que puede tomar valores en el intervalo (1/3, 2/3) y que indica el grado en el que el sistema ha calculado que en el segmento bajo análisis hay una banda Raman, es decir, nos da un grado de similitud de cada segmento del espectro con una banda Raman.

4.7 CÁLCULO DE LA POSICIÓN DE LAS BANDAS RAMAN

Una vez obtenidos los valores de g_k (grado de confianza) en cada tramo del espectro, se elige un valor umbral para la variable de salida g_u y una vez hecha esta elección sólo se consideran válidas las bandas para las que el sistema haya obtenido un valor de g_k mayor o igual a g_u . En la elección de este valor umbral hay que tener en cuenta que cuanto mayor sea el valor de g_u más grado de confianza le exigimos al sistema, por tanto tendremos más seguridad de que no detectamos bandas falsas pero se pueden perder algunas bandas con coeficiente parabólico bajo, es decir, de baja intensidad y anchura elevada. En cambio si elegimos un valor bajo de g_u tendremos mayor posibilidad de detectar todas las bandas presentes en el espectro pero puede ocurrir que algún coeficiente parabólico bajo producido por ruido sea interpretado por el sistema como proveniente de una banda Raman y aparezca como banda detectada una banda producto del ruido. Entonces, es el usuario quien debe escoger cual es la opción que prefiere y en función de ello elegir el valor del umbral. Una vez elegido g_u , cuando la variable de salida g_k tome un valor mayor o igual a este umbral, se podrá considerar que en ese tramo del espectro se encuentra la posición central de una banda Raman y se procederá a calcularla. Esta posición se calcula como el

punto medio del segmento central de los tres segmentos cuyos coeficientes se están comparando y que conforman ese tramo del espectro. Si se produce la situación de que varios valores consecutivos de g_k resultan mayores que g_u , se considera que las posiciones calculadas corresponden a la misma banda y se realiza el promediado entre ellas.

Las posiciones de las bandas obtenidas, se almacenan de forma matricial, colocando en cada una de las filas de la matriz las bandas detectadas en cada uno de los barridos del espectro correspondientes a segmentos de distintas longitudes. Se construyen dos matrices: una para los segmentos en los que el desplazamiento es de una muestra, y otra para los segmentos en los que el desplazamiento es variable (la parte entera de la longitud del segmento/4). A partir de estas dos matrices utilizaremos los siguientes criterios para obtener las bandas detectadas en el espectro:

- si se detecta una banda mediante un segmento, se debería detectar también mediante el segmento de longitud inmediatamente superior, por tanto una banda debería aparecer al menos en dos filas consecutivas de la matriz de bandas
- si se detecta una banda mediante un segmento de determinada longitud y desplazamiento variable, se debería detectar también con desplazamiento de una muestra y un segmento de la misma longitud, por tanto una banda que aparezca en la matriz de bandas detectadas con desplazamiento variable entre segmentos debería aparecer en la misma fila en la matriz de bandas detectadas con desplazamiento de una muestra entre segmentos
- siempre será más exacto el cálculo de la banda realizado con el segmento de menor longitud y con el desplazamiento menor

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, lo que haremos será:

1. Se toman como correctas las bandas obtenidas con el segmento más pequeño ya que es el más exacto y el desplazamiento coincide en las dos matrices (el desplazamiento es de una muestra en ambos casos) y se almacenan en un vector.
2. Se compara cada fila de la matriz de bandas obtenidas con desplazamiento variable con la misma fila de la otra matriz y almacenamos en el vector las bandas que sean "coincidentes", entendiendo como coincidencia el que estén separadas

menos del valor del desplazamiento variable correspondiente a ese segmento (el máximo desplazamiento que puede sufrir el cálculo del centro de una banda si se hace la detección mediante segmentos desplazados $B/4$ en vez de segmentos desplazados un punto, siendo B la longitud del segmento, es precisamente $B/4$); se almacena el valor de la banda que aparece en la matriz de desplazamiento de una muestra ya que se considera más exacto .

3. Se compara cada fila de la matriz de bandas obtenidas con desplazamiento de una muestra entre los segmentos, con la siguiente fila de la misma matriz y se almacenan las bandas cuya diferencia es menor a $B/4$ siendo B la longitud del segmento menor, para asegurarnos de que la banda se ha obtenido con ambos segmentos a partir de coeficientes parabólicos similares , considerando como valor correcto para la posición de la banda el que aparece en la fila correspondiente al segmento de menor longitud.
4. Por último se considera que las bandas que difieren entre ellas en menos de 4cm^{-1} , corresponden a la misma banda Raman. (Si las bandas Raman más estrechas tienen un ancho de banda mayor a 4 cm^{-1} , las posiciones centrales de dos bandas Raman muy próximas deben diferir en más de 4 cm^{-1}).

4.8 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL LOCALIZADOR MEDIANTE UN ESPECTRO RAMAN SIMULADO

El espectro simulado utilizado para comprobar el funcionamiento del localizador de bandas se ha construido aproximando las bandas Raman mediante funciones lorentzianas. Se ha trabajado sobre un espectro de 1000 puntos que toman valores en un margen entre 0 y 1000 (cm^{-1}) y que contiene seis bandas de diferentes anchuras y alturas; las alturas y las posiciones centrales se han elegido al azar y las anchuras están elegidas en función de los segmentos utilizados:

- una banda situada en 50 cm^{-1} y con un ancho de banda de 4 cm^{-1} , esta banda puede ser detectada por el segmento de 5 puntos;
- otra banda situada en 105 cm^{-1} y con un ancho de banda de 10 cm^{-1} , esta banda puede detectarse con el segmento de 11 puntos y también con el de 5;

- la tercera banda situada en 210 cm^{-1} y con una anchura de 20 cm^{-1} , que podría detectarse mediante el segmento de 23 y el de 11 puntos;
- la siguiente banda situada en 320 cm^{-1} y con una anchura de 40 cm^{-1} , óptima para ser detectada con el segmento de 47 puntos y el de 23;
- la quinta banda situada en 550 cm^{-1} y con una anchura de 90 cm^{-1} , para poder ser detectada por el segmento de 95 y el de 47 puntos;
- y por último una banda situada en 860 cm^{-1} y con un ancho de banda de 180 cm^{-1} , que podría ser detectada por el segmento de 191 y el de 95 puntos.

Además, para simular la posible presencia de fluorescencia, se ha sumado al espectro simulado una ligera línea de base. Este espectro es el que se presenta en la figura 4.9.1.1 (a). Al aplicarle el localizador, éste sitúa las bandas en $50, 105, 210, 320, 550, \text{ y } 860\text{ cm}^{-1}$, lo que confirma que calcula de manera exacta y precisa la posición de todas las bandas.

La siguiente prueba se ha realizado añadiendo un pequeño nivel de ruido mediante una función aleatoria generada por el propio matlab para simular la posible presencia de ruido shot y filtrando el espectro previamente antes de aplicar el localizador (figura 4.10.1.1 (b)). Al aplicar el sistema diseñado las bandas detectadas son $50.00, 105.50, 210.33, 319.50, 550.50 \text{ y } 861.00\text{ cm}^{-1}$. Vemos que la presencia de ruido afecta ligeramente al cálculo de la posición de las bandas, aunque estas variaciones son pequeñas, de 1 cm^{-1} como máximo que es la distancia entre puntos. Con este ejemplo se pone en evidencia que el sistema diseñado detecta correctamente bandas de diferentes anchuras y alturas, y también que la detección es independiente de la línea de base.

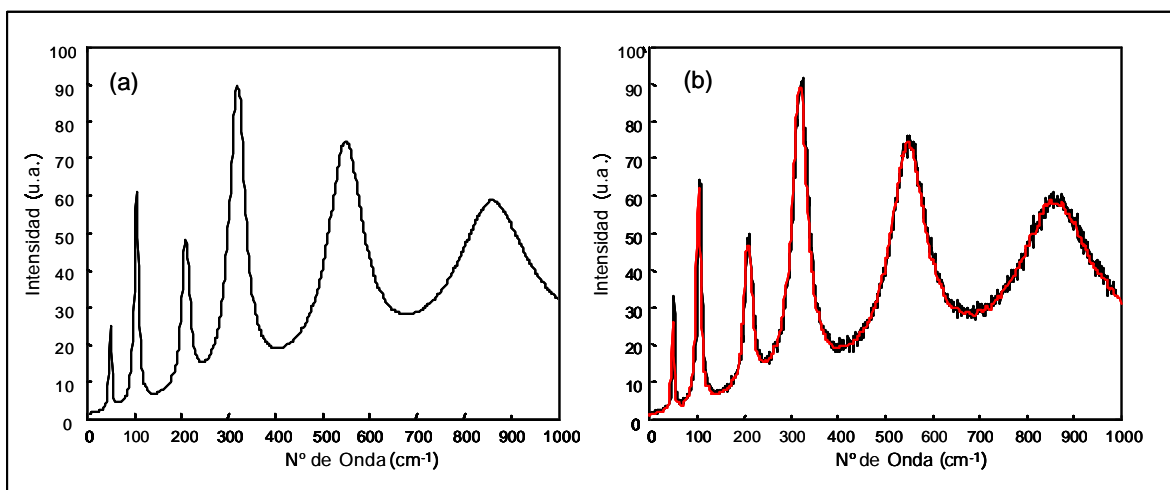


Figura 4.10.1.1. (a) Espectro simulado. (b) Espectro simulado contaminado con ruido (negro) y el mismo espectro filtrado (rojo)

Uno de los parámetros a elegir por el usuario, en función de la aplicación a realizar y los requerimientos del problema a resolver, es el umbral de detección: cuanto mayor sea el valor elegido para el umbral se obtendrá un resultado más restrictivo con mayor peligro de perder alguna pequeña banda pero menor probabilidad de obtener bandas producidas por ruido. Como ya se ha comentado anteriormente, este umbral g_u que es el resultado de realizar la desdifusión mediante el centroide de los conjuntos difusos resultantes a la salida del sistema, puede tomar valores entre $[1/3$ y $2/3]$. Del estudio realizado con diversos espectros simulados y posteriormente con espectros Raman obtenidos en el laboratorio se ha extraído que un valor recomendable para el umbral del grado de confianza es 0.55 ya que al variar el valor de este umbral tenemos que:

- para $g_u = 0.53$ o menor se detectan bandas falsas, correspondientes a picos de ruido y en algún caso al desdoblamiento de alguna banda en dos.
- Para g_u entre 0.54 y 0.56 la localización de bandas se realiza correctamente.
- Para $g_u = 0.57$ se pierde la banda de mayor anchura, es decir, en el caso presentado anteriormente, la situada en 860 cm^{-1} . Esto ocurre porque en general, las bandas estrechas serán detectadas independientemente del valor del umbral ya que los coeficientes parabólicos que se obtienen al realizar las aproximaciones en sus picos son elevados y por tanto proporcionarán mayores valores de g_k (grado de confianza de que exista banda Raman en esa posición) pero a medida que las bandas se ensanchan los coeficientes parabólicos que se obtienen son menores y los valores de g_k que proporcionan también.

A la vista de estos resultados vemos que para realizar una correcta localización de las bandas, con el mayor grado de seguridad posible de detectar todas las bandas correspondientes al pigmento y a la vez minimizar el riesgo de detectar bandas producidas por el ruido, se debería elegir un valor del umbral entre 0.54 y 0.56.

4.9 DISEÑO FINAL DEL LOCALIZADOR DIFUSO

Los parámetros de diseño finalmente elegidos para el localizador de Bandas Raman son:

- **Longitud de los segmentos:** 5, 11, 23, 47, 95 y 191 puntos.
- **Desplazamiento:** - barrido con desplazamiento mínimo (una muestra)

- barrido con desplazamiento máximo (un cuarto de la parte entera de la longitud del segmento)

- **Variables de entrada y salida:**
 - **entrada:** coeficientes de segundo grado de la aproximación parabólica de cada segmento normalizados, a'_k
 - **salida:** grado de confianza de la existencia de banda Raman en cada segmento, g_k
- **Funciones características:**
 - **Número:** - **entrada:** 2 funciones características para la variable de entrada **coeficiente positivo y negativo**
 - **salida:** 2 funciones características para la variable de salida **Banda Raman Si y NO**
 - **Forma:** - **entrada:** función **S**
 - **salida:** función **triangular**
- **Reglas** que contribuyen a la localización de bandas en espectros Raman:
 - Sub-regla consecuente positivo = [1 1 1];
 - Sub-regla consecuente negativo = [0 1 0, 1 0 0, 1 0 1, 0 0 1, 1 1 0, 0 1 1, 0 0 0];
- **Mecanismo de inferencia:** la traducción matemática de las reglas se realiza mediante los siguientes operadores matemáticos:
 - el operador lógico **y** entre antecedentes: se traduce al operador **mín**
 - la implicación lógica que en este caso es **entonces** : se traduce por el operador **prod**
 - la **agregación de las reglas:** se realiza mediante el operador **máx**
- **Desdifusor:** el mecanismo elegido para obtener el grado de confianza final g_k es el del **centroide**.
- **Elección del umbral de detección:** elección del grado de confianza a partir del cual consideramos que existe banda Raman; en este caso se elige $g_u = 0.55$.
- **Cálculo de la posición de la banda Raman:** punto medio del segmento central de los tres segmentos que componen ese tramo del espectro.

El diagrama de bloques del localizador se presenta en la siguiente página (fig. 4.9.1).

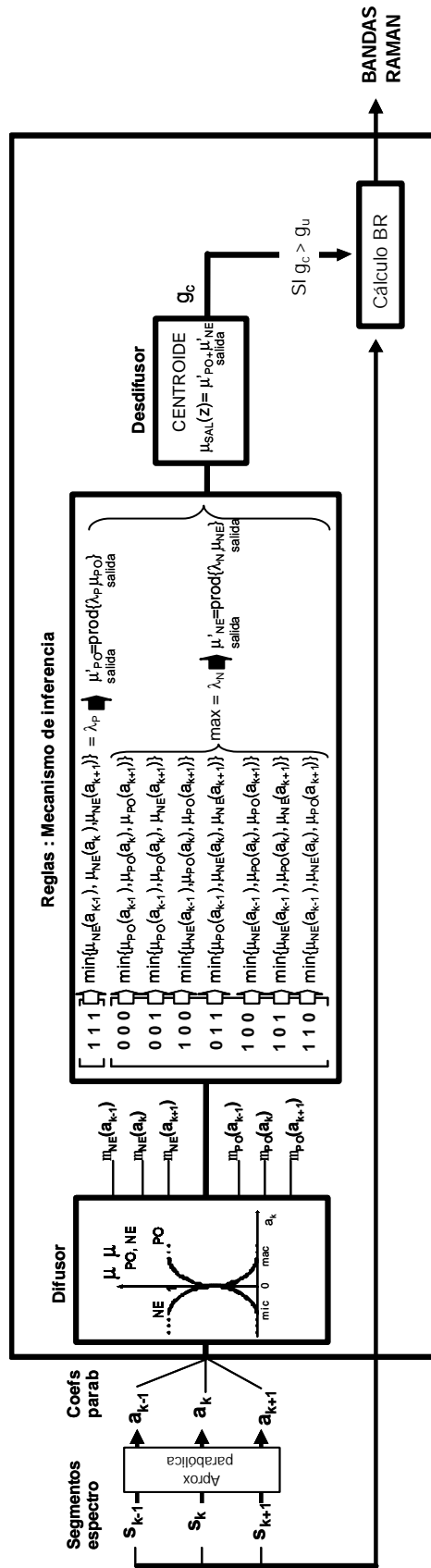


Figura 4.9.1 Diagrama final del localizador de bandas

4.10 RESULTADOS DEL SISTEMA PROPUESTO ESPECTROS RAMAN EXPERIMENTALES

A continuación se muestran los resultados obtenidos al aplicar el detector automático de bandas a algunos espectros obtenidos del estudio de pigmentos en el laboratorio de espectroscopia Raman de la UPC, previamente filtrados. Las bandas Raman características correspondientes a cada pigmento son las tabuladas en la base de datos confeccionada por nuestro grupo, extraída de la medida de una extensa colección de patrones y contrastada con otras ya existentes como la utilizada por el grupo de investigación encabezado por el profesor R.J.H. Clark en el Departamento de Química del University Collage of London [61].

- **Espectro I**

En la figura 4.10.1 se muestra el espectro del pigmento blanco **anatasa** (dióxido de titanio). Según la base de datos las bandas de este pigmento están situadas aproximadamente en: 141 cm^{-1} la banda fundamental, 194 cm^{-1} una banda muy pequeña, y $395, 514, \text{ y } 636\text{ cm}^{-1}$ tres bandas débiles. El detector de bandas difuso sitúa las bandas en: $141.3926, 194.1392, 394.9467, 512.7783 \text{ y } 635.5454\text{ cm}^{-1}$. Comprobamos que, aunque las bandas tienen amplitudes muy dispares, todas las bandas son localizadas correctamente.

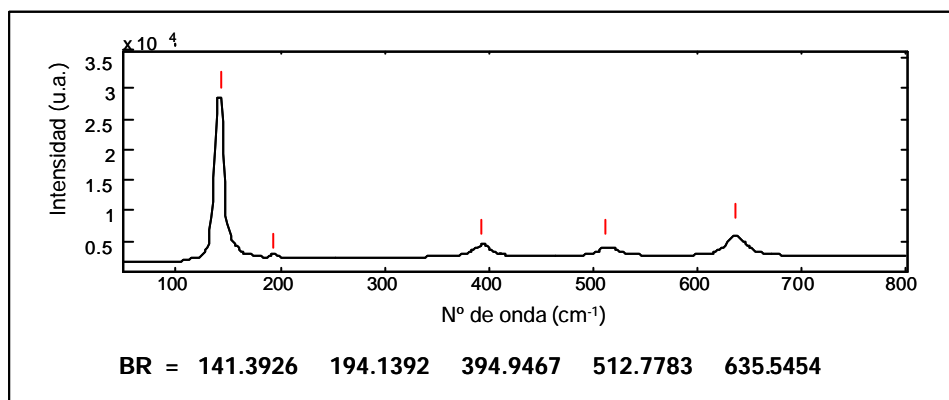


Figura 4.10.1. Espectro de la anatasa y bandas localizadas sobre este espectro

- **Espectro II**

El espectro mostrado en la figura 4.10.2 corresponde al pigmento **amarillo de Plomo estaño tipo I** (estannato de plomo). Este pigmento tiene las bandas tabuladas en: 130, la banda fundamental, 196 y 527 cm^{-1} dos bandas fuertes y 276, 292, 338, 459, 616 cm^{-1} bandas medias y débiles. El localizador de bandas las detecta en 128.9099, 194.4376, 271.6012, 289.9734, 377.5479, 455.0177, 523.0971 y 612.1006 cm^{-1} . Vemos que todas las bandas del pigmento son detectadas, aunque un poco desplazadas debido un ligero error de calibración del equipo de medida; la banda situada en 338 cm^{-1} al ser una banda muy débil y plana, el localizador la sitúa en 377 cm^{-1} ; esto sin embargo, no afectará a la identificación del pigmento que se podrá realizar correctamente a partir de las bandas detectadas.

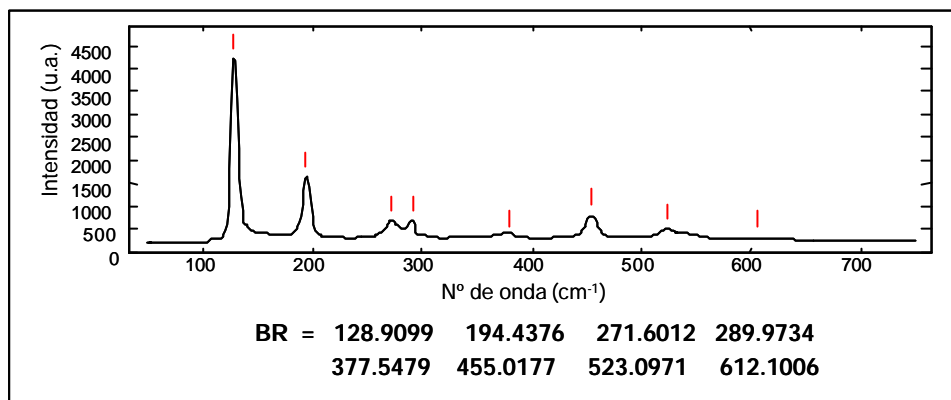


Figura 4.10.2. Espectro del amarillo de plomeo-estaño tipo I y bandas localizadas sobre este espectro

- **Espectro III**

En la figura 4.10.3 aparece el espectro del **minio de plomo** (tetróxido de plomo), cuyas bandas se encuentran en: 121 cm^{-1} (muy fuerte), 150, 223, 313, 391, 479 y 551 cm^{-1} . El detector automático sitúa bandas en: 120.5595, 150.5335, 222.7709, 313.2924, 390.9251, 479.6482 y 550.3868 cm^{-1} ; vemos que se detectan todas las bandas del pigmento.

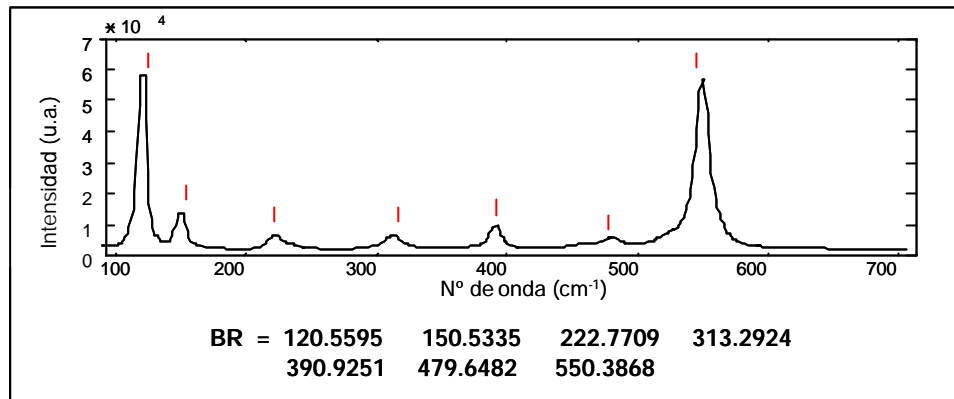


Figura 4.10.3. Espectro del pigmento minio de plomo y bandas localizadas sobre este espectro

- Espectro IV

En la siguiente figura (4.10.4) se muestra un espectro del **litargirio** (PbO), presentado en el capítulo anterior, cuyas bandas características según la base de datos se encuentran en: 87, 141, 285 y 384 cm^{-1} . Además vemos que, tras el filtrado, quedan en el espectro algunos restos de picos cósmicos, los más importantes alrededor de 600 y 800 cm^{-1} , posiciones en las que se encontraban los cósmicos de mayor anchura. El localizador automático sitúa las bandas en: 139.9691, 283.4686, 384.3282, 604.7023, 799.8616 cm^{-1} . Vemos que, además de las bandas características del litargirio se detectan los dos restos de cósmicos en 604,7 y 799.8 cm^{-1} .

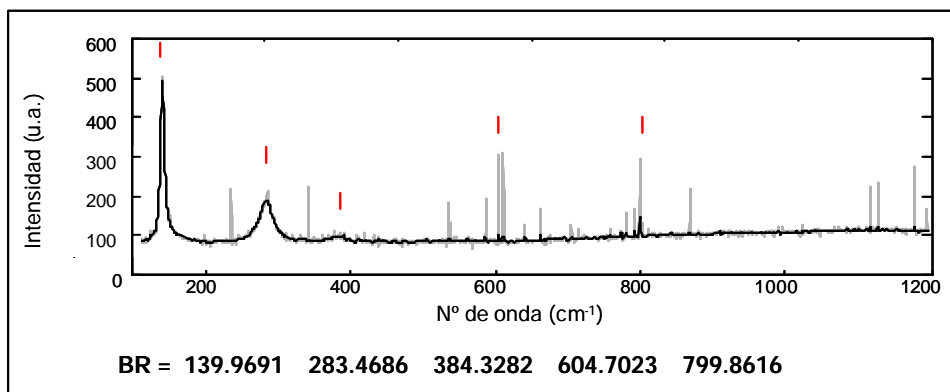


Figura 4.10.4. Espectro del litargirio sin filtrar (gris) y filtrado (negro) y bandas localizadas sobre el último.

- Espectro V

En la figura 4.10.5 vemos el espectro del **minio de hierro** (óxido de hierro rojo), también presentado en el capítulo anterior, cuyas bandas características se encuentran tabuladas en: 220, 286, 402, 491, 601 cm^{-1} . Visualmente puede apreciarse que además de las bandas características del minio el espectro presenta algunas bandas producidas por el ruido. El detector automático de bandas las sitúa en 222.5, 288.1, 347.3, 404.9, 496.4, 608.1 y 746.2 cm^{-1} . Observamos que, a pesar de ser un espectro bastante ruidoso, todas las bandas características son detectadas, con un ligero desplazamiento debido al error de calibración, y que también se detectan unas bandas producidas por ruido situadas en 347.3, y 746.2 cm^{-1} . La presencia de estas bandas que en realidad no corresponden al pigmento, pero que están presentes en el espectro y por eso son detectadas, no impide la identificación del pigmento tal y como veremos en el capítulo siguiente.

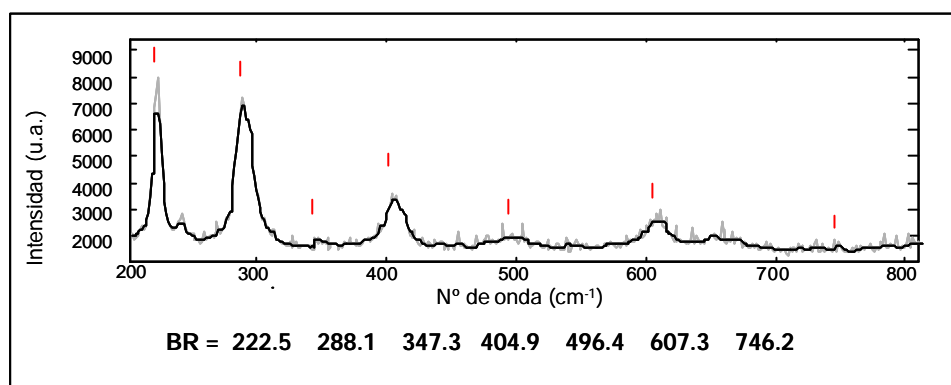


Figura 4.10.5. Espectro del minio de hierro sin filtrar (gris) y filtrado (negro) y bandas localizadas en este último.

- Espectro VI

El espectro que se presenta en la siguiente figura 4.10.6 es el correspondiente al pigmento **blanco de plomo** (carbonato básico de plomo). Aunque según la base de datos las bandas características de este pigmento se encuentran en las posiciones frecuenciales: 104, 409 y 1050 cm^{-1} , el espectro medido presenta las bandas con un ligero desplazamiento respecto a las del patrón debido a un error de calibración del equipo de medida. El detector de bandas las sitúa exactamente en el lugar en el que aparecen en el espectro medido: 108.9, 145.4, 413.9 y 1054.7 cm^{-1} . Podemos observar que, a pesar de la fluorescencia que presenta el espectro, las bandas características del blanco de plomo son detectadas

correctamente; además se detecta una banda en 145.4 cm^{-1} producto probablemente del ruido.

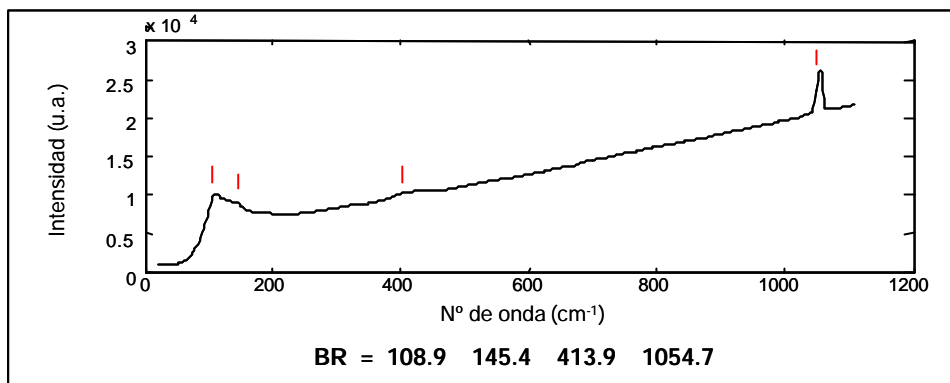


Figura 4.10.6. Espectro correspondiente al blanco de plomo y bandas localizadas sobre este espectro.

• **Espectro VII**

La siguiente figura 4.10.7 corresponde a la zona baja del espectro del **azul de indigo** (tinte de origen vegetal). Sus bandas características en este margen espectral según la base de datos se encuentran en: 255, 275, 545, 595, 755, 1150, 1256, 1310, 1368, 1576, 1596, 1634, y 1698 cm^{-1} (además este tinte tiene bandas en el margen frecuencial de 1200 a 2000 cm^{-1} que no aparecen en esta medida). Sin embargo en el espectro medido algunas de estas bandas han sido enmascaradas por la presencia de la fluorescencia. El espectro presenta también dos bandas, las dos primeras, correspondientes a frecuencias plasmas del láser utilizado. El localizador detecta bandas en: 133.0, 176.5, 248.3, 255.2, 275.0, 543.4, 594.9, y 1575.5 cm^{-1} . Las dos primeras bandas corresponden como ya hemos comentado a frecuencias plasma del láser del equipo; vemos que las bandas del tinte que han logrado sobresalir pese a la presencia de la fluorescencia son localizadas correctamente.

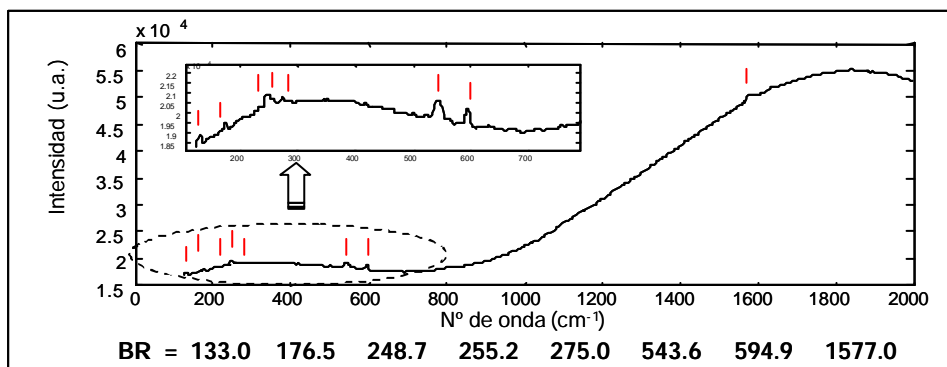


Figura 4.10.7. Espectro del indigo y bandas localizadas sobre este espectro.

- Espectro VIII

El espectro de la figura 4.10.8 corresponde al pigmento **verde de ftalocianina** (ftalocianina de cobre policloro), cuyas bandas se encuentran en las posiciones: 197, 288, 331, 505, 545, 646, 685, 702, 737, 774, 816, 976, 1078, 1210, 1276, 1335, 1383, 1437, 1533 cm^{-1} . El detector de bandas las sitúa en 195.9, 290.2, 330.8, 367.3, 507.5, 527.3, 543.8, 592.6, 642.0, 683.8, 704.6, 739.5, 773.5, 815.3, 977.4, 1080.1, 1209.1, 1277.1, 1334.2, 1385.6, 1441.8, 1532.1 cm^{-1} . Vemos que se trata de un espectro con multitud de bandas, algunas en posiciones muy próximas, y prácticamente todas son detectadas por el localizador.

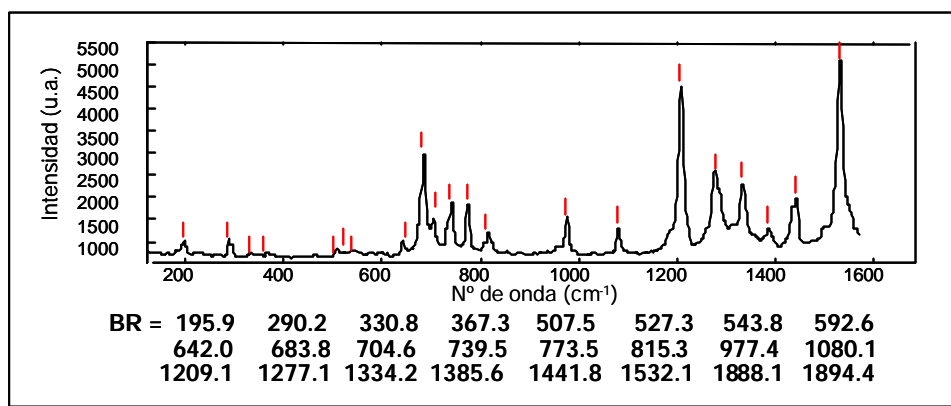


Figura 4.10.8. Espectro del verde de ftalocianina y bandas localizadas sobre este espectro

En vista de los resultados obtenidos podemos afirmar que el localizador de bandas realiza una detección correcta de las bandas presentes en los espectros, tanto si las bandas tienen intensidades muy dispares como si presentan anchos de banda muy diferentes, e incluso hemos comprobado que el localizador es capaz de detectar bandas muy próximas. Un caso especial de proximidad entre bandas son lo que se denominan bandas "shoulder", pequeñas bandas que aparecen asociadas a otra de mayor intensidad y que en algunas ocasiones se podrían interpretar como un ensanchamiento de esta banda por uno de los lados. Ejemplos de esta situación se presentan en los siguientes espectros:

- Espectro IX

En la figura 4.10.9 vemos el espectro del **lapislázuli o azul ultramar natural** (aluminio-silicato de sodio y azufre) con bandas características en 258, 549, 590, 811 y 1096 cm^{-1} . Además visualmente apreciamos el resto de un cósmico bastante ancho en 336, un "shoulder" de la banda principal en 586, un shoulder de la banda de 811 en 860 (aunque es muy difícil situar

el centro de esta banda porque es muy ancha y plana) y por último un shoulder de la banda de 1097 con en 1125 cm^{-1} . El detector sitúa las bandas en: 261.1, 336.5, 549.3, 587.9, 807.5, 814.3 y 1096.4 cm^{-1} . Observamos que el resto de cósmico es detectado como una banda, esto ocurrirá siempre que en el espectro haya un cósmico muy ancho que no sea suficientemente reducido por el bloque de filtrado; además vemos que el shoulder de la banda principal es detectado correctamente ya que aparece bastante diferenciado de la banda a la que va asociado; el shoulder de la banda de 811 cm^{-1} es interpretado por el detector como parte de la misma banda y esto hace que desdoble la banda en dos bandas que sitúa en 807.5 y 814.3 cm^{-1} y el de la banda de 1097 no es detectado. Los shoulders muy poco diferenciados de la banda a la que van asociados suelen ser bandas asimétricas en las que el cálculo de la posición central es complicado.

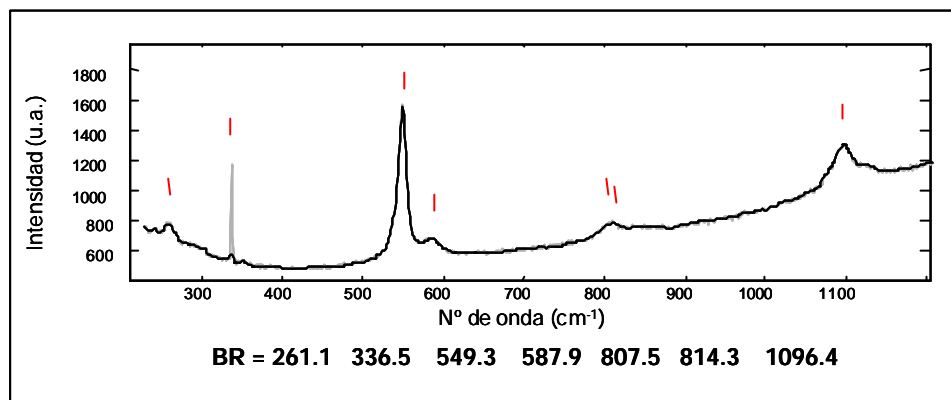


Figura 4.10.9. Espectro de azul ultramar sin filtrar (gris) y filtrado (negro) y bandas localizadas sobre este último.

Sin embargo, aunque algún shoulder no sea detectado, la identificación del pigmento podrá realizarse de forma correcta al ser detectadas las bandas de mayor intensidad a las que van asociados.

- **Espectro X**

En la figura 4.10.10 aparece el espectro, ya presentado en el capítulo anterior, de una **mezcla de amarillo de cromo**, cuyas bandas principales se encuentran en 362 y 846 (fundamental) cm^{-1} y **azul ultramar**, con bandas Raman características en 258, 549, 811 y 1096 cm^{-1} siendo las de mayor intensidad las situadas en 549 (fundamental) y 1096 cm^{-1} . El localizador detecta bandas en 360.4, 547.5, 844.5, 991.3, y 1094.1 cm^{-1} ; las bandas situadas en 360.4 y 844.5 cm^{-1} corresponderían al amarillo de cromo, y las situadas en 547.5 y 1094.1 cm^{-1} al azul ultramar; la banda de 991.3 cm^{-1} aparece claramente en el

espectro y probablemente corresponda a la barita, un pigmento blanco cuya banda fundamental se encuentra precisamente en 991 cm^{-1} .

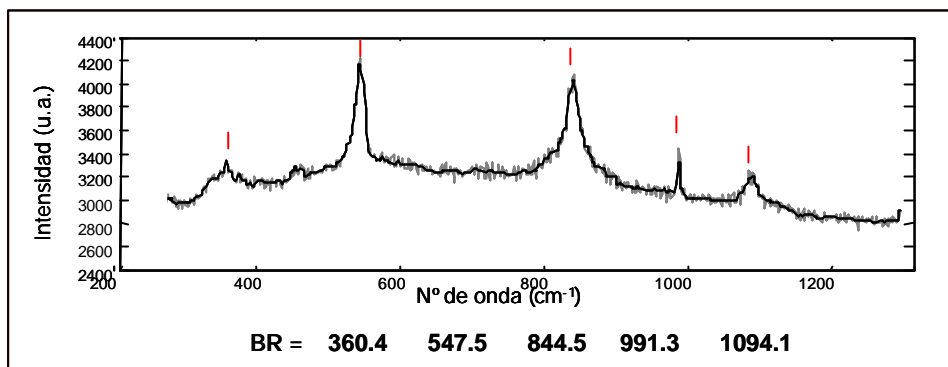


Figura 4.10.10. Espectro correspondiente a una mezcla de amarillo de cromo y azul ultramar sin filtrar (gris) y filtrado (negro) y bandas localizadas sobre el último.

Vemos por tanto que la localización se realiza de forma correcta.