

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

Tesi Doctoral

ESTUDI, ANÀLISI, DISSENY I IMPLEMENTACIÓ DE TÈCNIQUES DE RECONeixEMENT D'ESPECTRES RAMAN. APLICACIÓ A LA IDENTIFICACIÓ DE MATERIALS PICTÒRICS.

Autora: Mireia Castanys Tutzó

Directora: Dra. Maria José Soneira Ferrando

Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions (TSC)
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Telecomunicacions de Barcelona (ETSETB)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Febrer 2009

Agraïments

El més important quan s'assoleixen fites no és només el fet de veure que es poden realitzar, sinó tenir gent amb qui compartir l'arribada al cim, el moment on en un instant tots els esforços, sacrificis i renunciïes de tants anys es transformen en satisfacció, en lluna plena, en sol rogent.

Per els meus estimats pares, sempre al meu costat de manera incondicional... a les meves germanes Tere, Núria i Clara que són les meves millors companyes de viatge... per l'Oriol amb qui he caminat, camino i caminaré malgrat la boira... i per a tots vosaltres, amics, companys i familiars... Tots vosaltres que heu sigut el timó, les veles i l'àncora d'aquest vaixell que vaig decidir agafar fa uns anys, gràcies per la paciència, la comprensió i per està sempre aquí, fins i tot en moments on no us veia.

Quan un treballa en una tesi sovint pensa que està sol davant d'un repte difícil, i aquesta sensació de solitud i de vegades d'incomprensió dificulta el tirar endavant. Aquest sentiment l'he viscut en forces ocasions al llarg d'aquests anys, però de fet era una sensació completament injusta, doncs han sigut moltes les persones que han estat al meu voltant. No m'agradaria deixar-me a ningú....

De la gent del TSC he d'agrair en primer lloc i molt especialment a la "meva directora", la Dra M^a José Soneira, per la confiança que va dipositar en mi. Ella ha permès fer realitat aquest treball i amb ella he après el significat del rigor, l'exigència i la meticulositat.... Gracias por todo M^a José!

Gràcies també a la Rosanna... la meva companya difusa ... han sigut molts cafès, paquets de xiclets, dinars, xerrades, i experiències compartides. Gràcies pel teu suport durant aquests anys, per mostrar-te tal com ets i per escoltar-me tantes vegades.

També he d'agrair al Dr. Sergio Ruiz tot el que m'ha ensenyat en espectroscòpia Raman, perquè és un clar exemple del què és treballar en alguna cosa quan hi creus, amb passió i coneixement.

I would like to express my thanks to Dr. Costas Fotakis because he believed on my work and he gave me the opportunity of going to the IESL where I improved either my professional and my personal skills. Thank you Dr. Demetrios Anglos for incorporating

me to your team, it was one of the best experiences ever, I met a powerfull research team and a great group of poeple.

And of course, I don't forguett my Cretan family, because we shared more than science, we shared life...thanks for being with me during those 5 blue months and for not disappearing after.

També m'agradaria mencionar la meva nova casa, el GRSI de La Salle, perquè heu patit els últims mesos d'aquesta tesi, i perquè veu fer un vot de confiança quan em veu "adoptar" pel qual sempre us estaré agraïda.

En definitiva gràcies a totes aquelles persones que han format part del meu dia a dia durant aquests anys, companys de carrera, equip de l'acadèmia, amics... per tots aquells que tot i no entendre molt bé què feia i perquè, m'heu aguantat i animat.

I per tots els que, quan llegiu aquestes línees, dibuixeu un somriure de complicitat en les vostres cares.

INDEX

CAPÍTOL I: INTRODUCCIÓ 9

I.1 MARC I MOTIVACIÓ 8

I.2 OBJECTIUS 11

I.3 CONTINGUT 12

CAPÍTOL II: MÈTODES ANALÍTICS FOTÒNICS APLICATS A L'ART 15

II.1 INTRODUCCIÓ 14

II.2 MÈTODES: TIPUS DE TÈCNiques 15

II.2.1 Tècniques elementals 16

II.2.2 Tècniques moleculars 17

II.3 ESPECTROSCÒPIA RAMAN 19

II.3.1 Introducció a l'efecte Raman 19

II.3.1.1 Orígens de l'espectroscòpia Raman 19

II.3.1.2 Fonaments de l'efecte Raman 20

II.3.1.3 Els espectres Raman 22

II.3.1.4 Sorolls provocats per l'equip instrumental 23

II.3.1.5 Sorolls provocats per agents externs 24

II.3.1.6 Sorolls causats per la pròpia matèria 24

II.3.2 Avantatges i inconvenients de l'espectroscòpia Raman 26

II.3.3 Instrumentació bàsica d'un laboratori Raman 27

II.3.4 Espectroscòpia Raman: aplicació a la identificació
de pigments pictòrics 29

II.4 RESUM 31

CAPÍTOL III: L'ANÀLISI PER COMPONENTS PRINCIPALS (ACP): APLICACIÓ AL TRACTAMENT D'ESPECTRES RAMAN 33

III.1 PERSPECTIVA GENERAL 33

III.1.1 Orígens de l'ACP 33

III.1.2 Aplicacions 34

III.2 FONAMENTS DE L'ANÀLISI PER COMPONENTS PRINCIPALS 35

III.2.1 Plantejament teòric 35

III.2.2 Fonaments algebraics 37

III.3 L' ACP COM A EINA PER REPRESENTACIONS GRÀFIQUES 41

III.4 L' ACP EN EL TRACTAMENT D'ESPECTRES RAMAN	43
III.4.1 Avantatges i interessos per aplicar l'ACP en dades espectrals	43
III.4.2 Exemple de la reducció d'una llibreria d'espectres Raman aplicant l' ACP	44
III.5 RESUM	46
<u>CAPÍTOL IV: FONAMENTS DE LA LòGICA BORROSA</u>	48
IV.1 INTRODUCCIÓ	48
IV.1.1 Presentació de la lògica borrosa	48
IV.1.2 La lògica borrosa "versus" la lògica clàssica	50
IV.1.3 Principals avantatges de la lògica Fuzzy	51
IV.2 CONCEPTES BÀSICS EN LA LòGICA BORROSA	52
IV.2.1 Conjunts difusos	52
IV.2.2 Funcions característiques	53
IV.2.3 Operacions amb conjunts fuzzy	53
IV.2.4 Exemple	54
IV.3 IMPLEMENTACIÓ DEL RAONAMENT FUZZY	56
IV.3.1 Variables d'entrada i sortida, conjunts <i>fuzzy</i> i les seves funcions característiques associades	57
IV.3.2 Mecanisme d'inferència	57
IV.3.3 Desdifusió	60
IV.4 RESUM	61
<u>CAPÍTOL V: APLICACIÓ DEL SISTEMA D'IDENTIFICACIÓ D'ESPECTRES RAMAN DE PIGMENTS ARTÍSTICS. CASOS EXPERIMENTALS</u>	62
V.1 PLANTEJAMENT GENERAL I REQUISITS DE PRE-PROCESSAT	63
V.1.1 Metodologia de la identificació i/o reconeixement	63
V.1.2 Requeriments de pre-processat dels espectres Raman	64
V.2 MESURES DE SIMILITUD. QUANTIFICACIÓ DE LA SEMBLANÇA ENTRE ESPECTRES	68
V.2.1 Distància euclidiana com a mesura de similitud entre espectres Raman	69
V.2.1.1 Distància entre patrons en l'espai de k dimensions definit pels Components Principals	70
V.2.1.2 Distància entre desconegut i patrons en l'espai	

de k dimensions definit pels Components Principals	71
V.2.2 Correlació com a mesura de similitud entre espectres Raman	75
V.2.2.1 Correlació entre patrons en l'espai definit pels k Components Principals	79
V.2.2.2 Correlació entre desconegut i patrons en l'espai de k dimensions definit pels Components Principals	79
V.2.3 Complementarietat dels índexs de similitud	80
V.2.4 Candidats	81
V.3 DISSENY I IMPLEMENTACIÓ DEL SISTEMA D'IDENTIFICACIÓ D'ESPECTRES RAMAN	84
V.3.1 Entrades del sistema	85
V.3.2 Sortida del sistema	87
V.3.3 Mecanisme d'inferència	88
V.4 ESTUDI TEÒRIC DEL SISTEMA D'IDENTIFICACIÓ	92
V.4.1 Llibreria espectral de referència	93
V.4.2 Exemples d'identificació	97
V.4.2.1 Espectre desconegut igual a un patró de la llibreria	97
V.4.2.2 Espectre desconegut diferent a qualsevol patró de la llibreria	97
V.4.2.3 Espectre desconegut amb bandes secundàries emmascarades	99
V.4.2.4 Espectre desconegut amb bandes Raman comunes a dos patrons de la llibreria (simulació de l'espectre Raman d'una barreja de pigments)	111
V.5 APLICACIÓ DEL SISTEMA D'IDENTIFICACIÓ A L'ANÀLISI DE BARREGES	113
V.5.1 Plantejament de la problemàtica i proposta per la seva solució	113
V.5.1.1 Plantejament de la problemàtica	113
V.5.1.2 Sistema proposat per la identificació de barreges de pigments	114
V.5.2 Exemple d'aplicació	120
V.6 RESUM	122

CAPÍTOL VI: APLICACIÓ DEL SISTEMA D'IDENTIFICACIÓ D'ESPECTRES RAMAN DE PIGMENTS ARTÍSTICS. CASOS EXPERIMENTALS 123

VI.1 DEFINICIÓ DE LA LLIBRERIA ESPECTRAL DE REFERÈNCIA	123
VI.2 RECONeixEMENT DE PIGMENTS CORRESPONENTS A UNA PALETA BàSICA	124
VI.2.1 Descripció de la llibreria espectral de referència	125
VI.2.1.1 Espectres Raman patrons definits en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats	127
VI.2.1.2 ACP dels patrons	129
VI.2.2 Exemples experimentals	131
VI.3 RECONeixEMENT DE LA PIGMENTACIÓ D'UNA OBRA CONCRETA	143
VI.3.1 Selecció de la llibreria espectral de referència	143
VI.3.1.1 Espectres Patrons definits en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats	143
VI.3.1.2 Aplicació de l'algorisme del ACP sobre la llibreria espectral de referència	147
VI.3.2 Exemples experimentals	149
VI.3.2.1 Vista de Barcelona: Oli sobre taula firmat per J.Mir	149
VI.3.2.2 Escena costumista: Oli sobre tela adjudicat a A.Mas i Fontdevila	154
VI.4 RECONeixEMENT D'ESPECTRES RAMAN AMB MOLTES BANDES: APLICACIÓ A LA IDENTIFICACIÓ DE PIGMENTS GROCS DEL GRUP "AZO"	163
VI.4.1 Descripció de la llibreria espectral de referència	164
VI.4.1.1 Espectres Patrons definits en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats	164
VI.4.1.2 Aplicació del algorisme del ACP sobre la llibreria espectral de referència	168
VI.4.2 Aplicació del sistema d'identificació. Exemples experimentals	169
VI.5 RESUM	177

CAPÍTOL VII: CONCLUSIONS 178

BIBLIOGRAFIA I REFERÈNCIES 186

ANNEXES 186

CAPÍTOL I:

INTRODUCCIÓ

1.1 MARC I MOTIVACIÓ

Aquesta tesi s'emmarca dins del treball d'investigació realitzat en el grup de comunicacions òptiques del departament de Teoria del Senyal i Comunicacions (TSC) de la UPC. En concret, es tracta d'un treball desenvolupat en el grup d'espectroscòpia Raman d'aquest departament, que té com a línia principal d'investigació l'aplicació de l'espectroscòpia Raman a l'anàlisi i l'estudi d'obres d'art. L'experiència d'aquest equip d'investigació en aquesta matèria és notòria des de fa més de 15 anys, tant en el àmbit experimental com en l'entorn del processat del senyal.

Al 1993 un grup d'investigadors de la UPC va començar a treballar en espectroscòpia Raman, analitzant els seus avantatges, inconvenients i possibilitats aplicant aquesta tècnica al món de l'art. Durant tots aquests anys els membres d'aquest grup de recerca han publicat els seus estudis en revistes nacionals i internacionals, han participat en els congressos més prestigiosos especialitzats en la caracterització, anàlisi i tractament del patrimoni cultural i han desenvolupat diferents metodologies per tal d'optimitzar i millorar l'estudi i l'anàlisi integral d'obres pictòriques. Al llarg d'aquests anys, donada la component innovadora de la seva línia de recerca, el grup en espectroscòpia Raman de la UPC ha rebut diferents ajudes en forma de beques i subvencions de l'estat atorgades per la CICYT (TIC 97-0943, TIC 00-1045, TIC-02-03040). En el meu cas, vaig col·laborar en tant que becària en el projecte "*Investigación del láser semiconductor en espectroscopía Raman por fibra óptica*" (CICYT TIC-02-03040).

L'espectroscòpia Raman és una tècnica fotònica d'alta resolució que pot proporcionar en pocs segons un senyal (espectre) específic de l'estructura i la conformació molecular del material que s'analiza. Aquest espectre s'obté representant la radiació dispersada inelàsticament per la matèria quan en aquesta se li fa incidir un feix de llum monocromàtic. L'espectre Raman^{1,2,3,4,5} és únic per cada material i es pot obtenir de qualsevol compost químic. Aquesta representació permet visualitzar unes bandes espectrals, bandes Raman, centrades a les freqüències Raman

característiques del material. Així un espectre Raman pot ser interpretat com l'empremta digital de cada material, on la informació està principalment en la posició de cada una de les seves bandes espectrals que permeten identificar de manera inequívoca el material analitzat.

En l'actualitat l'espectroscòpia Raman és una tècnica analítica molt utilitzada en diversos camps on es fa necessari l'anàlisi i/o la identificació de materials. La seva flexibilitat i versatilitat permeten que s'adapti perfectament a les necessitats de l'anàlisi de materials tan diversos como teixits tèxtils (saber-ne la composició), biològics⁶ (cèl·lules sanes *versus* cèl·lules amb anomalies), fàrmacs (drogues, productes farmacèutics o cremes), aliments, o matèries primes com la fusta (estudis sobre la seva procedència). Entre totes aquestes aplicacions destaca la introducció de l'espectroscòpia Raman en les belles arts. Efectivament són molts els grups d'investigació que treballen amb aquesta tècnica d'anàlisi en aplicacions relacionades amb l'art. Entre ells destaquen l'equip de la *University College London* liderat pel Dr. Robin J.H. Clark, o la tasca realitzada per la Dra. C. Coupry en el *CNRS* de Thiais (França). Aquests dos Doctors van ser pioners en el estudi de pigments artístics mitjançant espectroscòpia Raman. Per una altra banda el Dr. P. Vandenabeele de la *Universitat de Ghent* (Bèlgica) va ser un dels primers investigadors en plantejar la identificació d'espectres Raman de manera automàtica. En el *Institute of Electronic Structure & Laser, IESL*, de Creta, Grècia, el Dr. C. Fotakis i el Dr. D. Anglos duen a terme treballs de caracterització, conservació i catalogació de diferents tipus de peces artístiques aplicant tant l'espectroscòpia Raman com l'espectroscòpia LIBS. A nivell nacional també existeixen grups d'investigació que treballen en aquest marc, entre ells cal destacar el grup dirigit per la Dra. I.Ruisánchez de la *Universitat Rovira i Virgili de Tarragona* i el grup del Dr.J.M. Madariaga de la *Universitat del País Basc*.

El tema d'aquesta tesi arranca del treball realitzat en el meu projecte final de carrera on vaig desenvolupar un sistema basat en lògica difusa per la identificació de pigments artístics mitjançant els seus espectres Raman.

Habitualment la identificació d'un material en espectroscòpia Raman és duta a terme pel propi analista mitjançant la comparació del seu espectre Raman amb una sèrie d'espectres Raman patrons. Aquesta metodologia tot i ser senzilla i intuïtiva, pot arribar a ser un procés llarg, i dur implícit un raonament subjectiu, lligat a l'experiència de l'analista. A més a més, pot resultar una tasca laboriosa on és necessari un observador experimentat que segons la seva experiència i coneixement realitzi las

tasques de comparació i identificació. En aquest procés s'introdueix inevitablement una component considerable de subjectivitat lligada a l'experiència del investigador. A més a més sol ser un treball que requereix un elevat consum de temps.

L'analista quan compara els espectres Raman pot comprovar si les bandes Raman dels dos espectres coincideixen en la seva posició o bé, valorar la semblança global dels espectres en qüestió, tenint en compte aleshores tota la informació continguda en els espectres. La primera opció implica localitzar prèviament a la comparació totes les bandes Raman dels espectres. Aquest requisit pot arribar a ser complicat quantes més bandes tinguin els espectres, això és per exemple el cas dels pigments orgànics. En aquests casos és on resulta més apropiada la segona opció, és a dir, comparar els espectres en global, estimant la seva similitud en cada un dels punts i valorant cada una de les seves característiques per resoldre la identificació. Des d'aquest punt de vista es considera que tot l'espectre Raman conté informació i que el conjunt de totes les seves característiques és el que el fan únic.

Per tot això, la principal motivació en dissenyar un sistema de reconeixement d'espectres Raman de materials pictòrics és automatitzar el procés d'identificació independitzant-lo de la subjectivitat lligada al judici i a l'experiència de l'analista. És a dir minimitzant la intervenció de l'analista al llarg de tot el procés. Per una altra banda es persegueix ser capaços de descriure els pigments de la paleta emprada en una obra d'art i així agilitzar les tasques pel manteniment, la conservació i l'estudi de la obra.

L'any 2007 vaig aconseguir una beca europea, Marie Curie, per col·laborar durant uns mesos amb l'equip del Dr. D. Anglos de l'institut tecnològic *IESL* de Creta, Grècia. Aquesta estància em va permetre estar en contacte amb altres tècniques fotòniques aplicades a l'estudi d'obres d'art. L'equip liderat pel Dr. D. Anglos i supervisat pel Dr. C. Fotakis, treballa en l'anàlisi de peces artístiques utilitzant la tècnica LIBS tant pel reconeixement de materials com per aplicar processos de neteja i restauració. Durant els 5 mesos que vaig treballar amb ells vaig poder aplicar part dels meus coneixements en mètodes multivariants per identificar i classificar ceràmiques provinents de jaciments arqueològic i peces d'aliatges de coure. Tant per la tècnica emprada com per l'aplicació que es centre també en el context del manteniment i estudi del patrimoni cultural, s'ha considerat oportú afegir en aquesta un dels articles que va sorgir d'aquesta estància (Annex D).

I.2 OBJECTIUS

En base a tot lo exposat, l'objectiu general d'aquesta tesi és aportar una eina que permeti la identificació automàtica de pigments artístics a partir dels seus espectres Raman per tal de poder aconseguir de manera ràpida, senzilla i sistemàtica l'anàlisi comprensiu d'una obra pictòrica. Una de les finalitats de la metodologia plantejada és permetre que una persona no experta en el reconeixement d'espectres Raman de materials pictòrics pugui obtenir la informació de a quin pigment correspon l'espectre analitzat. Per una altra banda, també es pretén optimitzar la feina d'un expert en el sentit de facilitar la seva tasca i objectivar la identificació del seu criteri. En resum, la intenció d'aquesta tesi és dissenyar i implementar un sistema automàtic de reconeixement d'espectres Raman que faciliti i optimitzi les tasques d'identificació en un entorn artístic. Per tal d'acomplir aquests propòsits es planteja una estratègia nova de processat de senyal basada en l'Anàlisi per Components Principals (ACP) i la lògica *fuzzy*. Per això, s'han marcat els següents objectius:

- Reconèixer els espectres Raman dels pigments analitzats a partir de l'anàlisi de tot l'espectre, és a dir tenint en consideració no només la posició de les seves bandes espectrals, sinó totes les seves característiques com ara el número de bandes, els amplitudes de banda i les intensitats relatives. Plantejar el procediment de reconeixement sota aquest punt de vista és una aportació innovadora que presenta aquesta tesi, i persegueix el reconeixement de qualsevol tipus de pigment artístic, tant sigui orgànic com inorgànic, antic o modern. L'avantatge més evident quan es considera tot l'espectre Raman és que no cal conèixer a priori les freqüències Raman dels materials, simplement amb les mesures dels espectres es pot dur a terme la identificació.
- Processar les dades espectrals (espectres Raman) amb tècniques de reducció dimensional sense perdre la informació que les caracteritza amb la finalitat de no augmentar la carga computacional i el consum de temps del sistema d'identificació.
- Quantificar la similitud i/o dissemblança entre espectres Raman aplicant mètriques apropiades de manera que s'obtinguin graus de semblança objectius entre els espectres que es comparen.

- Identificar automàticament els materials pictòrics analitzats a partir del processat global dels espectres Raman aplicant tècniques de lògica *fuzzy*.

En definitiva, es pretén automatitzar tot el procés des de que s'obté un espectre Raman fins que s'identifica el material pictòric al que correspon utilitzant tècniques de processat de senyal i lògica difusa. Cal destacar que s'ha tingut en compte que la metodologia plantejada sigui prou general com perquè el sistema resultant permeti identificar espectres Raman de qualsevol material independentment a l'entorn de treball.

I.3 CONTINGUT

Aquesta tesi s'estructura en forma de sis capítols que engloben per una banda una part teòrica on es presenten les principals eines emprades en el disseny del sistema, i per l'altra la part del desenvolupament del sistema on es presenta pròpiament el seu disseny i alguns dels resultats més representatius obtinguts en l'anàlisi de pigments artístics mesurats en el laboratori Raman de la UPC.

En concret, el Capítol II presenta els conceptes bàsics que s'amaguen darrera de les principals tècniques fotogràfiques en el anàlisi del patrimoni cultural, insistint en el cas de l'espectroscòpia Raman que és l'eina analítica amb la qual s'ha treballat en aquesta tesi.

Seguidament es dedica el Capítol III a l'Anàlisi per Components Principals (ACP). En aquest capítol s'introdueix la disciplina de la quimiometria i les característiques de l'ACP, un dels algorismes més populars dins d'aquesta família. L'ACP és el mètode d'anàlisi multivariant utilitzat en aquesta tesi per tal de reduir la dimensió dels espectres Raman de manera que es poden expressar com a vectors de k punts, on k és un valor molt més petit que el número original de punts (N), sense que això impliqui una pèrdua d'informació.

La lògica *fuzzy* és una altra dels fonaments teòrics sota el qual s'ha construït aquesta tesi. En concret, el raonament *fuzzy* permet interpretar els valors obtinguts amb les eines matemàtiques escollides per quantificar la similitud entre els espectres Raman. Per la importància que té aquesta lògica en el disseny del sistema, es dedica tot un capítol, el Capítol IV, per explicar els conceptes més importants del raonament *fuzzy*.

A continuació, i un cop s'han definit tots els conceptes teòrics, en el Capítol V s'especifica el disseny del sistema d'identificació d'espectres Raman. És en aquest capítol on s'estableixen les bases del disseny implementat i on es recull l'estudi previ del sistema desenvolupat en un entorn de simulacions.

En el Capítol VI es mostren exemples d'anàlisi de pigments artístics a partir dels seus espectres Raman. Amb aquests casos pràctics es confirmen les hipòtesis establertes amb les simulacions, així com es demostra el funcionament de la metodologia plantejada.

En el Capítol de Conclusions s'exposen els resultats més rellevants extrets en el desenvolupament d'aquest treball de tesi i les possibles línies d'investigació futures. També, com a punt final es ressalten els punts forts del sistema d'identificació i, a partir del reconeixement dels seus punts febles, es plantegen futures modificacions del sistema. Finalment, es presenten les referències a les que s'ha fet al·lusió al llarg de la memòria, així com 4 annexes que s'han considerat necessaris.

CAPÍTOL II:

MÈTODES ANALÍTICS FOTÒNICS

APLICATS A L'ART

II.1 INTRODUCCIÓ

A primera vista, la ciència i l'art poden semblar dues disciplines que poc tenen en comú si es té en compte que la primera és la doctrina de l'exacta i de l'objectivitat, del que seria la part més racional de l'home, i que la segona engloba tot allò més emocional, subjectiu i intuïtiu de l'esser humà. Ara bé aquesta diferència no prohibeix la seva compatibilitat i/o col·laboració. En efecte, la ciència pot ser molt útil a l'art oferint estudis, dades i anàlisis descriptius capaços d'aportar informació objectiva sobre el conjunt artístic analitzat. L'aplicació de diferents tècniques analítiques pot permetre descobrir, per exemple, aspectes d'una obra impossibles de determinar només amb estudis historicoartístics, o bé ratificar i/o negar hipòtesi inicialment plantejades per membres del món de les bells arts. En resum, sempre resulta enriquidor poder aplicar la ciència a l'estudi del patrimoni cultural ja que en pot sorgir una ampla i completa descripció.

Entenem com a patrimoni cultural, tot allò que forma part de la història de la civilització i que conté un valor artístic. Així, dins del patrimoni cultural de la humanitat podem trobar peces tan diverses com serien eines bèl·liques construïdes durant la prehistòria, gerres de l'imperi romà o pintures modernistes. El ventall d'objectes és doncs molt ampli, i cada un pot informar sobre aspectes diferents de la civilització i/o època a la que pertany. L'estudi del patrimoni cultural aporta dades que permeten als especialistes entendre i descriure l'evolució de la humanitat al llarg del temps, tant des del punt de vista social, com industrial, econòmic i/o religiós. Entendre l'evolució de les percepcions artístiques permet fer-se una idea del procés intel·lectual que ha seguit l'home al llarg de la història. Per exemple, conèixer les eines i materials emprats al dia a dia en una època concreta informen sobre la situació econòmica, l'estat evolutiu i/o de modernització, l'existència o no d'intercanvis comercials i l'emplaçament geogràfic d'una civilització. La detecció d'acer en peces trobades en excavacions arqueològiques permet situar la civilització en qüestió en una franja històrica posterior

a l'edat d'acer, la troballa d'un pigment d'origen italià en un quadre francès indica la possibilitat de comunicació, i/o moviments d'importació/exportació entre els dos països en aquella època. Existeixen diferents disciplines que s'ocupen d'aquest propòsit com són les belles arts o l'arqueologia.

La diversificació d'objectes que recull el patrimoni cultural posa de manifest la necessitat d'utilitzar metodologies diferents en cada un dels casos, tenint en compte tant la naturalesa de l'objecte com l'objectiu de l'estudi. No es treballa de la mateixa manera quan s'analitza o restaura una gerra de ceràmica que amb un quadre de Rimbaud. De totes maneres, tot i les característiques específiques de cada un dels objectes del patrimoni cultural, existeixen una sèrie de característiques mínimes que qualsevol tècnica analítica emprada en aquest àmbit ha de complir. Principalment, qualsevol d'elles ha de mantenir el més intacte possible la peça, assegurant al màxim la seva integritat. Encara que l'estudi d'una peça artística pot aportar informació molt valuosa, això no ha d'anar en detriment de l'objecte. En el mateix sentit, es valoren totes aquelles tècniques que no requereixen d'una preparació que malbarati la peça, tenint en més alta consideració aquelles que es puguin aplicar *in-situ* i per tant no sigui necessària l'extracció d'una mostra. Per una altra banda també resulten molt atractives aquelles tècniques on la instrumentació no suposa una inversió econòmica massa elevada i que sigui fàcilment manejable, estable i fins i tot portàtil per tal de disposar de laboratoris movibles. Per últim cal remarcar que també es té en compte la qualitat de les dades obtingudes des del punt de vista de lo fàcil que siguin d'interpretar i de la seva manca d'ambigüitat.

La fotònica reuneix una gran varietat de tècniques analítiques capaces de caracteritzar materials, però entre totes elles només unes quantes compleixen els requisits necessaris per aplicar-les a l'estudi del patrimoni cultural. Aquestes últimes es poden aplicar tant per obtenir informació de la peça analitzada⁷ (datació, autenticació, deteriorament...) com per les tasques de restauració i recuperació de les obres⁸ (neteja, reconstrucció...).

II.2 MÈTODES: TIPUS DE TÈCNIQUES

Les diferents tècniques analítiques aplicades a l'estudi d'obres d'art es poden classificar segons si són tècniques elementals o moleculars^{9,10}, dos classes amb les seves pròpies característiques. En la majoria de casos els requeriments de l'estudi o la

naturalesa de la mostra determinen quin tipus de tècnica resulta més apropiada. Cal destacar que totes elles poden ser metodologies complementaries.

II.2.1 Tècniques elementals

Les tècniques elementals faciliten “l’empremta elemental” de l’objecte analitzat oferint un llistat d’elements químics que formen part de la composició química del material. És a dir, les tècniques elementals intenten respondre a la pregunta “de què està fet l’objecte”. La qualitat o fiabilitat d’aquest anàlisi depèn del número d’elements que s’arriben a detectar. És a dir, per una banda com més elements es reconeguin més acurada serà la caracterització, però per una altra banda, no només importa *quants* sinó *quins* són els elements detectats ja que alguns són més determinants que d’altres (més rars o bé que permeten diferenciar materials dins d’un mateix tipus). Els principals aspectes a valorar quan es treballa amb tècniques elementals són els següents:

- El número d’elements

De forma general es considera que com més elevat sigui el número d’elements detectats, més acurat serà el perfil establert de la mostra. Poden existir certes limitacions inherents tant a la pròpia tècnica com al material analitzat que facin que no sempre es puguin detectar tots els elements que componen el material estudiat. Tot i així, en aquests casos, pot ser que els elements detectats siguin prou definitius i aportin informació suficient.

- Tipus d’elements

En aquest cas la naturalesa del material juga un rol molt important, doncs no sempre el material es comporta de manera “adequada”. És a dir, no sempre es detecten els elements més significatius, o els que permeten distingir la peça analitzada. Cal destacar que sovint l’objectiu principal d’aplicar tècniques elementals és quantificar elements molt concrets, sense haver de prendre atenció en els altres.

- Efectes d’emmagatzematge

Sobretot en el cas de les peces antigues, s’ha de tenir en compte que tant el pas del temps com les condicions mediambientals en les que s’ha conservat la peça poden haver alterat la composició química del material, i per tant, l’empremta elemental que s’obté pot ser diferent a la que equivaldria a la composició original de la mostra. Aquest és un fet inevitable amb el que s’ha de comptar quan es du a terme qualsevol tipus d’anàlisi elemental o molecular, químic o físic, sobre un material antic. En aquest

cas, la informació que s'obté pot facilitar conèixer l'estat de deteriorament de l'objecte o bé les condicions externes a les que ha estat sotmès al llarg del temps.

Les tècniques elementals més emprades en el context de l'art són SEM¹¹ (*Scanning Electron Microscope*), EDX (*Emission of X-rays*) i LIBS^{12,13} (*Laser Breakdown Spectroscopy*). En el Annex A es resumeixen les característiques i la teoria bàsica de l'espectroscòpia LIBS, tècnica elemental en la qual s'han aplicat algun dels mètodes presentats en aquesta tesi per la classificació d'objectes metàl·lics i de ceràmiques (Annex D).

II.2.2 Tècniques moleculars

Es defineix com a molècula la unitat més petita d'un compost, un agregat d'àtoms enllaçats entre ells químicament¹⁸. Existeix una gran varietat de molècules en la natura, des de senzilles com la de l'oxigen (O₂) que només conté dos àtoms, fins a les de proteïnes com l'hemoglobina que en poden arribar a tenir més de cent. Les tècniques analítiques moleculars identifiquen les molècules, i algunes són també capaces de detectar les estructures (tècniques estructurals). En concret, aquestes tècniques proporcionen informació sobre la forma geomètrica de la molècula i de la disposició dels àtoms i/o dels ions dins d'una estructura ordenada. El resultat és que permeten distingir diferents tipus de cristallitzacions o de compostos polimorf¹⁴ (mateixa fórmula química, però diferent estructura molecular).

Pel que fa a les tècniques moleculars, la més aplicada darrerament en l'anàlisi del patrimoni cultural és l'espectroscòpia Raman^{15,16,17}. L'espectroscòpia Raman proporciona empremtes per compostos específics, oferint informació tant molecular com estructural de la matèria analitzada. Així, amb Raman és possible distingir el pigment vermell Realgar del groc Pararealgar, dos pigments que comparteixen fórmula química (As₄S₄) però tenen diferent estructura molecular, veure figura II.1. Donat que en aquesta tesi es planteja un sistema d'identificació automàtic de pigments mitjançant els seus espectres Raman, en el apartat següent es descriuen les principals característiques d'aquesta eina fotònica.

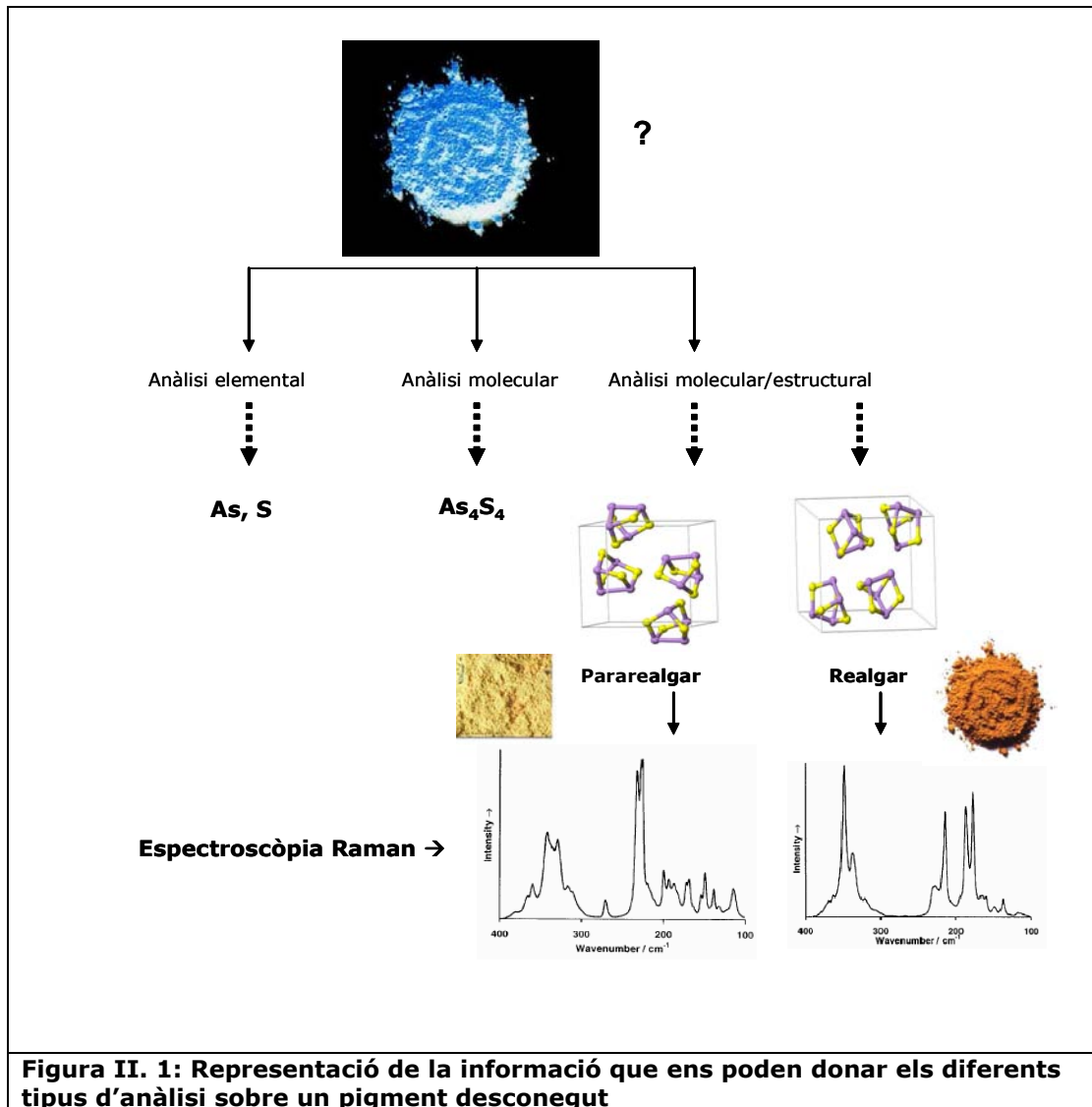
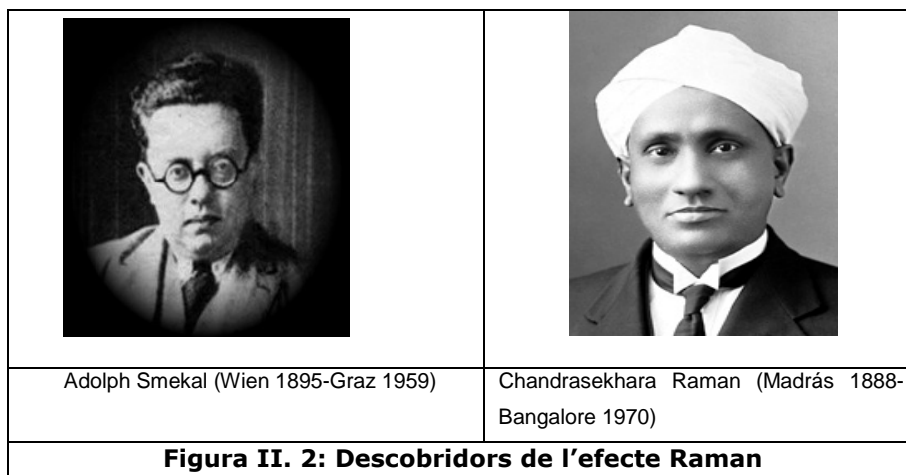


Figura II. 1: Representació de la informació que ens poden donar els diferents tipus d'anàlisi sobre un pigment desconegut

II.3 ESPECTROSCÒPIA RAMAN

II.3.1 Introducció a l'efecte Raman

II.3.1.1 Orígens de l'espectroscòpia Raman



L'any 1923, A. Smekal¹ va postular els primers fonaments teòrics sobre la dispersió inelàstica de la llum per la matèria, però no va ser fins l'any 1928 quan els científics Raman i Krishnan² van observar experimentalment per primer cop totes les premisses que havia predit Smekal sobre aquest efecte fotònic, batejat des d'aleshores com l'efecte Raman^{1,2,3,4,5}. A partir dels resultats experimentals observats per aquests dos científics, es va publicar la teoria sobre l'efecte Raman per la qual Raman va rebre el Premi Nobel en Física l'any 1930. Tot i les atractives propietats que suposava el descobriment, no va ser fins l'aparició del làser cap els anys 1960 quan es va poder començar a treballar en les seves aplicacions. Per observar fàcilment l'efecte Raman cal disposar d'una llum monocromàtica ideal que fins aleshores no existia i era substituïda per una làmpada de vapors de Mercuri que injectava una gran quantitat d'energia difosa sobre les línies d'emissió dels vapors de Mercuri (435,8nm i 253,6nm).

L'espectroscòpia Raman no es va consolidar doncs com a tècnica d'anàlisi fins a finals dels anys 60. Des d'aleshores s'ha utilitzat per obtenir informació molecular de qualsevol compost químic en qualsevol dels seus estats. Donats els seus avantatges com ara ser una tècnica no destructiva, no invasiva i molt sovint altament selectiva, l'espectroscòpia Raman es situa molt per sobre d'altres tècniques fotòniques.

Actualment es pot obtenir un espectre Raman de forma totalment rutinària a partir d'una quantitat mínima de matèria i tardant des de pocs segons fins a uns minuts. A

més a més, arran de la incorporació de la fibra òptica en els equips tradicionals d'anàlisi Raman, les prestacions de l'espectroscòpia Raman han millorat considerablement. Efectivament, l'alta eficiència de col·lecció de la fibra òptica, la seva facilitat de maneig i la possibilitat que ofereix de realitzar anàlisis remots (ens permeten dirigir la radiació obtinguda fins a l'emplaçament de l'equip receptor) han suposat l'optimització d'aquesta tècnica. Per totes aquestes facilitats, avui en dia l'espectroscòpia Raman és una de les tècniques fotòniques d'anàlisi més poderoses i és utilitzada en multituds de sectors com són el farmacèutic o l'industrial, en aplicacions d'anàlisi d'estructures químiques complexes com els polímers o en la investigació en el món artístic que és el marc d'aquesta tesi.

II.3.1.2 Fonaments de l'efecte Raman

Quan es fa incidir un feix de llum monocromàtica sobre una substància, la gran part de la radiació la travessa, però també existeix una part que inevitablement és dispersada per la matèria, i una altra que és reflectida. Si s'utilitza radiació monocromàtica o amb una banda de freqüència molt estreta, la freqüència de quasi bé tota l'energia dispersada coincideix amb la de la radiació incident (ν_i) i es coneix com la dispersió Rayleigh. L'anàlisi d'aquesta radiació, tot i ser la més intensa, no aporta cap tipus d'informació sobre la composició de la mostra analitzada i per tant no permet caracteritzar-la. Ara bé, existeix una petita part de la llum dispersada total que si és característica del material: la dispersió Raman.

La dispersió Raman es presenta a certes freqüències discretes situades per sobre o per sota de la freqüència incident, $\nu_i \pm \nu_r$, on ν_r són les freqüències Raman específiques per cada material que van lligades a la seva estructura molecular i a la naturalesa dels seus enllaços químics. És important destacar que aquestes freqüències, $\pm \nu_r$, són independents de la freqüència de la llum incident (ν_i). La figura II.3 representa els efectes de dispersió associats a l'efecte Raman.

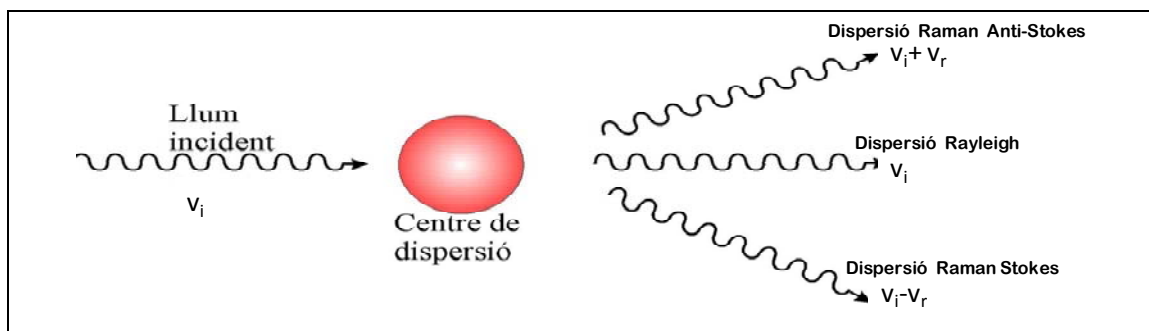


Figura II. 3: Interacció radiació - molècula que provoca l'efecte Raman

Existeixen certs nivells d'energia interns⁵ de la matèria en els que les molècules poden mantenir-se. Qualsevol variació en el estat energètic de la molècula porta associat un procés o bé d'absorció o bé d'emissió d'un fotó per compensar el guany o la pèrdua d'energia que s'ha produït en el canvi. Aquests processos impliquen canvis en els nivells d'energia (salts de nivells) i requereixen una freqüència concreta que depèn dels nivells d'energia entre els quals s'ha produït el salt.

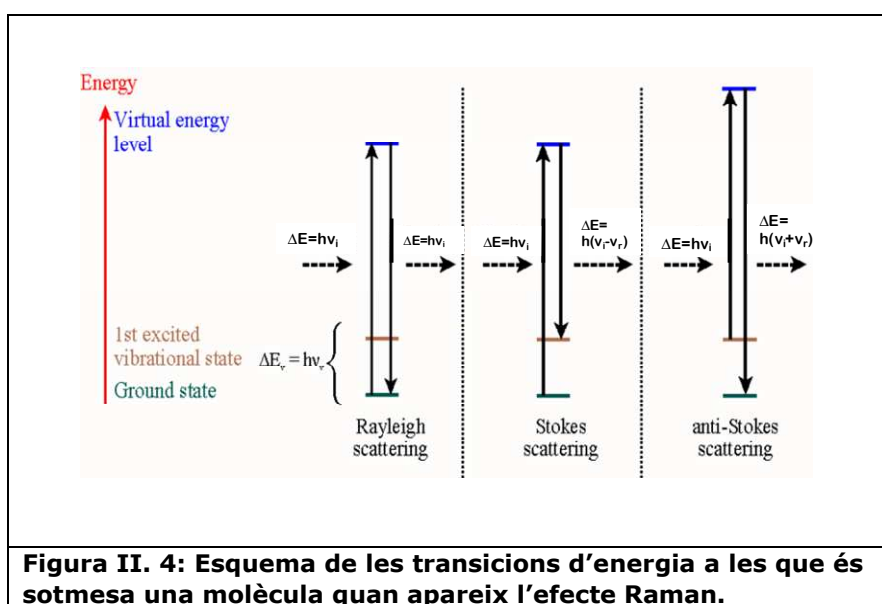
La radiació de freqüència ν_i es pot interpretar com un flux de partícules anomenades fotons, d'energia $h\nu_i$, on h és la constant de Plank. En aquest cas, és fàcil d'imaginar que quan la radiació incideix sobre la mostra, els fotons experimenten una sèrie de col·lisions amb les molècules de la matèria. Aquestes col·lisions es diuen perfectament elàstiques si permeten que els fotons incidents travessin la matèria sense desviar-se ni patir cap tipus de deformació o alteració. Si es col·lecten aquests fotons dispersats elàsticament, es pot veure com aquests tenen la mateixa energia $h\nu_i$ que els incidents. Aquesta part de la radiació dispersada és la radiació Rayleigh.

Per una altra banda, quan existeix un intercanvi d'energia entre el fotó i la molècula durant la col·lisió, el xoc es diu inelàstic. En un xoc inelàstic el que succeeix és que la incidència del fotó suposa una injecció d'energia que la molècula absorbeix i fa que passi a un nivell d'energia vibracional superior no permès, també anomenat estat virtual. Aleshores, la molècula abandonarà ràpidament aquest estat "*no real*" per passar a un nivell energètic permès. En aquests salts la molècula guanya o perd energia en forma de fotó. La freqüència del fotó emès depèn del salt entre nivells realitzat per la molècula, i és per tant diferent a la del fotó incident. En aquests intercanvis la quantitat d'energia bescanviada correspon a la diferència d'energia entre dos dels estats energètics permèsos de la molècula entre els quals s'ha fet el salt. Així, si en el xoc la molècula guanya una energia E , el fotó es dispersarà amb una energia $h\nu_i - E$ i la radiació equivalent tindrà una freqüència $\nu_i - E/h$. Aquesta radiació s'anomena Dispersió Raman Stokes. Si pel contrari la molècula perd una energia E , el fotó es dispersarà amb una energia $h\nu_i + E$ i la freqüència de la radiació dispersada serà $\nu_i + E/h$, radiació que rep el nom de Raman Anti-Stokes.

La radiació Raman-Stokes suposa doncs un increment de l'energia molecular i pot tenir lloc sempre i quan es respectin les regles de selecció específiques¹⁸. En aquest cas la transferència d'energia es fa del fotó cap a la molècula.

Per la seva banda la radiació de Raman Anti-Stokes, suposa una disminució de l'energia de la molècula i només es pot donar si la molècula es troba inicialment en un estat d'excitació vibracional o rotacional, circumstància menys habitual. En aquesta situació la transferència d'energia es fa de la molècula al fotó.

La radiació Stokes és generalment més intensa que la Anti- Stokes, tot i que la radiació dispersada a qualsevol freqüència diferent a ν_i és sempre extremadament dèbil (1 de cada $10^6/10^8$ fotons dispersat és Raman). La figura II.4 representa els diferents processos de transferència d'energia que s'acaben de descriure.



II.3.1.3 Els espectres Raman

L'espectre Raman és l'empremta gràfica del fenomen descrit, i es representa com la intensitat dels fotons dispersats (I , en unitats arbitràries) en funció del número d'ona normalitzat (ω). El número d'ona normalitzat⁵ és una magnitud relacionada linealment amb l'energia de la radiació, i es defineix com $\omega = 1/\lambda$, amb unitats de cm^{-1} . En un espectre Raman la informació es troba en la posició de les seves bandes, ω_0 , encara que també són importants les altres característiques com són les seves intensitats, els seus amples de banda i la forma. El conjunt de l'espectre, amb totes les seves bandes, proporciona informació sobre l'estructura química de la mostra i permet identificar-la inequívocament. Es pot obtenir l'espectre Raman d'un material a partir d'una sola mostra, sense importar-ne la grandària. També es poden obtenir espectres de solucions formades a partir de dissoldre el compost que es vol analitzar en aigua ja

que l'espectre de l'aigua és buit en un gran marge freqüencial (no té bandes Raman en les zones de cm^{-1} on típicament els compostos més comuns solen tenir bandes) i per tant no interfereix en l'espectre del compost en si.

Tot i que els espectres Raman permeten identificar el material d'una forma pràcticament directa i inequívoca, existeixen alguns factors contaminants que poden aportar certa ambigüitat. Si per algun motiu alguna de les bandes Raman d'un espectre queda emmascarada, la identificació del material analitzat pot resultar poc evident. Els principals efectes contaminants que intervenen en la mesura d'un espectre Raman són els sorolls i la fluorescència^{5,19}.

Un espectre Raman, com qualsevol altre senyal, està format per una component que conté informació i un altre de soroll. Per aquest motiu quan s'analitzen espectres Raman sol ser convenient una etapa de processat del senyal per minimitzar en la mesura del possible el soroll. Per això es requereixen mètodes de filtratge i/o mecanismes software o hardware que permeten obtenir un senyal d'informació més nítid i pur. Cal observar que en qualsevol estudi la consideració del que és o no és soroll depèn del seu objectiu i del resultat que es vol obtenir. En un espectre Raman, tot allò que no correspon a la Dispersió Raman, és a dir que no depèn de l'estructura molecular del material, es considera soroll.

Tal i com s'ha comentat, en una mesura Raman poden aparèixer diversos tipus de soroll, però són destacables tres famílies: els sorolls provocats per les condicions externes de l'experiment, els inherents al propi equip de mesura i els dependents de la mateixa mostra analitzada⁵. Considerant aquesta classificació, a continuació es descriuen els més rellevants.

II.3.1.4 Sorolls provocats per l'equip instrumental

L'equip instrumental utilitzat en un laboratori Raman (veure apartat II.3.3 d'aquest mateix capítol) provoca inevitablement diferents sorolls que dificulten el procés d'anàlisi. Els que habitualment tenen més presència en les mesures són el soroll tèrmic i el soroll *shot*. El soroll tèrmic és un soroll inherent a qualsevol instrument de mesura, independent de la radiació o senyal rebuda. Provoca un arrissat en l'espectre que, tot i no ser normalment massa important, pot arribar a deformar alguna banda Raman. De totes maneres, es tracta d'un fenomen controlable ja que avui en dia

pràcticament tots els dispositius de mesura d'un laboratori disposen de sistemes de refrigeració per disminuir la presència d'aquest soroll.

Per una altra banda existeix el soroll *shot* que es produeix en el receptor degut a la conversió òptic/elèctrica. La seva existència és inherent a la naturalesa estadística de la radiació i la seva intensitat és proporcional al número de fotons captats⁵. Aquest soroll es presenta en l'espectre Raman com una fluctuació aleatòria al voltant del valor mig de la intensitat de l'espectre. Aquest arrissat pot arribar a ser suficientment important com per emascarar una banda Raman o provocar un pic espectral que pugui ser confós per una banda.

II.3.1.5 Sorolls provocats per agents externs

Qualsevol font de llum externa a l'equip de mesura pot provocar interferències en l'espectre captat. Per exemple, el mateix llum fluorescent del laboratori on es realitzen les mesures pot fer aparèixer les seves bandes espectrals pròpies en l'espectre Raman de la mostra que s'analitza.

Per una altra banda existeix el soroll còsmic que s'origina en el receptor provocat per la incidència de partícules d'alta energia provinents de l'espai exterior. Les partícules que habitualment provoquen aquestes interferències són els raigs còsmics que deixen anar un alt número d'electrons molt similars electrònicament als fotoelectrons i que són captats pel receptor. Com a conseqüència poden aparèixer en l'espectre Raman pics espectrals molt estrets, d'intensitat òptica elevada i periodicitat i posició aleatòria. És difícil confondre un pic còsmic amb una banda Raman perquè són molt diferents. Ara bé, podria passar, tot i no ser massa probable, que més d'un d'aquests pics còsmics es produïssin en la mateixa posició freqüencial, i aleshores, al "sumar-se", podrien ser interpretats com a una banda Raman. La seva eliminació és necessària per evitar el risc de confusió i es a dur e terme sempre previ a aplicar altres tècniques de processat de senyal.

II.3.1.6 Sorolls causats per la pròpia matèria

Qualsevol variació que pateixi la mostra per petita que sigui, com ara una variació de temperatura, pot alterar la seva composició molecular i provocar pertant canvis en el seu espectre Raman. També, si la mostra analitzada conté residus d'altres materials, en la mesura Raman poden aparèixer algunes de les bandes d'aquests residus de manera que l'espectre mesurat resulti més ambigu i amb més soroll.

Un altre fenomen de soroll provocat per la pròpia mostra és la fluorescència, una emissió òptica no desitjada, independent de la freqüència de radiació i que es produeix si hi ha absorció del fotó incident per part del material. El que succeeix és que quan la molècula absorbeix el fotó incident, aquesta salta a un nivell electrònic i vibracional permès superior als estats inicials. Un cop assolit aquest estat superior, la molècula es va "relaxant" emetent un fotó de freqüència diferent a la incident. Durant aquest procés de relaxació la molècula va disminuint de nivells energètics fins a tornar al inicial. La radiació fluorescent es diferencia de la Raman per una banda, perquè els fotons emesos són deguts a salts entre nivells energètics excitats (mentre que en el cas de la radiació Raman els salts es realitzen entre estats virtuals i estats de Terra), i per una altra banda perquè és un fenomen molt més lent (es completa cada 10^{-9} segons enfront als picosegons de la dispersió Raman). En general la fluorescència és més intensa que la senyal Raman i pot arribar a emascarar alguna de les bandes Raman més dèbils. En l'espectre Raman la fluorescència es presenta en forma de bandes espectrals molt amples que afegides a les bandes Raman provoquen una línia de base que pot dificultar el tractament dels espectres Raman. Cal destacar, que la fluorescència té inevitablement associat un cert nivell de soroll shot.

Típicament tots aquests sorolls poden dificultar l'anàlisi d'un espectre Raman, i per tant, ser en un obstacle per la seva identificació. Resulta doncs necessari optimitzar les especificacions de la mesura, i tot i així cal processar l'espectre si es vol mitigar al màxim els rastres de soroll. La figura II.5 mostra els efectes d'aquests sorolls en un espectre Raman.

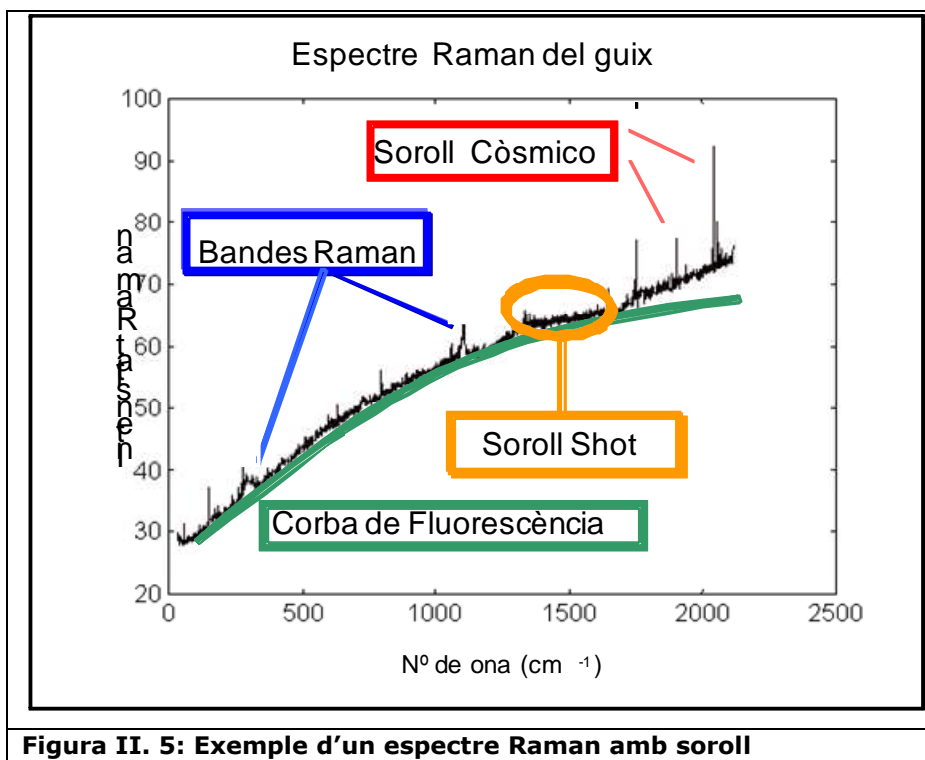


Figura II. 5: Exemple d'un espectre Raman amb soroll

II.3.2 Avantatges i inconvenients de l'espectroscòpia Raman

En primer lloc cal ressaltar que una sola micromostra és suficient per obtenir el seu espectre Raman característic. També, s'ha de destacar que no cal tractar la mostra prèviament a l'anàlisi, sinó que es pot extreure el seu espectre Raman directament.

A més a més, gràcies a les fibres òptiques no és necessari extreure mostres ja que actuen com a conductors de la radiació emesa des de l'equip de mesura fins al punt on es tingui situat el material a analitzar, permetent doncs un anàlisi "in situ". Aquesta característica és molt beneficiosa en l'anàlisi d'obres d'art ja que evita haver de desplaçar-les (reduir costos i danys) i redueix els riscos de danyar-les (més seguretat).

Un altre avantatge molt interessant per la protecció de les obres d'art és que es tracta d'una tècnica no destructiva que no causa cap desperfecte en la peça analitzada.

Ara bé, tot i aquestes atractives característiques que fan de l'espectroscòpia Raman una eina analítica potent i robusta, existeixen alguns punts febles que s'han de tenir en compte a l'hora de treballar amb espectres Raman.

El primer inconvenient tal i com ja s'ha vist, és que existeixen alguns sorolls inherents a les mesures que no es poden evitar. En aquest cas la solució consisteix en realitzar

una etapa de processat de l'espectre per tal de reduir al màxim els seus efectes sobre la senyal útil.

Un segon inconvenient és la debilitat de l'efecte Raman (per produir un fotó a partir de efecte Raman són necessaris uns 10^8 fotons excitadors) que obliga als laboratoris Raman a treballar amb detectors molt sensibles que acostumen a ser fràgils i cars.

Per una altra banda la instrumentació i metodologia requerides en un laboratori Raman poden provocar errors i variacions en les mesures dels espectres. Durant tot el procés de mesura, captació i anàlisi d'un espectre Raman és molt important calibrar adequadament tots els instruments, ja que un mal calibratge pot provocar errors tant en el eix de les abscisses (número d'ona normalitzat) com en el de les intensitats. Els més greus són sobretot els errors que afecten a les coordenades freqüencials ja que provoquen desplaçaments en la posició de les bandes Raman, que és precisament on resideix la informació de l'espectre. De totes maneres, realitzar un calibratge acceptable és possible gràcies als programes i algorismes facilitats pels diferents fabricants.

Tot i aquests desavantatges, els punts forts de l'espectroscòpia Raman segueixen sent molts i suficientment destacables com perquè es tracti d'una de les eines més utilitzades en estudis on és necessari identificar l'estructura molecular de materials.

II.3.3 Instrumentació bàsica d'un laboratori Raman

Els espectres amb els que es faran les proves experimentals en aquesta tesi han sigut mesurats en el laboratori d'espectroscòpia Raman del departament de Teoria del Senyal i Comunicacions (TSC) de la Universitat Politècnica de Catalunya. A continuació es descriu breument quins són els principals components que formen un equip capaç de mesurar espectres Raman, i en concret es descriu el laboratori Raman de la UPC, que és un bon exemple del que seria un laboratori Raman ben equipat amb el que es poden obtenir espectres Raman de qualsevol material.

En els orígens de l'efecte Raman, els primers experiments del científic indi K.Raman, s'utilitzava com a font de radiació la línia blau índic a $\lambda=435.8\text{nm}$ d'una làmpada de Mercuri, i s'analitzava la llum dispersada amb un espectrògraf clàssic. Amb els anys les condicions de mesura han millorat considerablement gràcies, entre d'altres invents, a l'aparició del làser l'any 1960 i més tard a la inclusió de la fibra òptica com a conductor de llum. Avui en dia es disposa de laboratoris especialitzats en

espectroscòpia Raman amb els millors equips i que aconseguen els resultats més òptims. El laboratori d'espectroscòpia Raman del TSC de la UPC n'és un bon exemple, ja que és un dels equips més innovadors a nivell nacional en aquest camp d'investigació. La figura II.6 mostra quins són els principals components que formen aquest equip Raman.

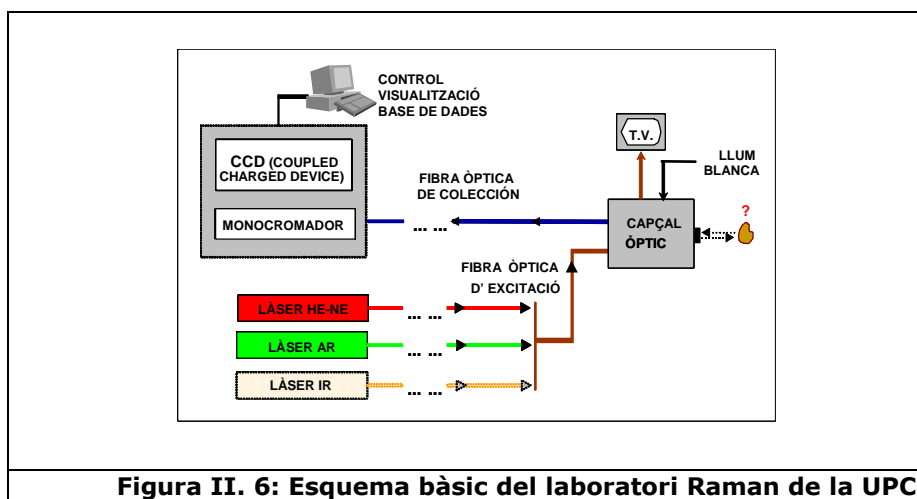


Figura II. 6: Esquema bàsic del laboratori Raman de la UPC

La instrumentació bàsica d'un laboratori d'espectroscòpia Raman consta de tres blocs fonamentals que són: una font de llum monocromàtica d'excitació (làser), un monocromador i un sistema receptor. El laboratori Raman del departament del TSC de la UPC disposa a més a més d'un equip amb tecnologia de fibra òptica mitjançant la qual es realitzen les mesures directament sobre les obres d'art. A grans trets el funcionament d'un sistema com aquest és el següent: en primer lloc, la sortida de la font de radiació monocromàtica, que en el cas del laboratori Raman de la UPC pot ser un làser d'Heli-Neó a 632.8nm (vermell), o un làser d'Argó a 514 nm (verd), o un diode làser infraroig IR a 780nm, és guiada a través de la fibra òptica d'excitació fins a l'entrada del capçal òptic. Aleshores, el capçal òptic focalitza aquesta llum en la zona que es desitja analitzar i seguidament recull la llum dispersada per la mostra (entre la que es troba el senyal Raman) que és guiada a través de la fibra òptica col·lectora fins al monocromador. En el monocromador la senyal Raman és separada espacialment i espectralment, el detector CCD realitza la conversió d'intensitat òptica a intensitat elèctrica i transmet la informació necessària per que la seva visualització i emmagatzematge siguin possibles. Durant tot aquest procés, l'ordinador s'encarrega de controlar i gestionar tot l'equip.

II.3.4 Espectroscòpia Raman: aplicació a la identificació de pigments pictòrics

A partir de tot el que s'acaba de veure, queda clar que la identificació d'un material es pot aconseguir mitjançant la localització de les bandes del seu espectre Raman. Efectivament, el conjunt de bandes Raman és característic i particular de cada material i permet la seva identificació inequívoca si es coneixen a priori patrons prèviament analitzats. Aquesta tesi es centra en el cas particular de la identificació de pigments pictòrics a partir dels seus espectres Raman. La identificació de pigments presents en una obra aportarà informació valuosa per l'anàlisi de la obra^{20,21}.

Un pigment és un compost químic, sòlid en forma de petites partícules separades que presenten unes certes característiques depenent del grup químic al que pertanyen. Es tracta del material més important del procés pictòric. Es presenta sota dos tipus fonamentals d'estructures: els pigments agregats on les partícules estan unides per les cares, i els aglomerats on les partícules estan més deslligades. Els pigments es poden diferenciar segons el seu origen químic en dos grans categories: els orgànics i els inorgànics.

Els inorgànics s'elaboren a partir d'elements químics diferents del Carboni, encara que també es consideren inorgànics tots aquells compostos simples de Carboni. Bàsicament existeixen tres tipus: els terres (inclouen els productes naturals obtinguts de la oxidació d'elements com el Ferro o el mineral de Manganès), els minerals i els sintètics.

Els pigments orgànics són derivats complexos del Carboni, i poden ser naturals o bé sintètics. Antigament els més utilitzats en les pintures eren els d'origen natural (animals, minerals, plantes, etc...) però amb els avenços tecnològics han anat apareixent tota una gamma nova de pigments sintètics basats en elements químics com el Zinc, el Crom o el Cadmi, molt habituals avui en dia. El color d'un pigment depèn de la seva capacitat per absorbir la llum, així per exemple un pigment groc absorbeix la major part de radiació blava-violeta i reflexa la verda i vermella que combinada dona lloc al color groc. Existeix una estreta relació entre la composició química d'un pigment i la seva capacitat d'absorció de radiació, és a dir el seu color. Per tant amb la seva caracterització molecular mitjançant l'espectroscòpia Raman també es té en compte, indirectament, el seu color.

Tot i que pot semblar directe identificar un pigment a simple vista a partir del seu color, en realitat no és tan evident. Existeixen variacions de colors, textures o matisos tan subtils que són invisibles per l'ull humà. Així, encara que dos pigments diferents però del mateix color siguin difícils de distingir a simple vista, els seus espectres Raman segur que seran diferents. És per aquest motiu que sovint cal aplicar tècniques precises i objectives per poder distingir pigments. Aquestes tècniques prenen en consideració factors menys superficials o subjectius que el color, factors com ara la seva estructura molecular i la seva composició química. D'aquesta necessitat sorgeix la idea d'utilitzar l'espectroscòpia Raman en aquest àmbit, ja que proporcionarà informació molecular de qualsevol pigment artístic, tan orgànic com inorgànic, que permetrà identificar-lo.

L'estudi dels pigments emprats en una obra d'art resulta interessant per poder-la datar i poder comprovar per exemple si es tracta o no d'una falsificació. Així, si en una pintura que s'atribueix a un pintor del segle XVIII s'identifica el pigment blau de Cobalt patentat l'any 1802, es podrà afirmar que aquest pigment no podia estar en l'obra original. La identificació de pigments també pot ser útil durant el procés de conservació i restauració d'obres d'art ja que permet utilitzar, si és possible, els pigments originals i/o determinar les accions a aplicar en el procés de conservació.

Cal destacar que la identificació mitjançant l'anàlisi dels espectres Raman necessita sempre d'un llistat on es pugui consultar la informació sobre espectres Raman prèviament caracteritzats. Aleshores el procés d'identificació consisteix en realitzar una recerca de coincidències entre espectres, és a dir, establir un procés de comparació. En la figura II.7 es mostra com s'identificaria un pigment (el Groc de Crom) present en una obra a partir de la comparació del seu espectre Raman amb un de conegut (espectre Raman patró o de referència).

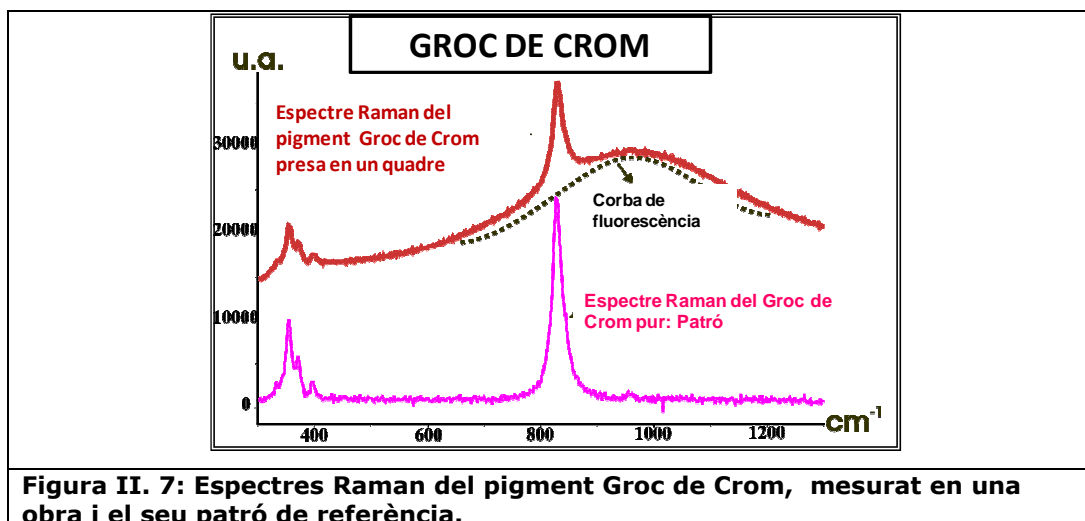


Figura II. 7: Espectres Raman del pigment Groc de Crom, mesurat en una obra i el seu patró de referència.

Val la pena destacar com s'aprecia en aquesta figura l'efecte de la fluorescència en una mesura Raman, sobretot si aquesta s'ha pres directament de l'obra (influeixen possibles residus, aglutinants o vernissos). La qualitat de l'espectre millora notablement quan la mesura es fa sobre una mostra pura. Tot i així, l'espectre pres d'una mostra del quadre pot ser identificat amb el del Groc de Crom pel fet que les bandes Raman de tots dos espectres coincideixen.

II.4 RESUM

En aquest capítol s'ha presentat molt breument l'Espectroscòpia Raman ja que, en aquesta tesi s'aborda la identificació de pigments artístics a partir del reconeixement dels seus espectres Raman. Es tracta d'una tècnica fotònica analítica que aporta informació molecular de qualsevol material. L'espectroscòpia Raman ha anat guanyant popularitat gràcies, sobre tot, a la millora de la instrumentació i, avui en dia, s'utilitza en múltiples aplicacions. Una d'elles és l'estudi del patrimoni cultural, aplicació on destaca especialment entre les altres tècniques analítiques degut a les seves característiques que són: (1) ser una tècnica no destructiva que assegura la integritat de l'obra; (2) no necessitar preparar prèviament la mostra; (3) poder-se aplicar directament sobre el material a analitzar sense necessitar l'extracció d'una mostra- aplicació directa sobre la obra - i (4) permetre l'anàlisi remot mitjançant l'ús de fibres òptiques. De forma simple, quan es fa incidir un feix de llum monocromàtic sobre un material, part de la radiació que aquest dispersa es presenta a freqüències pròpies i independents de la freqüència incident. Aquesta dispersió és el conegut com efecte Raman. Un espectre Raman consisteix en la representació gràfica de la radiació Raman en funció del desplaçament Raman - en cm^{-1} - relatiu a la freqüència de la llum incident. Cada banda espectral

representada correspon a un desplaçament Raman i per tant contribueix a la caracterització del material. Així un espectre Raman representa inequívocament una única composició molecular.

CAPÍTOL III:

L'ANÀLISI PER COMPONENTS PRINCIPALS (ACP): APLICACIÓ AL TRACTAMENT D'ESPECTRES RAMAN

III.1 PERSPECTIVA GENERAL

L'Anàlisi per Components Principals²² (ACP) de l'anglès *Principal Component Analysis* (PCA), és el mètode més antic en anàlisi multivariant i forma part de la disciplina de la quimiometria^{23,24,25}. Aquesta tècnica està estesa sobretot com a eina per la reducció dimensional de dades i es presenta com una solució al problema de grans volums de dades²⁶. Donat un conjunt de dades l'ACP facilita un nou espai de dimensió menor que l'original, on les aquestes es representen de tal manera que es ressalta la informació. D'una altra manera la possible complexitat de les dades pot amagar el contingut informatiu i, per tant, no ser fàcilment extraïble. Es tracta d'una eina estadística que permet detectar les similituds i dissemblances entre les dades obtenint-ne una nova expressió reduïda respecte l'inicial. Amb aquesta característica l'Anàlisi per Components Principals és molt útil en els processos de classificació o de reconeixement de patrons ja que els agilitza i n'optimitza els resultats. En aquest sentit, l'ACP s'ajusta molt bé en estudis on es tracta amb dades espectrals ja que qualsevol tipus d'espectre és explicat per un gran número de variables (freqüència, període, longitud d'ona, nombre d'ona normalitzat, etc). Els espectres solen ser senyals relativament complexes i difícils d'interpretar. Diversos estudis realitzats en els darrers 15 anys demostren que aplicar aquesta eina de reducció dimensional en el tractament d'espectres permet obtenir resultats molt satisfactoris tant en matèria d'identificació, com de classificació (*clustering*) i/o reconeixement de patrons (*pattern recognition*)^{27,28,29,30,31}.

III.1.1 Orígens de l'ACP

L'ACP és un mètode multivariant de la família de la "quimiometria", de l'anglès *chemometric*. El terme *Chemometric*^{32,33} va aparèixer al 1972 i es defineix com la

disciplina química que utilitza mètodes matemàtics i estadístics tant per a dissenyar o seleccionar procediments de mesura i experiments òptims, com per obtenir la màxima informació química de les anàlisis. En aquesta tesi, la quimiometria és utilitzada per analitzar espectres Raman que s'interpreten com les empremtes dactilars de les composicions moleculars dels materials analitzats.

La ciència de la quimiometria ha sabut resoldre el principal problema que planteja l'anàlisi de dades complexes obtingudes en química analítica: interpretar-les i extreure'n informació. Efectivament, els mètodes quimiomètrics faciliten el processament de dades multivariants, aplicant eines i operadors matemàtics tant habituals en processat de senyal com la variància, la correlació i l'àlgebra matricial en general. Cal destacar que la principal finalitat d'aquests mètodes és aconseguir el reconeixement de patrons en dades complexes, facilitant així la classificació i/o identificació de les mesures de manera ràpida i òptima.

L'Anàlisi per Components Principals va ser introduït per K. Pearson l'any 1901 arrel dels seus estudis sobre la teoria dels ajustos ortogonals per mínims quadrats. Més tard, l'any 1963, M. Loève va generalitzar el mètode, és per això que l'ACP es coneix també com la transformada de Karhunen-Loève. Ara bé, no va ser fins als anys 80 quan aquesta tècnica va prendre més força com a metodologia en el tractament de dades.

III.1.2 Aplicacions

Un dels principals avantatges dels mètodes quimiomètrics és que es poden aplicar a qualsevol tipus de dades. Així podem trobar aplicacions de l'ACP en àmbits tan diferents com són la indústria química o la farmacèutica, la medicina o l'alimentació^{34,35,36}.

Paral·lelament a l'augment en els darrers anys de l'ús de diferents espectroscòpies com a eines experimentals i analítiques, apareix la necessitat de poder comprimir les dades sense per això perdre informació. L'objectiu a assolir és mantenir el contingut informatiu però ocupant menys memòria i evitant la redundància. És a partir d'aquesta necessitat que es considera aplicar l'ACP a qualsevol tipus d'espectres, des d'espectres Raman^{37,38,39} o LIBS⁴⁰ fins a espectres de fluorescència, o de difracció de raigs X^{41,42}. Per aquest motiu l'ACP ha trobat en el tractament de dades espectroscòpiques una aplicació molt atractiva ja que són casos en els que el volum i la grandària de les dades poden provocar una acumulació i fins i tot una saturació

d'informació. Disposar d'un volum molt elevat de dades pot suposar extraure conclusions incorrectes, interpretar erròniament els espectres o no detectar i/o comprendre la informació que guarden les dades. En aquest sentit es pot considerar que l'ACP és una eina del *data mining*⁴⁶ o mineria de dades, doncs permet treballar amb un gran volum de dades definides per múltiples variables o atributs. En aquest entorn es troben aplicacions en l'anàlisi de materials⁴³, en la catalogació de peces d'arqueologia⁴⁴, en l'estudi de metalls⁴⁵, o en l'anàlisi de medicaments o drogues.

III.2 FONAMENTS DE L'ANÀLISI PER COMPONENTS PRINCIPALS

Els fonaments de l'ACP es sustenten en metodologies i operadors de la matemàtica clàssica, eines senzilles d'utilitzar i molt habituals en el processat de senyal.

III.2.1 Plantejament teòric

La principal motivació a l'hora d'aplicar una eina de reducció dimensional és aconseguir expressar un conjunt de dades definit per N variables com un conjunt de menor dimensió k , amb $k \ll N$, però equivalent en quant a contingut informatiu.

És possible distingir els diferents mètodes de reducció dimensional segons si són mètodes de selecció d'atributs, *feature selection* en anglès, o mètodes de transformació de les variables, *transform applications*⁴⁶. L'ACP pertany a aquesta última categoria doncs es basa en substituir les N variables inicials (U_i) que expliquen les dades, per unes altres N variables (u_i), independents entre sí i ordenades de tal manera que les primeres tenen més rellevància que les últimes.

L'ACP és un procés que geomètricament es pot interpretar com un canvi d'eixos en la representació de les dades. El seu principal objectiu és obtenir un espai k -dimensional on el conjunt inicial de dades s'expressa conservant l'estructura i la informació inicials. Es pot imaginar com cada observació o exemple d'un conjunt de dades definides per N variables es pot visualitzar com un núvol de punts en un espai N -dimensional. Normalment existeix un sistema de coordenades òptim per representar cada conjunt de dades, considerant com òptim aquell on es puguin diferenciar clarament totes les observacions. Aquest sistema de coordenades és precisament el que s'obté mitjançant la transformació implementada per l'ACP. Cal destacar que el nou sistema de coordenades és de mateixa dimensió N que l'inicial, ara bé, la seva configuració permetrà dur a terme a posteriori la reducció de N a k dimensions.

Donat un conjunt de dades, l'ACP descobreix un sistema de coordenades que depèn d'aquest conjunt analitzat, i on es defineix la direcció del primer eix en la direcció de màxima variància de les dades, la direcció del segon eix coincideix amb la que sent perpendicular al primer maximitza la variància de les dades, i així successivament fins obtenir N eixos ortogonals. Aquests eixos es coneixen com Components Principals (*Principal Component, PC*) i defineixen un nou espai de N dimensions que s'ha obtingut mitjançant una transformació de l'espai inicial. Cal destacar que com la transformació (canvi de base) assegura obtenir un espai ortogonal, la variància total de les dades es manté en ambdós espais (l'original i el transformat).

Tal i com s'ha comentat, aquesta transformació permet obtenir unes noves variables, u_i o PC_i (Components Principals) generades de tal manera que les primeres ($i=1, \dots, k$) tenen més rellevància, és a dir més contingut informatiu, que les últimes ($i=k+1, \dots, N$). És a dir, el PC_1 és més significatiu que el PC_2 , el PC_2 més que el PC_3 i així successivament. Aquesta propietat permet seleccionar un valor k d'aquestes noves variables, amb $k < N$, en funció de la quantitat d'informació que es vulgui ignorar. De manera que finalment s'aconsegueix convertir un conjunt de dades definit per N variables, U_i , a un descrit per un valor k menor de variables (u_i). En aquest sentit, l'ACP es comporta com una tècnica de selecció de variables, doncs s'escull per representar les dades un subconjunt de les noves variables. La reducció de dimensió ha d'assegurar minimitzar la pèrdua d'informació i aportar la menor distorsió possible.

Els Components Principals, u_i , resulten de la combinació lineal de les variables originals U_i tal i com es mostra en l'equació **eIII.1**.

$$u_i = c_{i1}U_1 + \dots + c_{ij}U_j + \dots + c_{iN}U_N \quad (\mathbf{eIII.1})$$

on les coordenades c_{ij} representen l'aportació o pes de la variable U_i a la variable u_i . Cal destacar que les variables u_i són variables incorrelades entre elles, que eliminen la redundància que pugui existir entre les inicials U_i .

Tal i com ja s'ha dit inicialment el número de variables u_i , és a dir el número de Components Principals, coincideix amb el de variables originals, U_i . Ara bé, l'avantatge d'aquest nou sistema de coordenades és que es coneix la porció de la variància total (v_{TOTAL}) que aporta cada un dels seus eixos (PC_i), i que aquests estan ordenats en funció d'aquesta aportació, de major a menor. Com a conseqüència d'aquesta ordenació es pot saber que els primers PCs són més significatius per expressar les dades que els darrers. També resulta possible valorar quin percentatge de la v_{TOTAL} es té

en compte si només es consideren k Components Principals per definir les dades. Així, es pot anar calculant la variància que s'acumula cada cop que es té en compte un PC de més. Si es consideren els k primers Components Principals, tal que l'espai generat pels PCs del PC_1 al PC_k aporta una variància acumulada Var_k suficientment alta, típicament valors superiors al 50% o 60% de v_{TOTAL} , treballar amb les dades inicials expressades només en funció d'aquests k PCs no suposa arrossegar una pèrdua d'informació significativa.

La reducció dimensional que permet l'ACP radica en escollir aquest valor k , és a dir, decidir quants PCs són suficients per descriure les dades de manera fiable. Existeixen diversos criteris que dictaminen com escollir-lo. En aquesta tesi s'ha escollit el criteri del 100% (Annex B) donat que les llibreries espectrals solen estar formades per un número de patrons P menor al número de variables originals, s'obté que els $P-1$ primers PCs aporten el 100% de la variància total (v_{TOTAL}). Així, considerant que $P-1$ és molt més petit que N , l'espai reduït serà com a màxim de $(P-1)$ dimensions.

Resumint, quan k Components Principals concentren gran part o la totalitat de la variància original (v_{TOTAL}), les dades tractades es poden expressar en l'espai definit per aquestes k noves variables sense que la pèrdua d'informació sigui crítica. D'aquesta manera es segueixen diferencien les dades i, s'aconsegueix una reducció dimensional molt considerable. A mode d'exemple, en els casos amb els que s'ha provat la metodologia plantejada es passa d'espectres Raman definits per uns 1000 punts a espectres de 8 a 20 coordenades (veure Capítol V i Capítol VI).

Cal destacar que en molts dels casos on s'aplica l'ACP, només els 3 primers eixos (PC_1 - PC_2 - PC_3) reposa un gran part de la variància total del conjunt de dades, típicament entre el 60% i el 90%. En aquests casos és possible fins i tot interpretar visualment les dades gràcies a la seva representació en gràfiques de 2 o 3 dimensions i poder-les distingir, caracteritzar i/o classificar.

III.2.2 Fonaments algebraics

La tècnica de l'ACP es basa en fonaments de l'àlgebra matricial. En l'Annex B s'especifica amb més detall la metodologia que permet arribar a obtenir les noves variables. A grans trets, els passos a seguir són obtenir la matriu de variàncies de les dades inicials i diagonalitzar-la per tal d'obtenir els seus valors i vectors propis (*vaps* i *veps*)⁴⁶. Aleshores els autovectors ordenats en sentit descendent en funció dels seus valors propis són els eixos del nou espai.

Per aplicar l'Anàlisi per Components Principals cal adaptar les dades que es volen reduir a la nomenclatura matemàtica requerida. En concret s'han d'expressar les dades en forma de matriu on les files són les expressions de les dades en sí (exemples o observacions) i les columnes són les variables (les U_i originals).

En el context d'aquesta tesi les dades que es tracten amb l'ACP són els espectres Raman que, des del punt de vista de la formulació, són vectors de N coordenades definits en el que anomenarem "espai de senyal dels números d'ona", tal i com s'ha vist anteriorment i com es descriu seguidament:

$$P_i = [p_{i1} \dots p_{ij} \dots p_{iN}]$$

Així, un espectre Raman P_i pot ser interpretat com un vector de N coordenades, on p_{ij} són les intensitats Raman de l'espectre P_i pel número d'ona U_j .

Aleshores es disposen els P espectres o observacions en files de manera que es genera una matriu de dades de P files, de N punts cada una (les N variables inicials). La matriu resultant, M , sobre la qual s'aplica l'ACP és :

$$M = \begin{bmatrix} p_{11} & \dots & p_{1N} \\ p_{21} & \dots & p_{2N} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ p_{P1} & \dots & p_{PN} \end{bmatrix}$$

Aleshores, tal i com es recull en l'Annex B, previ a aplicar l'ACP cal centrar⁴⁷ les variables originals. Aquest pas és necessari per obtenir una millor comprensió de la relació entre les variables. Per això, cal extreure la mitja de cada una de les columnes de M . El resultat és doncs una matriu M_c on totes les seves columnes tenen mitja igual a 0 i que es presenta sota la següent forma:

$$M_c = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \dots & \rho_{1N} \\ \rho_{21} & \dots & \rho_{2N} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \rho_{P1} & \dots & \rho_{PN} \end{bmatrix}$$

Un cop es tenen les dades en el format necessari, s'aplica l'ACP de manera que s'obtenen les matrius que permeten relacionar les noves variables amb les originals, i que expressen les dades en els nous espais definits tant pels N Components

Principals com la versió reduïda (definit pels k PCs). Així, s'obtenen les següents matrius:

- La matriu de canvi de base $C^{N \times N}$, sent la seva expressió:

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & \dots & c_{1N} \\ c_{21} & \dots & c_{2N} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ c_{N1} & \dots & c_{NN} \end{bmatrix}$$

on c_{ij} és l'aportació o pes de la variable U_i respecte la variable u_j , amb $i=1, \dots, N$ i $j=1, \dots, N$.

Aquesta matriu quadrada explica la relació lineal entre les noves variables, PC, i les antigues, els números d'ona normalitzats. En concret cada una de les seves columnes defineix les coordenades d'un Component Principal en l'espai de les variables U_i . És a dir, a partir d'aquesta matriu s'obtenen les expressions següents:

$$PC_i = c_{i1}U_1 + \dots + c_{ij}U_j + \dots + c_{iN}U_N \quad (\mathbf{eIII. 2})$$

on PC_i és el Component Principal i , U_i és la variable original i , i c_{ji} són les coordenades, en anglès *loads*, del PC_i respecte la variable original U_j , amb $i, j=1, \dots, N$.

- La matriu de les noves coordenades (*scores*) dels espectres P_i en l'espai dels N PCs: $S^{P \times N}$

Aquesta matriu s'obté aplicant el canvi de base definit per C sobre la matriu de dades M_c com:

$$S = M_c * C \quad (\mathbf{eIII. 3})$$

On cada fila de S (S_i) correspon a un dels espectres patrons expressats en l'espai dels Components Principals, i es calcula com:

$$S_i = \rho_i * C \quad \text{amb } i=1 \dots P \quad (\mathbf{eIII. 4})$$

$$\text{d'on resulta } S = \begin{bmatrix} S_{11} & \dots & S_{1N} \\ S_{21} & \dots & S_{2N} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ S_{P1} & \dots & S_{PN} \end{bmatrix}$$

Tal i com s'ha dit, aquesta matriu permet conèixer quines són les coordenades, en anglès *scores*, de cada una de les observacions en l'espai generat per les noves coordenades. És a dir, la matriu S és l'equivalent a la matriu M_c però definida en l'espai dels PCs. Aquest espai originàriament té la mateixa dimensió que les dades inicials, és a dir, que els espectres S_i resulten vectors de N coordenades igual que els P_i . L'espectre Raman P_i queda per tant representat en funció dels N PCs per S_i , on s_{ij} és el valor que pren l'espectre i per la coordenada PC_j tal que: $S_i = [s_{i1} \dots s_{ij} \dots s_{iN}]$

- Les matrius reduïdes $C_{red}^{N \times k}$ i $S_{red}^{P \times k}$

Per aconseguir la reducció dimensional cal aplicar algun dels criteris que s'enuncien en l'Annex B, els quals tenen com objectiu decidir quin és el valor k de Components Principals suficientment representatius per expressar les dades en el subespai generat per ells. Un cop s'ha escollit el criteri més adequat, s'obté el valor k i es poden definir les matrius reduïdes C_{red} i S_{red} .

La matriu C_{red} expressa les coordenades C_{ij} dels k PCs en l'espai de senyal de les N variables originals (un truncament en la dimensió de les columnes de C). Per tant, l'expressió de la matriu C_{red} queda:

$$C_{red} = \begin{bmatrix} c_{11} & \dots & c_{1k} \\ c_{21} & \dots & c_{2k} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ c_{N1} & \dots & c_{Nk} \end{bmatrix}$$

La matriu S_{red} recull els *scores* dels espectres Raman en el subespai de dimensió k , tal com:

$$S_{red} = M_c * C_{red} = \begin{bmatrix} s_{11} & \dots & s_{1k} \\ s_{21} & \dots & s_{2k} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ s_{P1} & \dots & s_{Pk} \end{bmatrix} \quad \text{(eIII. 5)}$$

Aquesta última matriu és la que permet visualitzar la reducció dimensional sobre el conjunt de P espectres Raman, ja que conté les expressions dels espectres en l'espai de k PCs, és a dir, les coordenades per les primeres k variables noves, amb k molt més petit que el número inicial N .

III.3 L' ACP COM A EINA PER REPRESENTACIONS GRÀFIQUES

Com ja s'ha comentat les dades espectrals són mesures definides per un número de punts de l'ordre de 1000. Es descarta per tant representar cada un dels espectres com un sol punt en un hipotètic espai 1000-dimensional, ja que encara que fos teòricament possible, l'ull humà no podria interpretar-ne el resultat. Ara bé, representar de manera clara i intel·ligible un senyal com un sol punt en un espai de dimensió k facilitaria els estudis de caracterització, anàlisi i reconeixement de dades complexes.

L'espai descobert per l'ACP fa possible ressaltar estructures o patrons presents en un conjunt de dades. En aquest nou sistema de coordenades es coneix l'aportació en variància de cada un dels N eixos. Així, si per exemple retenint els 2 o 3 primers PCs s'aconsegueix generar un espai que manté una gran part de la informació original (alt percentatge de la Var_{TOTAL}), les dades es poden representar en gràfiques de 2 o 3 dimensions fàcils d'interpretar i suficientment representatives com per intuir visualment agrupacions, similituds o dissemblances entre elles. També, aquests gràfiques poden fer més fàcil realitzar de manera visual estudis de *clustering*, és a dir identificar classes o patrons. Una altra aplicació de les gràfiques de dades multivariants en espais de 2 o 3 dimensions és la detecció d'observacions incorrectes o de mala qualitat (soroll o *outliers*)⁴⁸.

Si per contra es considera més oportú representar les dades en el espai reduït de k coordenades de manera completa. En aquest cas es pot recórrer al mètode conegut com visualització de coordenades paral·leles²⁶. Aquesta tècnica permet visualitzar dades multidimensionals i consisteix en assignar a cada dimensió un eix i disposar aquests eixos paral·lelament en el pla. La tècnica de coordenades paral·leles permet dibuixar dades de tantes variables com es vulgui ja que no es representen les dimensions en eixos ortogonals sinó en eixos paral·lels. En el cas de la reducció obtinguda per l'ACP, cada observació definida pels k Components Principals (PC_1, PC_2, \dots, PC_k) es representa tal i com mostra l'exemple de la figura III.1.

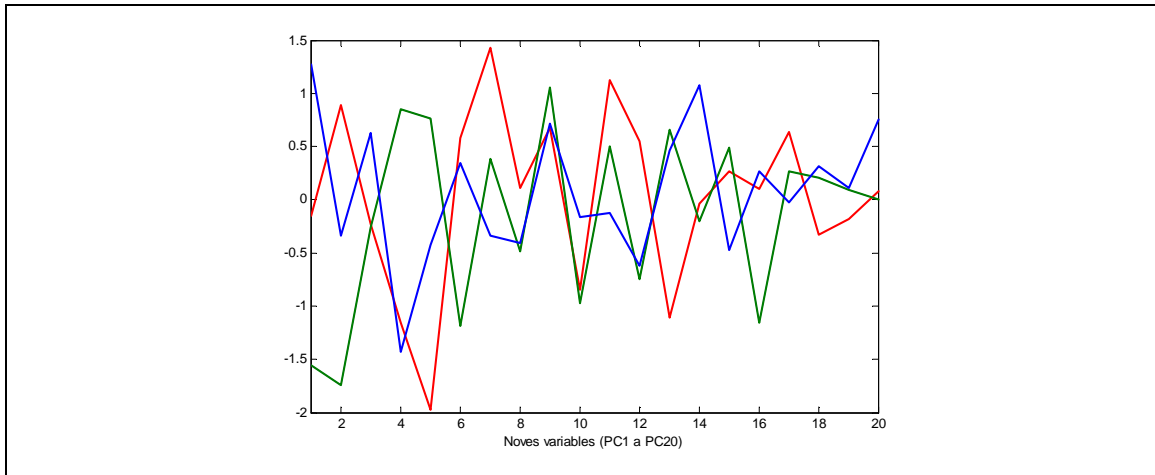
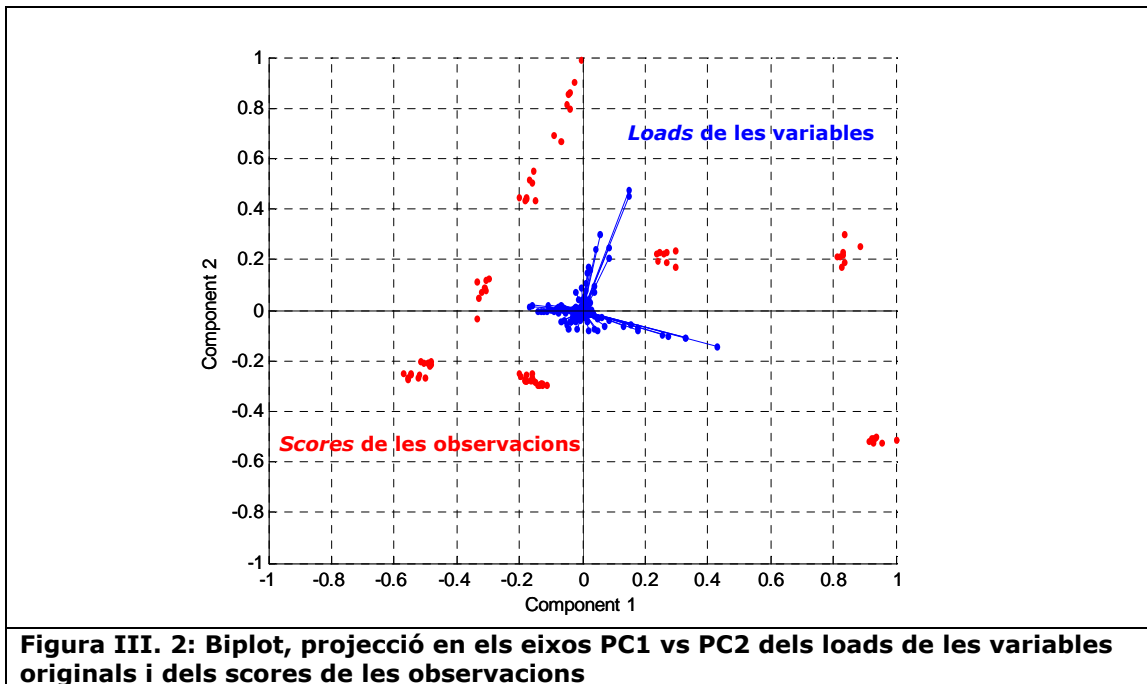


Figura III. 1: Conjunt de 3 observacions expressades en un espai de k=20 dimensions i visualitzades amb Coordenades Paral·leles

Aquest tipus de plot permet veure quina és la forma que prenen les observacions en l'espai dels k-PCs.

Una altra possibilitat que ens ofereix l'ACP és representar la relació que existeix entre els dos conjunts de variables, les originals (números d'ona en aquesta aplicació) i les noves (Components Principals). Aquesta opció es presenta sota la forma dels biplots⁴⁹ on es representen els pesos (*loads*) de les variables U_i per la generació dels PC_1 i PC_2 . Així, aquestes representacions permeten descobrir les variables inicials que més pes aporten en la generació dels dos primers PCs (PC_1 - PC_2), i per tant, es pot deduir quines zones concretes dels espectres es valoren més quan es representen en el espai dels PCs. Per això, disposar d'aquesta informació permet interpretar més acuradament les distribucions de les projeccions en els diferents eixos. Per exemple, si un número d'ona normalitzat U_a té un *load* elevat pel PC_1 , la posició o la coordenada (*score*) dels espectres en la direcció definida per aquest PC, S_{i1} , està condicionada amb el valor de la intensitat dels espectres en aquesta U_a (P_{ia}). És a dir, com més significativa sigui la intensitat de l'espectre P_i en U_a (significativa en quan permet diferenciar l'espectre de la resta d'espectres de la llibreria), més alta serà la coordenada de $S_{red,ia}$ corresponent al PC_1 . La figura III.1 mostra un exemple de *biplot* on es poden veure els *loads* pel PC_1 i PC_2 de les variables originals, així com les dues primeres coordenades de les observacions reduïdes ($S_{red,i1}$ i $S_{red,i2}$).



III.4 L'ACP EN EL TRACTAMENT D'ESPECTRES RAMAN

III.4.1 Avantatges i interessos per aplicar l'ACP en dades espectrals

En els apartats anteriors s'ha mostrat com l' ACP aconsegueix expressar els espectres Raman que en el seu format original són típicament vectors d'uns 1000 punts, en vectors definits per un número molt més reduït de coordenades (PC_i , amb $i=1, \dots, k$) però equivalents en quan a contingut informatiu. A més a més, com que els primers PCs aporten percentatges elevats de variància, es poden realitzar per exemple gràfiques en 2 dimensions que permeten veure fàcilment els espectres com un sol punt en una gràfica de 2D (espai definit pel PC_1 i PC_2). A partir d'aquestes gràfiques és possible atribuir característiques comunes a tots aquells espectres que es reconeixen propers, així com aplicar criteris visuals i intuïtius d'identificació i/o classificació.

Per una altra banda les dades espectrals poden ser redundants degut a la gran quantitat de mesures d'intensitat que recullen. Així per exemple, de les N coordenades que es capturen en un espectre Raman, pot ser que només un valor n molt reduït i concret contingui informació. En aquets cas, mantenir els N punts inicials suposa ocupar una part de recursos o memòria buits de contingut. Emmagatzemar les dades en un format reduït agilitza els algorismes i minimitza els recursos ocupats.

Finalment, quan l'anàlisi que es vol realitzar implica comparar les dades entre elles, el sentit del que és "informació" pot canviar respecte a quan s'analitza un únic espectre en solitari. Considerem com exemple el cas en el que es volgués diferenciar una bicicleta d'una motocicleta. En aquest cas, per tal de diferenciar-les, només caldria destacar que la primera no funciona amb motor mentre que la segona sí. Ara bé, si es volgués distingir la mateixa bicicleta respecte una altra, s'haurien de donar altres detalls més específics com el model, el color o la marca. És a dir, la classificació o caracterització d'objectes depèn del context en el que es troben, els trets característics rellevants d'un element dependran dels altres elements amb els que es compara. Quan es treballa amb un conjunt d'espectres, una llibreria espectral, succeeix exactament el mateix. Quan s'han de comparar espectres entre ells, és probable que en una variable concreta U_b (cm^{-1} en Raman) tots els espectres presentin la mateixa intensitat, ja sigui alta (indicant la presència d'una banda) com molt dèbil (no hi ha hagut radiació dispersada en aquell número d'ona normalitzat). Aleshores, aquesta variable U_b no és significativa en el sentit de que no permet distingir les dades entre elles. Aquesta variable U_b seria doncs redundant i podria ser "eliminada", encara que sigui una variable característica (hi hagi una banda Raman) de l'estructura molecular del material. L'ACP s'adapta a aquestes situacions i permet descartar, o donar menys pes, a totes aquelles que són redundants o no decisives.

III.4.2 Exemple de la reducció d'una llibreria d'espectres Raman aplicant l' ACP

A continuació es planteja un exemple on es redueix mitjançant la tècnica de l' ACP un conjunt de 4 espectres Raman simulats. La seqüència de passos a seguir seria la següent:

1. Escollir els espectres patrons i si és necessari tractar-los per tal d'homogeneïtzar-los (normalitzar les intensitats).
2. Definir el conjunt de dades a tractar en forma matricial: $M^{P \times N}$.
3. Centrar les variables originals, M_c (la majoria de softwares que implementen l'ACP tenen en consideració aquest pas com un pas previ a l'estudi de la variància de les variables).
4. Seleccionar el número de PCs, k , suficient per caracteritzar les dades.
5. Obtenir les matrius C_{red} i S_{red} .
6. Aplicar la reducció de les dades: representar les expressions $S_{red,i}$ corresponents a cada espectre.
7. Utilitzar eines gràfiques per poder estimar relacions entre els espectres.

Les noves expressions reduïdes obtingudes facilitaran possibles estudis de caracterització dels espectres, així com agilitzaran altres processos que es volguessin aplicar en aquest conjunt de dades. La figura III.3 recull el conjunt dels 4 espectres Raman simulats de l'exemple i resumeix els resultats de manera gràfica.

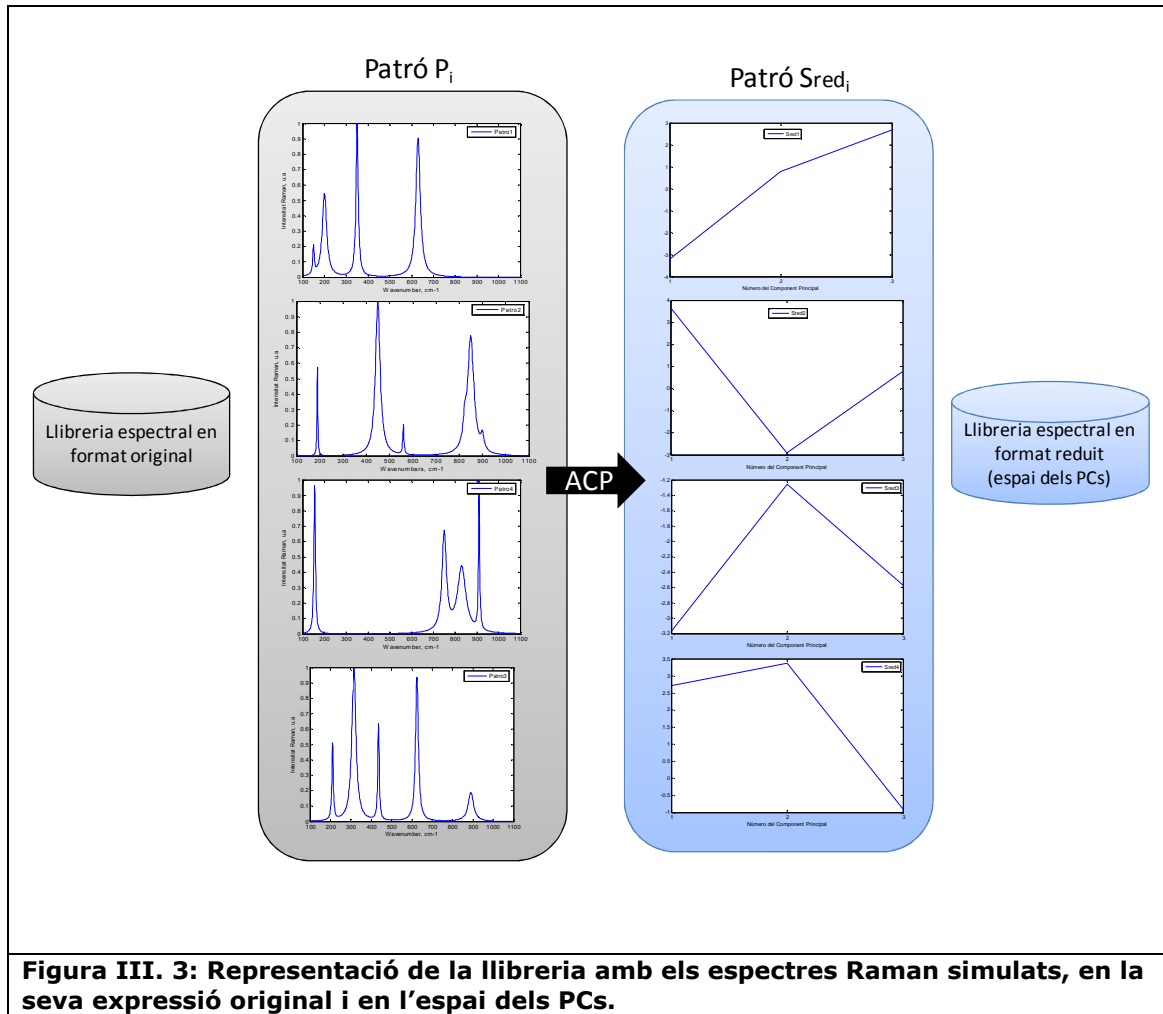


Figura III. 3: Representació de la llibreria amb els espectres Raman simulats, en la seva expressió original i en l'espai dels PCs.

Si es representen els espectres patró conjuntament en els dos espais de senyal, veure figura III.4, es pot comprovar com efectivament aquests són més fàcils de diferenciar en la seva representació en l'espai dels PCs (figura III.4_b), que no pas en l'espai de senyal original (figura III.4_a). La reducció dimensional facilita la inspecció visual dels espectres.

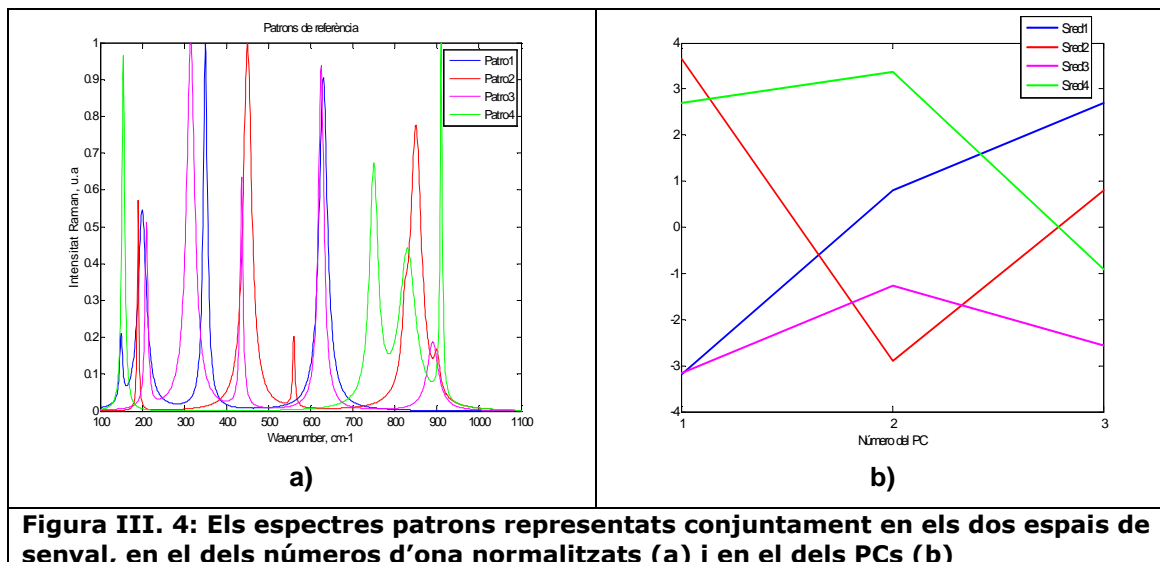


Figura III. 4: Els espectres patrons representats conjuntament en els dos espais de senyal, en el dels números d'ona normalitzats (a) i en el dels PCs (b)

En aquest exemple, donat que l'espai reduït de k PCs resulta un espai de 3 dimensions, és possible representar les projeccions dels patrons en el nou espai reduït dels Components Principals, tal i com es mostra en la figura III.5.

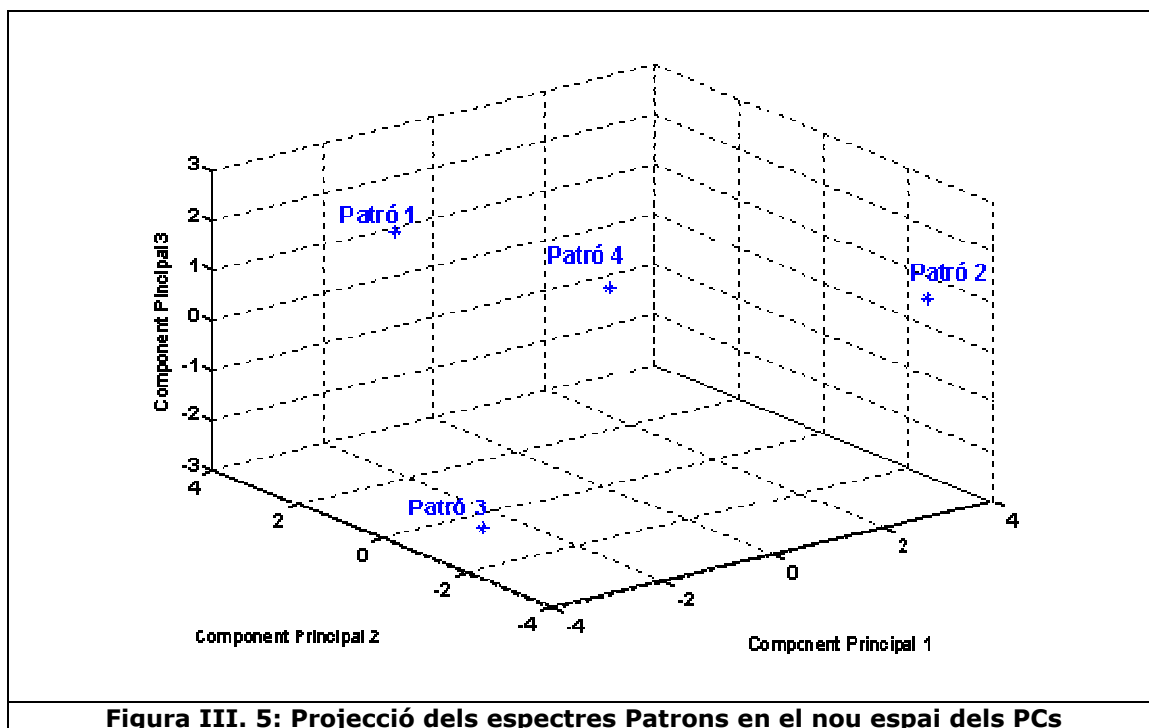


Figura III. 5: Projecció dels espectres Patrons en el nou espai dels PCs

III.5 RESUM

En aquest capítol s'ha presentat l'Anàlisi per Components Principals (ACP). Es tracta d'un mètode multivariant que es sustenta en conceptes matemàtics senzills i propis de l'àlgebra matricial i que redueix la dimensió d'un conjunt de dades sense que es perdi

la informació que emmagatzemen. La reducció de dimensions de les dades tractades fa possible (1) reduir la seva redundància; (2) definir un espai de menor dimensió on es ressalten les seves relacions, sobretot pel que fa a les seves semblances i diferències; (3) agilitzar i optimitzar els algorismes on es treballi amb aquestes dades i (4) representar-les en gràfiques senzilles d'interpretar. En aquesta tesi, aquesta tècnica matemàtica s'aplica sobre el conjunt d'espectres Raman escollits com a patrons de referència per aconseguir un nou espai definit per unes noves variables, els Components Principals (PC), on els espectres s'expressen amb un número menor de variables i on es ressalten les seves similituds. Els espectres Raman desconeguts es representen en aquest nou espai de Components Principals on es duran a terme les comparacions per tal de reconèixer l'espectre incògnita i, per tant, identificar el pigment que caracteritza.

CAPÍTOL IV: FONAMENTS DE LA LÒGICA *BORROSA*

IV.1 INTRODUCCIÓ

Una de les definicions més habituals quan es parla de la lògica *fuzzy*ⁱ és dir que es tracta d'una lògica precisa que serveix per representar la imprecisió. Es sol dir també que la lògica *fuzzy* és una forma d'apropar el raonament humà al llenguatge dels ordinadors. Tenint en compte que un dels objectius que es vol assolir en aquesta tesi és automatitzar la comparació de dos espectres Raman simulant el procés de la inspecció visual, es proposa usar un sistema borrós com a part del sistema d'identificació global proposat.

Donada la complexitat dels espectres Raman i al fet que el seu reconeixement automàtic està sotmès a una sèrie de condicionants subjectius a l'hora d'estimar la possible similitud entre ells, es necessita una implementació d'una metodologia que no sigui tan rígida com la lògica clàssica. En aquest cas la lògica *fuzzy* resulta ser una de les millors opcions per interpretar dades espectrals que poden ser ambigües.

La *fuzzy logic* aporta flexibilitat en la presa de decisions i permet dissenyar un sistema que permeti valorar si la similitud entre l'espectre Raman analitzat i aquells escollits com a patrons és suficient per identificar l'espectre analitzat. Per això en aquest capítol es presenten els fonaments bàsics del raonament *fuzzy*.

IV.1.1 Presentació de la lògica borrosa

La lògica borrosa que avui es troba en constant evolució, va néixer als anys 60 a la Universitat de Berkeley (Califòrnia) de la mà del professor Lotfy A.Zadeh^{50,51,52,53} (figura IV.1) que buscava una opció matemàtica per poder superar la rigidesa de la teoria clàssica de conjunts^{54,55}. La seva principal motivació era poder agrupar proposicions que, per la naturalesa del que representen, no té sentit enunciar-les com "A" o "No A". Tot i que els inicis van ser en la dècada dels seixanta, no va ser fins aproximadament

ⁱ El concepte *fuzzy* es coneix també com *borrós* o *difús*

l'any 1975 quan es van començar a desenvolupar les primeres idees de càlcul borrós aplicat al control de processos. En els anys 80 van aparèixer les primeres propostes en càlcul borrós pensades per aplicacions electròniques, propostes que han anat envaint molts camps de forma que avui en dia es troben moltes de les seves aplicacions en tot tipus de dispositius electrònics. Algunes d'aquestes aplicacions són, per exemple, els sistemes d'aire condicionat (per evitar les oscil·lacions de temperatures), les màquines rentavaixelles (per poder ajustar el programa de rentar en funció de la seva càrrega) o els televisors (per ajustar el color de la pantalla i la textura en funció de l'imatge).



Figura IV. 1: El professor L.A.Zadeh, impulsor de la *Fuzzy Logic*

La *fuzzy logic* permet representar la incertesa o la manca de precisió o exactitud. És una opció que serveix per modelar situacions reals en les que no es pot assegurar al 100% la pertinença d'un element a un grup concret. Efectivament, són molts els casos on “ni tot és blanc ni tot és negre”, sinó que existeix una àmplia escala de grisos. La lògica difusa es pot interpretar també com una forma de considerar el concepte de *veritat parcial*, concepte que estaria situat entre els de “completament cert” i “completament fals” i en el que la certesa és una qüestió de grau. La lògica borrosa inclou modelar sistemes complexes utilitzant alts nivells d'abstracció a partir dels nostres coneixements i experiències. És un model mecànic o sistemàtic que s'aproxima al raonament humà ja que intenta reproduir els esquemes mentals del cervell humà⁵⁶ mitjançant eines matemàtiques senzilles. A més a més, resulta interessant perquè permet treballar tant amb dades numèriques com amb termes lingüístics que, tot i ser inherentment menys precisos que les dades numèriques, aporten en moltes ocasions molta més informació i són més fàcils d'entendre pel cervell humà.

La lògica difusa forma part de la intel·ligència artificial . La intel·ligència artificial ha permès que les màquines entenguin i interpretin el llenguatge humà tenint en compte la subjectivitat d'un possible interlocutor. Els models o sistemes dissenyats sota el raonament *fuzzy* destaquen per ser flexibles i tolerants a un cert marge d'incertesa que poden aportar certs valors numèrics, conceptes lingüístics o sensacions entre d'altres. Un exemple seria la percepció del fred. Per una persona del Nord d'Europa, per exemple Suècia, la sensació de fred no pot ser igual que per una persona del Sud d'Espanya, ja que les temperatures mitges de tots dos països són molt diferents. Per tant, si es volgués dissenyar un sistema que a partir de la temperatura exterior determinés la sensació de fred de cada un d'aquests dos individus, s'haurien de tenir en compte altres factors més subjectius a part del purament quantitatiu (número de graus) , factors que permetrien modelar la diferència de percepció entre el suec i l'andalús.

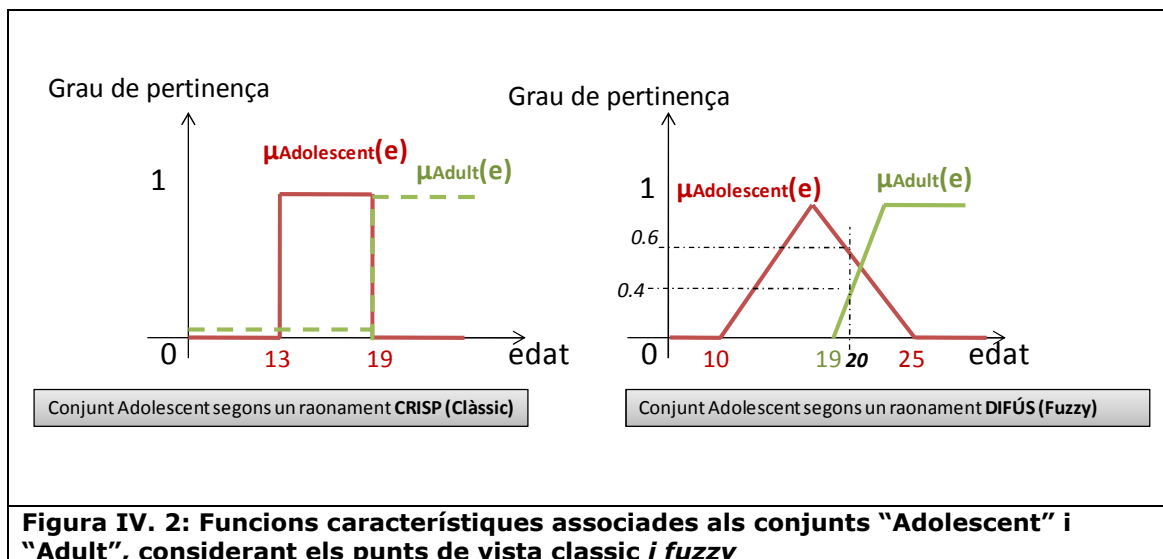
En resum, un sistema dissenyat sota el raonament borros es caracteritza per ser flexible, tolerant a la imprecisió, i per permetre un disseny intuïtiu doncs es basa en el llenguatge natural⁵⁶.

IV.1.2 La lògica borrosa “versus” la lògica clàssica

La lògica borrosa és per definició antagònica a la lògica clàssica. Mentre que la lògica clàssica⁵⁷ és la ciència dels principis formals i normatius del pensament, la lògica borrosa es refereix als principis del raonament aproximat, considerant el raonament precís com un cas límit. En la lògica tradicional tot és cert o fals, en la difusa en canvi els conceptes tenen un grau de certesa o de falsedat.

La diferència més destacable entre les dues lògiques radica en la definició dels conjunts de pertinença. En la lògica clàssica cada concepte es defineix dins d'un grup ben delimitat i tancat, mentre que la lògica borrosa està fonamentada en la teoria de conjunts difusos (*fuzzy sets*) on les seves fronteres no estan tan estrictament definides. Segons la teoria *fuzzy*, la pertinença d'un element X a un conjunt ve determinada per un grau que pren valors dins del interval $[0,1]$ i que ve donat per una funció continua associada al conjunt, $\mu_{\text{conjunt_associat}}(x)$. En la lògica clàssica, per contra, es contemplen únicament dues opcions que són la pertinença al 100% d'un element, és a dir el grau de pertinença=1, o bé la no pertinença és a dir el grau és igual a 0. Així per exemple, si es defineix l'adolescència com l'època entre els 13 i els 19 anys (*teenager*) segons el raonament clàssic, un individu de 20 anys no formaria part del conjunt de la població “adolescència”, sinó del conjunt “adult” encara que només sigui

1 any o uns mesos més gran que un de 19 anys que si seria considerat adolescent. Ara bé, si s'aplica el raonament difús, l'individu de 20 anys seria considerat per exemple adolescent en un 60%, $\mu_{\text{Adolescent}}(20)=0.6$, i adult en un 40%, $\mu_{\text{Adult}}(20)=0.4$ (veure figura IV.2) . De fet es pot interpretar la lògica clàssica com el cas límit de la lògica borrosa en el que s'assigna un grau de pertinença igual a 1 quan l'element pertany al conjunt en qüestió, i 0 quan no hi pertany.



IV.1.3 Principals avantatges de la lògica Fuzzy

Tal i com s'ha mostrat, les característiques de la lògica *fuzzy* són moltes. En concret, totes les seves qualitats resulten molt apropiades per resoldre el problema que es planteja en aquesta tesi, és a dir, prendre la decisió de si l'espectre Raman analitzat pot ser o no identificar amb algú dels espectres recollits en un llibreria espectral de referència. En més detall, les avantatges d'implementar un sistema d'identificació a partir d'un sistema fuzzy són:

En primer lloc, la lògica borrosa és conceptualment fàcil d'entendre i d'utilitzar i els conceptes matemàtics que s'amaguen darrera són simples i adaptables al problema que vol resoldre aquesta tesi, identificar espectres Raman mitjançant l'ús d'índexs de similitud.

Per una altra banda, les dades que el sistema implementat hagi de tractar i interpretar podran ser imprecises ja que les mesures espectrals poden tenir sorolls que alteraran les mesures de semblança calculades. És a dir, els valors numèrics encarregats de traduir la similitud o diferència entre espectres no seran directament interpretables. Ara

bé, aquesta possible ambigüïtat pot ser suportada i tractada per la lògica *fuzzy*, ja que és flexible i tolerant amb les dades imprecises.

Finalment, la lògica borrosa permet traduir al llenguatge matemàtic conceptes lingüístics com ara “bastant”, “poc” o “una mica”, conceptes que són freqüentment emprats quan es comparen objectes en general, o espectres en concret, i.e. “*aquest senyal s’assembla molt a aquest altre*”.

IV.2 CONCEPTES BÀSICS EN LA LòGICA BORROSA

El professor Lofty A. Zadeh va introduir el raonament *fuzzy* mitjançant el concepte de conjunt borrós⁵⁰. Els *fuzzy sets* permeten modelar els casos on el raonament humà es basa més en etiquetes lingüístiques que no pas en números. Aquets conjunts són etiquetats segons el concepte que representen i cada un d’ells té associat una funció de pertinença. Aquestes funcions característiques o de pertinença són la representació matemàtica dels conjunts, i permeten obtenir per cada element pertanyent al conjunt el seu grau de pertinença. Aquest plantejament permet treballar sobre un mateix concepte amb dades numèriques i termes lingüístics simultàniament. En el exemple del noi de 20 anys, per una banda el valor numèric 20 informa quantitativament sobre la seva edat, però per una altra banda també es pot dir que es tracta d’un noi que és en un 60% *adolescent*.

IV.2.1 Conjunts difusos

Un conjunt difús és una agrupació on fronteres no estan estrictament determinades i on els elements hi formen part amb un cert grau de pertinença dins de l’interval [0,1]. Un mateix element pot formar part de dos grups diferents encara que defineixin el mateix concepte. Seguint amb l’exemple de l’edat, pot ser que un individu pertanyi amb un cert grau g_1 al conjunt “ADOLESCENT” i amb un altre grau g_2 al conjunt “ADULT”, on tots dos conjunts formen part del concepte “EDAT”. El valor dels graus ve donat per les funcions característiques associades a cada conjunt.

Cal destacar de nou com la definició dels *fuzzy sets* s’oposa a la dels conjunts en lògica clàssica on el mateix individu seria considerat o bé “ADOLESCENT” o bé “ADULT” (*No adolescent*).

IV.2.2 Funcions característiques

El grau de pertinença d'un element a un conjunt fuzzy es determina mitjançant les seves funcions característiques associades. Aquestes funcions es defineixen basant-se en l'experiència i per tant definides amb més o menys subjectivitat. El seu objectiu és relacionar el valor numèric de la variable d'entrada amb el concepte lingüístic que etiqueta cada conjunt. És a dir, que per cada valor X que pot prendre la variable d'entrada dins del marge de valors possibles (Univers de discurs de la variable), la funció $\mu_A(x)$ li assigna un grau de pertinença entre $[0,1]$ al conjunt borros A corresponent. Les funcions característiques poden ser de qualsevol forma tot i que les més habituals són les triangulars, trapezoïdals, gaussianes i rectangulars ⁵⁷.

IV.2.3 Operacions amb conjunts fuzzy

Les operacions bàsiques entre conjunts difusos són la UNIÓ, la INTERSECCIÓ i el COMPLEMENTARI. Aquestes tres operacions que existeixen també en la lògica clàssica, es poden aplicar sobre conjunts borrosos i donen com a resultat un altre conjunt *fuzzy*. Les funcions que permeten implementar la unió i l'intersecció de conjunts difusos formen part de les famílies d'operadors conegudes com Conorma Triangular (T-conorma) per l'operador unió, i Norma Triangular (T-Norma) per la intersecció ^{52,53,54,55,56}.

La **unió** de dos conjunts *fuzzy* A i B és un altre conjunt *fuzzy*, $A \cup B$, que es pot obtenir operant amb els t-conormes. De tots els operadors d'aquesta família, els més habituals són el màxim, **(eIV.1)**, i la suma algebraica **(eIV.2)**.

$$\mu_{A \cup B}(x) = \max\{\mu_A(x), \mu_B(x)\} \quad \text{(eIV. 1)}$$

$$\mu_{A \cup B}(x) = \mu_A(x) + \mu_B(x) - \mu_A(x) * \mu_B(x) \quad \text{(eIV. 2)}$$

El més utilitzat dels dos en aplicacions d'enginyeria és el màxim.

La **intersecció** de dos conjunts *fuzzy* A i B retorna un altre conjunt *fuzzy* $A \cap B$ que s'obté mitjançant un operador de la família dels t-normes. En aquest cas, els operadors més comuns són el mínim **(eIV.3)** i el producte algebraic **(eIV.4)**

$$\mu_{A \cap B}(x) = \min\{\mu_A(x), \mu_B(x)\} \quad \text{(eIV. 3)}$$

$$\mu_{A \cap B}(x) = \mu_A(x) * \mu_B(x) \quad \text{(eIV. 4)}$$

Finalment, el **complementari** d'un conjunt A, es denota per \bar{A} i s'obté a partir de la funció característica:

$$\mu_{\bar{A}}(x) = 1 - \mu_A(x) \quad (\text{eIV. 5})$$

Tots aquests operadors compleixen les propietats d' associativitat, commutativitat i distributiva. Tots ells són necessaris al llarg del raonament *fuzzy* que implementa un sistema borrós, tal i com es veurà en el apartat següent.

La figura IV.3 recull amb exemples visuals la diferència en aplicar els operadors amb conjunts *fuzzy* o clàssics (*crisp*).

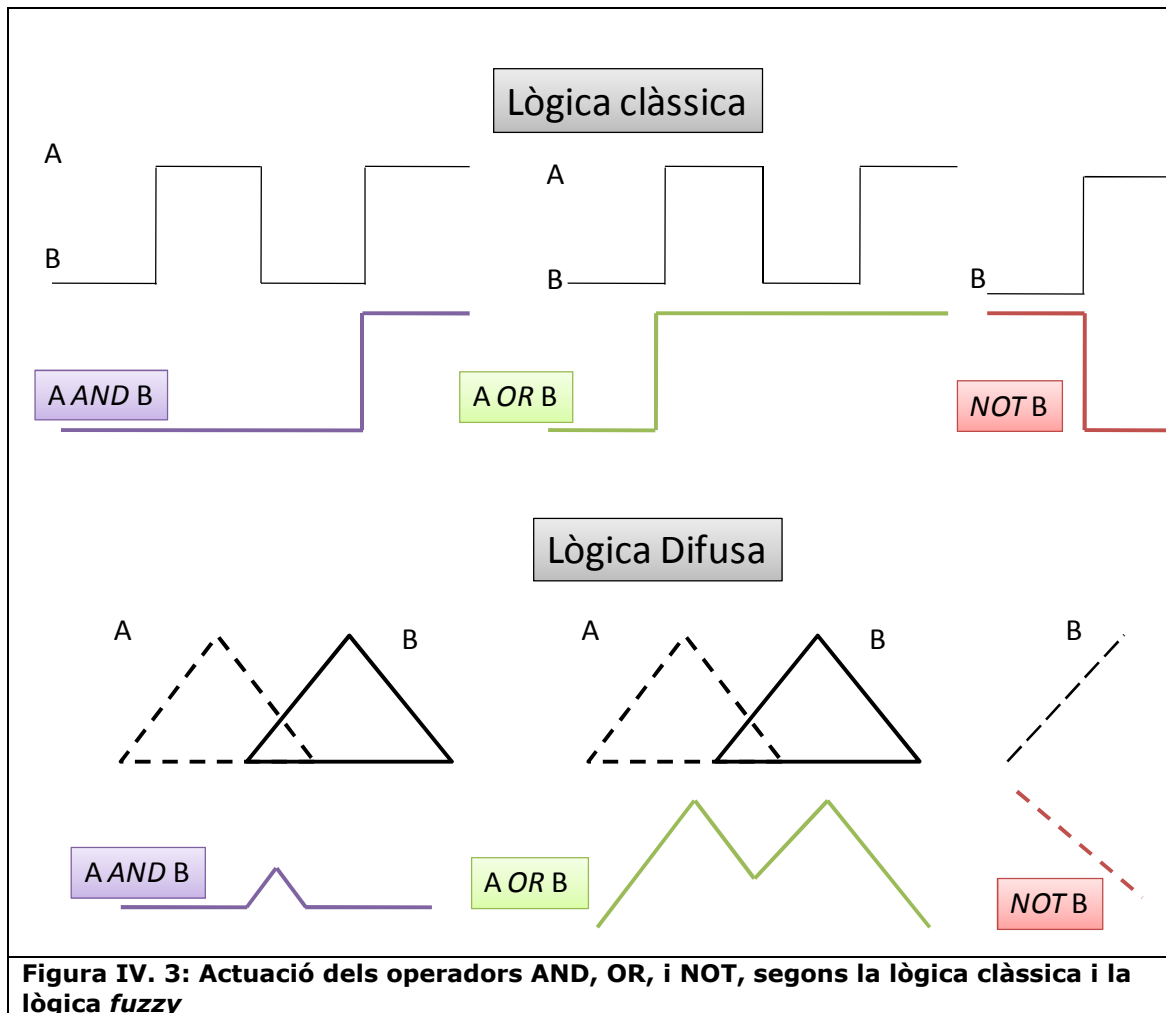


Figura IV. 3: Actuació dels operadors AND, OR, i NOT, segons la lògica clàssica i la lògica fuzzy

IV.2.4 Exemple

A continuació es planteja un exemple per tal d'il·lustrar gràficament com es treballa quan s'aplica la teoria de conjunts borrosos. Seguint amb l'exemple proposat on es

plantejava qualificar a partir dels graus mesurats (temperatura ambient) la sensació tèrmica que es té (traduir un valor numèric objectiu a un concepte lingüístic o sensació). Per resoldre aquest problema, la lògica borrosa proposa una opció diferent a la que correspondria a un plantejament clàssic.

S'entén que no té massa sentit considerar que, per exemple, amb 18°C no es té sensació de calor però sí amb 18,5°C. Aquest plantejament resulta poc realista ja que no té massa sentit posar límits tan estrictes a les variacions en les sensacions de fred o calor ja que en realitat es tracta de transicions graduals. En aquest cas, es considera poc apropiat dividir l'univers de possibles valors de temperatura, X , en dos parts estrictament diferenciades com per exemple "temperatures càlides" i "temperatures no-càlides". En efecte, en la percepció de la calor o del fred, entren en joc altres factors a part dels graus de temperatura. Una possible solució pot ser emprar conjunts difusos per modelar l'evolució de la sensació tèrmica. Aleshores, la variable numèrica que cal etiquetar sota conceptes lingüístics és *TEMPERATURA* (°C) i l'univers de discurs X és el conjunt format per tots els valors possibles que poden assolir les temperatures en una ciutat com Barcelona per exemple. Així, s'assigna al concepte *TEMPERATURA* tres conjunts difusos, que són *Baixa*, *Mitja*, *Alta* i definits per les seves funcions característiques associades, representades en la figura IV.4.

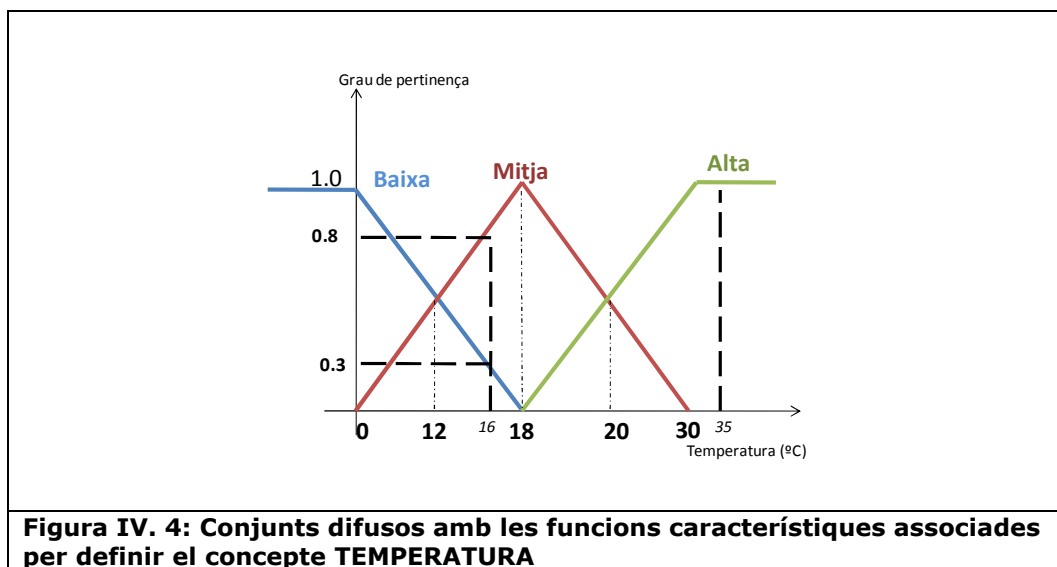
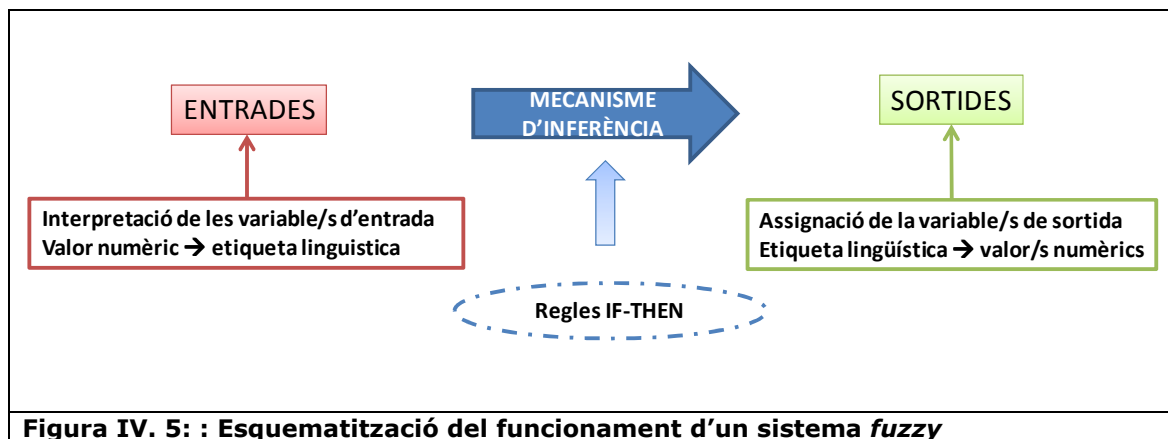


Figura IV. 4: Conjunts difusos amb les funcions característiques associades per definir el concepte TEMPERATURA

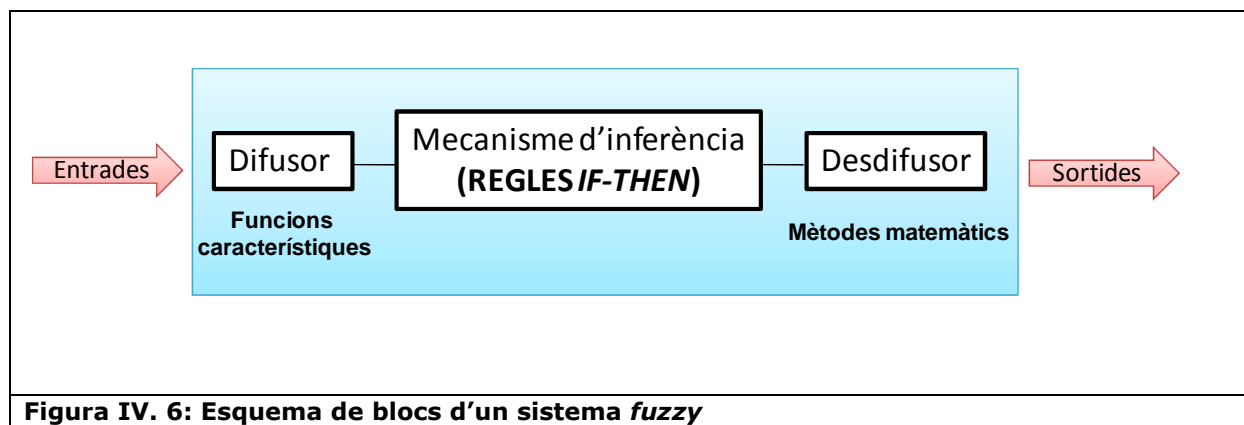
En aquesta figura es pot veure com les funcions característiques permeten obtenir per una temperatura donada, T en °C, el grau de pertinença a cada un dels tres conjunts *fuzzy* definits. Veiem per exemple que per $T=16$ °C s'obten en els graus $\mu_{BAIXA}(16)=0.3$ i $\mu_{MITJA}(16)=0.8$, o bé si $T=35$ °C aleshores $\mu_{MITJA}(35)=0$ i $\mu_{ALTA}(35)=1.0$.

IV.3 IMPLEMENTACIÓ DEL RAONAMENT FUZZY

La manera en què el raonament *fuzzy* s'implementa o pren forma és mitjançant un sistema borrós (*fuzzy logic system, FLS*). Aquests sistemes proporcionen una sortida concreta en funció d'una entrada numèrica a la que se li assignen graus de pertinença als conjunts fuzzy d'entrada. Els *FLS* relacionen conceptes lingüístics definits tant a l'entrada com a la sortida. El procés es dur a terme mitjançant eines matemàtiques senzilles. La figura IV.5 presenta el diagrama en el que es basa el seu funcionament.



Per modelar aquest procés es defineixen 3 blocs, cada un d'ells amb una funcionalitat concreta (figura IV.6). El mecanisme de funcionament de cada un d'aquest blocs es resumeix a continuació.



El primer el bloc és el **difusor**⁵⁴ que assigna a cada variable d'entrada un grau de pertinença a cada un dels conjunts difusos d'entrada. L'assignació es fa mitjançant les seves funcions característiques.

En segon lloc, el **mecanisme d'inferència**⁵⁴ relaciona els conjunts difusos d'entrada amb els de sortida, i es modela per les regles de selecció que defineixen el sistema (*IF-THEN Rules*). En aquest bloc, tant les entrades com les sortides són conjunts difusos (graus de pertinença).

Finalment el **desdifusor**⁵⁴ proporciona un valor concret per la variable de sortida (el resultat) a partir del conjunt difús obtingut en el mecanisme d'inferència. Aquest valor es troba aplicant un procediment matemàtic sobre el conjunt de sortida que s'obté.

IV.3.1 Variables d'entrada i sortida, conjunts fuzzy i les seves funcions característiques associades

La principal finalitat d'un sistema *fuzzy* és interpretar un valor numèric i extreure una conclusió a partir de l'aplicació d'una sèrie de regles que el relacionen amb conceptes lingüístics. Per això les variables d'entrada són valors concrets a les que el bloc difusor assignarà un grau de pertinença a cada un dels conjunts difusos d'entrada. L'atribució dels graus de pertinença es fa mitjançant les funcions característiques. Aquest procés es coneix com "*difusió*".

La/es variable/es de sortida que retorna el sistema són també un valor numèric que s'extrau de cada un del/s conjunt/s *fuzzy* de sortida.

IV.3.2 Mecanisme d'inferència

Un cop definides les variables d'entrada i de sortida i els conjunts difusos corresponents, es necessita un mecanisme que relacioni els *inputs* amb els *outputs*. Aquest mecanisme és el d'inferència i es presenta en forma de regles, anomenades regles *fuzzy* de selecció o *IF_THEN Rules*. Les regles *fuzzy* relacionen els conceptes d'entrada amb els de sortida i constitueixen la columna vertebral del sistema, on resideix la seva intel·ligència. L'estructura d'una regla base és:

“Si x és A ALESHORES y és B”

on A i B són variables lingüístiques definides pels conjunts difusos d'entrada i sortida dins dels universos de discurs X i Y, i x i y són les variables d'entrada i sortida respectivament.

El bloc d'inferència és el procés on es realitza la traducció matemàtica de les regles *fuzzy* i que permet fer el mapeig entre els conjunts difusos d'entrada i els de sortida.

Una regla *IF-THEN* està formada per dues parts: la primera part, “si x és A ”, s’anomena antecedent de la regla i retorna el grau de pertinença de X al conjunt A a partir de la funció característica corresponent. Aquesta part inicial s’encarrega d’associar a un valor numèric cert grau de pertinença a un concepte lingüístic.

La segona part, “ y és B ”, és el conseqüent de la regla i assigna un conjunt *fuzzy* al valor obtingut en la primera part de la regla.

Cal destacar que la primera part de la regla pot estar formada per tants antecedents com variables d’entrada tingui el sistema. En aquests casos totes les parts de l’antecedent es calculen simultàniament (*difusió o borrositat*) i es resolen a un sol valor utilitzant algun dels diferents operador lògics dels que considera la lògica borrosa. De la mateixa manera també pot passar que sigui el conseqüent el que estigui format per varies parts. Aleshores una expressió més general de les regles IF-THEN és:

“Si x_1 és A_1 , x_2 és A_2i x_p és A_p ALESHORES y_1 és B_1 i y_2 és B_2 ... i y_n és B_n ”

On A_i i B_i són conjunts *fuzzy* en $X_i \in \mathbb{R}$ i $Y_i \in \mathbb{R}$ respectivament, i per una altra banda x_i i y_i són els valors numèrics concrets que poden prendre les variables X_i i Y_i .

Un cop definides les variables del sistema, existeix un valor màxim de regles teòriques possibles. En concret si es tenen M antecedents (M variables d’entrada) i L_m conjunts difusos d’entrada per cada antecedent m , el número total teòric de regles per cada conseqüent és:

$$R_T = \prod_{m=1}^M L_m \quad (\text{eIV. 6})$$

Ara bé no s’han de considerar obligatòriament les R_T regles, sinó únicament les que representin els casos possibles i/o coherents que es poden donar en cada problema.

Com s’ha vist, la interpretació d’una regla de selecció implica resoldre dos parts, en primer lloc s’avalua l’antecedent, i en segon lloc s’aplica el resultat obtingut en el conseqüent (la implicació). A continuació s’especifica com es resol cada una d’aquestes parts.

- Avaluació dels antecedents

Típicament les regles amb multi-antecedent són les més utilitzades en el sistemes *fuzzy* aplicats en enginyeria. En aquests casos cal traduir els nexes d’unió entre

antecedents per operadors matemàtics equivalents. Així, s'opera amb els escalars que representen cada un dels antecedents i s'obté un únic valor resultat de la resolució del multi-antecedent.

La primera part del que seria l'estructura típica d'una regla R_k amb multi-antecedent és:

Regla R_k : “**Si x_1 és A_1 , x_2 és A_2 i x_p és A_p ”**

El nexa lingüístic “i” equival a l'operador intersecció (AND), i pot ser traduït per un operador de la família dels t-normes tal i com s'ha vist en un apartat anterior. Així, les opcions més habituals són el mínim o el producte. Aleshores el resultat al resoldre l'antecedent de la regla R_k seria $\beta_k = \min\{\mu_{A_1}(x), \mu_{A_2}(x), \dots, \mu_{A_p}(x)\}$, si s'escull l'operador mínim o bé $\beta_k = \text{prod}\{\mu_{A_1}(x), \mu_{A_2}(x), \dots, \mu_{A_p}(x)\}$ pel producte.

Aquest procés es repeteix per cada una de les regles considerades de manera que s'obté un valor β_k representatiu dels antecedents de cada regla R_k .

- Implicació difusa

En les regles la implicació ve determinada pel connector lògic “aleshores” que es tradueix matemàticament per algun operador de la família dels t-normes, on és habitual escollir el producte o el mínim. La part implicació consisteix en resoldre la segona part de les regles:

“**....ALESHORES y_1 és B_1 i y_2 és B_2 ... i y_n és B_n ”**

Aplicar l'operador mínim equival a modificar la funció característica associada al conjunt difús de sortida, $\mu_{B_i}(y)$, de manera que el valor obtingut a partir dels antecedents actua com a llindar (serà el valor mínim). En aquest cas com a resultat de l'implicació s'obtidria per cada una de les regles R_k , un conjunt *fuzzy* $\mu'_{k_{B_1}}$ tal que:

$$\mu'_{k_{B_1}}(y) = \text{mínim} \{ \beta_k, \mu_{B_1}(y) \}$$

Pel que fa a l'operador producte, el seu efecte és escalar la funció característica del conjunt de sortida segons el valor resultant de la primera part de la regla. En aquest cas s'obtidrà com a resultat del conseqüent de la regla R_k el conjunt *fuzzy* $\mu'_{k_{B_1}}(y)$ com:

$$\mu'_{k_{B_1}}(y) = \text{producte} \{ \beta_k, \mu_{B_1}(y) \}$$

- Agregació

Un cop s'han avaluat totes les regles (on total de T) i s'obtenen per cada una d'elles els conjunts difusos de sortida modificats, es realitza l'agregació de totes les regles per tal d'aconseguir un sol conjunt *fuzzy* resultat de l'actuació del mecanisme d'inferència. Aquesta agregació és l'operació matemàtica que permet considerar conjuntament la inferència duta a terme pel sistema. Es tracta d'una unió lògica que es tradueix per una t-conorma, típicament el màxim o la suma algebraica, i que obté com a resultat un conjunt *fuzzy* de sortida associat a la variable de sortida.

Aleshores, si s'escull l'operador màxim, el conjunt *fuzzy* de sortida resultant és:

$$\mu_{Sortida}(y) = \max\{ \mu'_{1B1}(y), \dots, \mu'_{KB2}(y), \dots, \mu'_{TBm}(y) \}$$

Si pel contrari escollim l'operador suma algebraica, el resultat de l'agregació és:

$$\mu_{Sortida}(y) = \text{sum} \{ \mu'_{1B1}(y), \dots, \mu'_{KB2}(y), \dots, \mu'_{TBm}(y) \}$$

És important fer constar que el conjunt difús de sortida ha de complir les propietats de tots els conjunts *fuzzy*, entre elles que el seu rang d'intensitats està inclòs entre 0 i 1.

IV.3.3 Desdifusió

Finalment després de l'agregació de les regles s'obté el conjunt difús $\mu_{Sortida}(y)$ com a representació de la variable de sortida. Ara bé, com s'ha comentat, el que el sistema ha de retornar és un valor concret, un escalar Z, que obté aplicant el bloc desdifusor. Per obtenir aquest valor escalar final s'apliquen un cop més mètodes matemàtics. Els mètodes més comuns són el del màxim i el del càlcul del centre de massa o centroide.

- Mètode del màxim

En el cas d'escollir aquest mètode,

$$Z = \text{màxim}(\mu_{Sortida}(y))$$

s'obté com a variable de sortida aquell en el que la funció característica del conjunt borrós de sortida és màxim. En general no és un mètode òptim, ja que es pot donar el cas que el conjunt *fuzzy* de sortida $\mu_{Sortida}(y)$ sigui màxim per més d'un valor y i aleshores escollir el valor de Z pot resultar complicat.

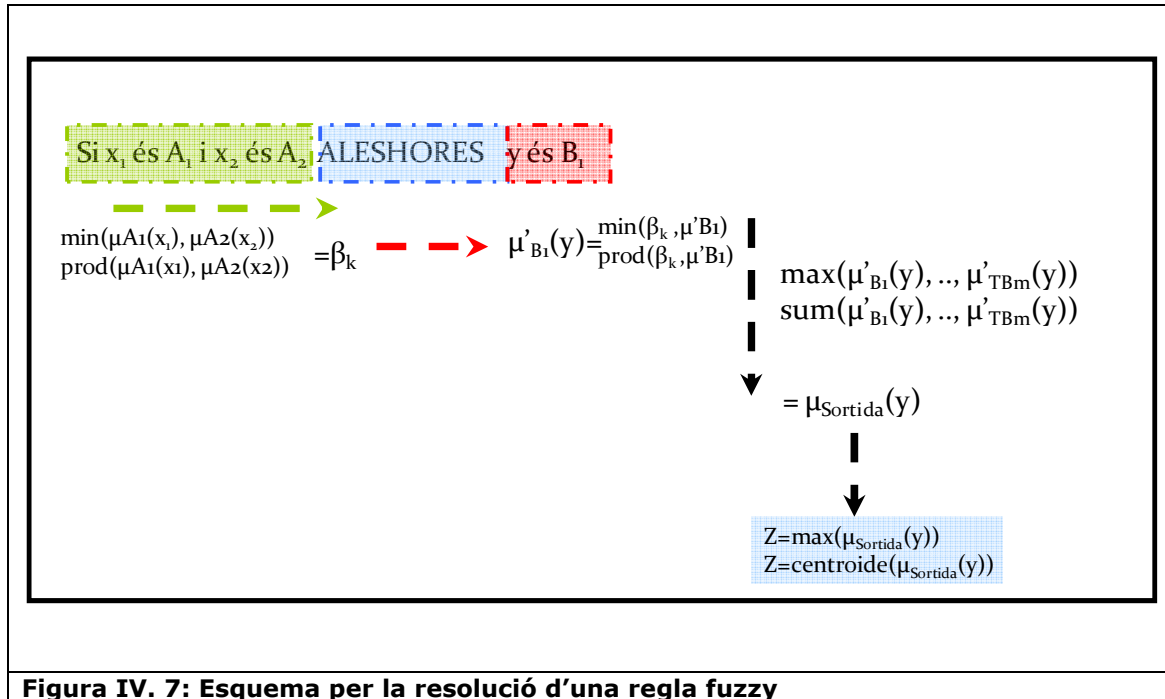
- Mètode del centroide

En aquest cas el valor de sortida correspon al centre de masses o centroide del conjunt resultat, que matemàticament es calcula tal i com es mostra en l'equació

$$Z = \int (y * \mu_{Sortida}(y) dy) / \int (\mu_{Sortida}(y) dy)$$

Aquesta opció proporciona una solució única i fàcil de calcular, ja que la majoria de conjunts tenen formes molt senzilles d'integrar (rectangles, triangles, etc...).

Per tal resumir cada una de les etapes necessàries per resoldre una regla es representa l'esquema de la figura IV.7.



IV.4 RESUM

En aquest capítol s'han presentat les bases de la lògica *fuzzy* ja que part del raonament que s'aplicarà en el sistema d'identificació proposat en aquesta tesi es basa en el raonament borrós. La *fuzzy logic* permet implementar amb un llenguatge matemàtic intuïtiu i senzill el raonament humà aconseguint interpretar informació ambigua i/o imprecisa. En els espectres Raman experimentals, la senyal útil (les bandes Raman) sempre va acompanyada d'una component de soroll que disminueix la relació senyal a soroll de l'espectre i que inclús pot emascarar les bandes Raman. Aquesta circumstància provoca que els valors dels índex de similitud emprats per valorar la similitud entre espectres no siguin directament interpretables. És en aquest escenari on s'ha plantejat el disseny d'un sistema borrós que permet traduir les mesures de similitud obtingudes a un grau de semblança dels espectres considerats. El reconeixement o no de l'espectre Raman desconegut serà aleshores el resultat

d'aplicar un sistema fuzzy governat per una sèrie de regles que emulen el procés de comparació que aplica l'analista.

CAPÍTOL V:

SISTEMA D'IDENTIFICACIÓ AUTOMÀTICA BASAT EN L'ACP I LÒGICA BORROSA. DISSENY I IMPLEMENTACIÓ

Com ja s'ha enunciat l'objectiu principal d'aquesta tesi és establir una metodologia de processat que permeti la identificació automàtica d'espectres Raman a partir de la seva comparació amb una sèrie d'espectres coneguts (llibreria espectral). En un cert sentit la idea que s'amaga darrera del plantejament d'aquest sistema forma part del que es considera la raó principal del *data mining*⁴⁶: automatitzar l'habilitat humana del reconeixement de patrons. A tal efecte en aquest treball de tesi s'escullen unes mètriques que permeten quantificar la similitud dels espectres comparats, i es proposa interpretar el resultat obtingut mitjançant un raonament borrós amb el fi de concloure si l'espectre desconegut es pot identificar o no amb algun dels patrons considerats.

V.1 PLANTEJAMENT GENERAL I REQUISITS DE PRE-PROCESSAT

V.1.1 Metodologia de la identificació i/o reconeixement

Tal i com s'ha anunciat en el Capítol II, un espectre Raman és únic i permet reconèixer el material del que prové de manera inequívoca (sempre i quan sigui una mesura amb suficient qualitat per tal de poder reconèixer les seves bandes Raman). Aquest reconeixement es pot fer de manera visual, comparant el desconegut amb espectres coneguts anomenats patrons. Aquesta comparació es sol fer seguint dues metodologies: una consisteix en localitzar la posició freqüencial de les bandes Raman, sobretot les més intenses, i comparar-les amb les dels espectres patrons; l'altre consisteix en una comparació global de tot l'espectre, és a dir tenint en compte la seva forma^{58,59}. En tots dos casos el que es fa és comparar un espectre desconegut amb un de conegut, i per tant és necessari disposar d'una llibreria espectral o *base de*

*dades*ⁱⁱ en la que s'emmagatzemen els espectres de referència. La forma en la que es guarden els patrons (llibreria espectral de referència) és diferent en funció del mètode escollit. Així, pel que fa a la primera opció cal disposar de les posicions de les seves bandes espectrals, mentre que en el segon cas cal disposar de tot l'espectre. En ambdues aproximacions és inevitable la interpretació de qui realitza la inspecció visual, totes dues són anàlisis inherentment subjectives on la fiabilitat i la probabilitat d'èxit van lligades a l'experiència de l'analista. Per fer aquest procediment més ràpid i objectiu en aquest treball de tesi es planteja un sistema que segueix les mateixes pautes que la inspecció visual però que és automàtic, buscant minimitzar la intervenció dels experts.

Concretament en aquesta tesi s'ha implementat un sistema d'identificació basat en el concepte de comparació global dels espectres. Es considera aquesta opció la més adequada ja que d'aquesta manera es disposa d'una percepció més general de la informació, podent reconèixer espectres a partir de totes les seves característiques. També es planteja aquesta opció pensant en els espectres Raman amb moltes bandes, on localitzar totes les seves bandes seria una tasca força costosa. Aquests espectres solen correspondre a materials amb estructures moleculars complexes, com per exemple els pigments sintètics orgànics.

Típicament un espectre Raman pot ser interpretat com un vector d'uns 1000 a 1500 punts de manera que la llibreria espectral de referència pot tenir dimensions elevades. Aquest inconvenient el resollem aplicant a la llibreria de patrons un mètode de reducció de dimensions: l' Anàlisi per Components Principals (ACP). Així, el disseny del sistema es planteja amb tres etapes (figura V.1).

ⁱⁱ S'entén com a base de dades l'emmagatzematge dels espectres Raman patrons

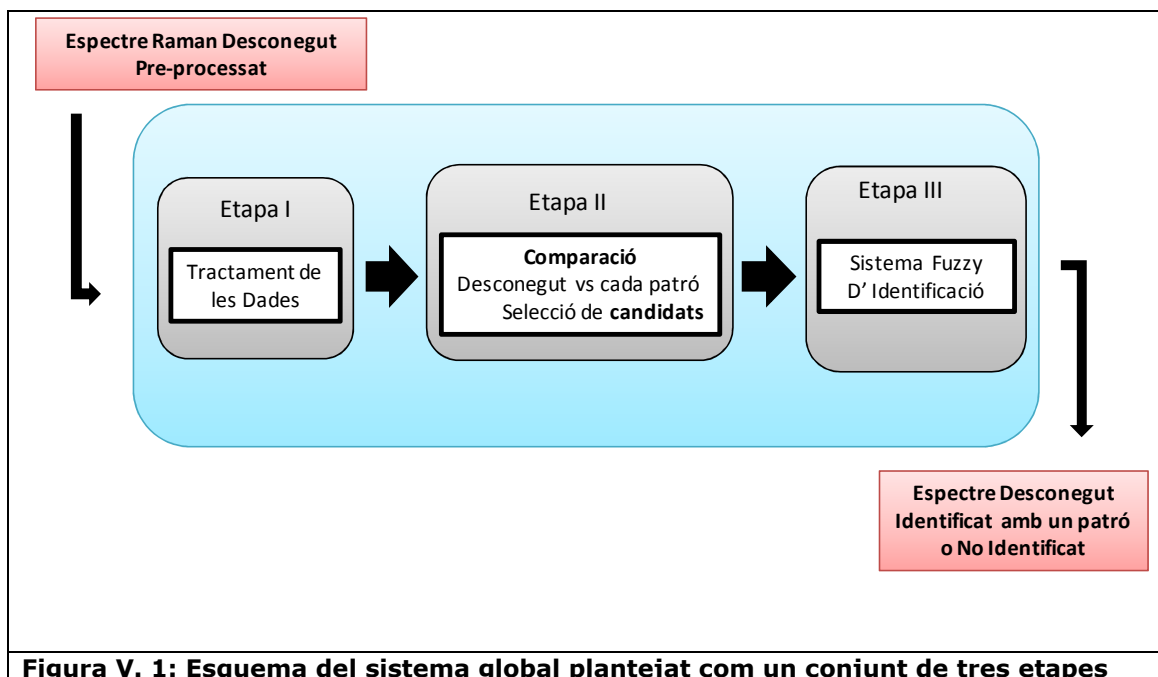


Figura V. 1: Esquema del sistema global plantejat amb un conjunt de tres etapes

La primera etapa del sistema d'identificació que es proposa s'encarrega d'homogeneïtzar el format original dels espectres i aplicar la reducció de dimensions. Seguidament, en l'etapa II es comparen els espectres Raman reduïts, el desconegut amb cada un dels patrons de referència. Per això s'utilitza una mètrica que quantifica la similitud entre els espectres Raman. Concretament, s'utilitzen dos operadors matemàtics com a eines de similitud, que són la Distància i la Correlació. Tots dos operadors són molt habituals en el entorn del reconeixement de senyals i de classificació ja que permeten valorar com de semblants o diferents són dos senyals. Finalment, en la tercera etapa s'interpreten les mesures de similitud per concloure si l'espectre desconegut pot ser o no identificat amb algun dels patrons. Aquesta decisió la realitza un sistema basat en lògica borrosa.

V.1.2 Requeriments de pre-processat dels espectres Raman

El principal objectiu de l'etapa I és aplicar una reducció dimensional en els espectres Raman, tant pels patrons com per cada un dels desconeguts que es vulguin identificar. L'eina escollida ha estat l'Anàlisi per Components Principals.

Perquè l'ACP tingui consistència i permeti obtenir una reducció de les dades òptima i representativa, cal que la llibreria de partida compleixi una sèrie de condicions inicials d'homogeneïtat en el format de les dades. Per això, els espectres Raman que es sotmeten a l'ACP han de ser tractats prèviament per tal de que estiguin definits sota les mateixes condicions, tant pel que fa a les variables, és a dir pels mateixos números

d'ona i dins del mateix marge freqüencial, com pel que fa a les seves intensitats que han d'estar en la mateixa escala.

Aleshores per complir la primera condició s'ha de comprovar que tots ells comparteixin un marge de números d'ona ω , aleshores, es realitza una interpolació dels espectres que assegurarà que les N coordenades dels espectres originals corresponguin als mateixos números d'ona ω_i . Un cop estandarditzat l'eix d'abscisses dels espectres cal normalitzar l'eix d'ordenades, és a dir, posar en una mateixa escala de mesura les intensitats Raman.

La intensitat Raman és un valor en unitats arbitràries i depèn del propi material però també d'altres condicions com ara la intensitat del làser amb el què es fa la mesura. Si per exemple es mesura l'espectre Raman d'un material amb làsers diferents (per exemple un làser vermell i un verd) les mesures poden resultar diferents en el sentit de que les intensitats absolutes de les seves bandes espectrals no tenen perquè coincidir. Si es normalitzen els espectres Raman de manera que comparteixin el mateix rang en intensitats, s'aconsegueix independitzar la intensitat de les bandes Raman de les condicions de mesura. Analitzant la literatura especialitzada en el tractament espectral es poden trobar diversos algorismes de normalització, com ara dividir cada espectre per la seva àrea total, fer el logaritme de les intensitats o bé dividir cada punt de l'espectre per la seva intensitat màxima (la intensitat de la seva banda fonamental). En el cas d'aquest estudi es normalitzen els espectres aplicant el que es coneix com normalització lineal uniforme²⁶ de tal manera que els espectres queden definits en el marge d'intensitats [0,1]. Aleshores, la banda fonamental té intensitat unitària i es manté la seva relació amb les bandes secundàries (es respecten les intensitats relatives). L'expressió de la normalització es defineix en l'equació **(eV. 1)**,

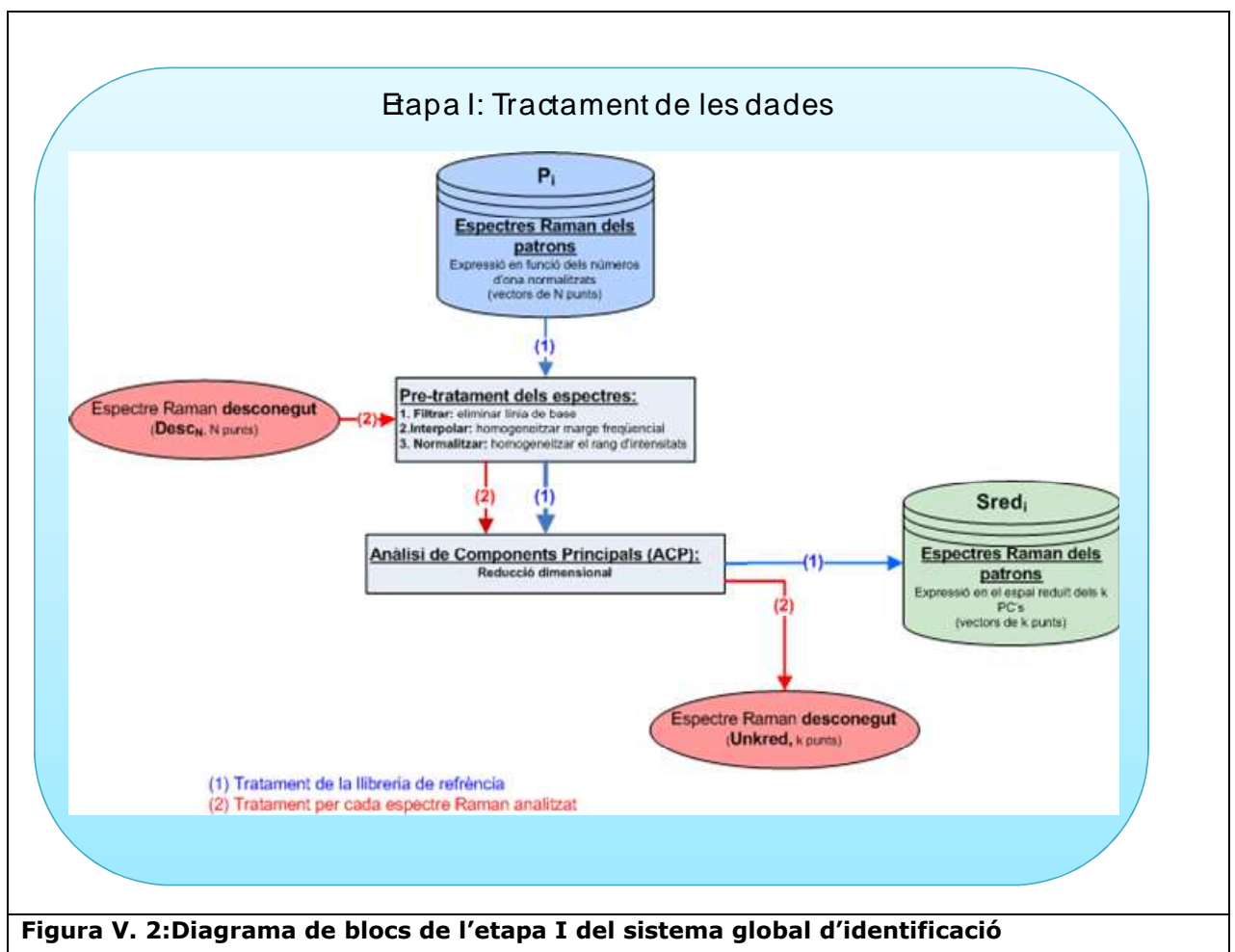
$$E_{norm}(i) = \frac{E(i) - E_{min}}{E_{max} - E_{min}} \quad \text{(eV. 1)}$$

on E_{min} i E_{max} són la intensitat mínima i màxima respectivament de l'espectre.

Finalment, per una qüestió d'eficiència del sistema, els espectres han de ser de màxima qualitat. És a dir, les condicions de mesura dels espectres han de ser les òptimes per disposar dels espectres més "ideals" possible. El soroll inherent a la mesura es pot reduir mitjançant filtres (tant a nivell hardware com software) o bé repetint les mesures en el laboratori optimitzant els paràmetres de captura (número de acumulacions, temps de mesura...). En aquest sentit és necessari reduir la campana

de fluorescència (Capítol II), ja que es tracta d'un soroll que efecte a les intensitats (pot emascarar bandes) i introdueix una línia de base a l'espectre que afectaria als càlculs relatius a la variància entre les variables originals a l'hora de fer l' ACP. La línia de base provocada per l'efecte de la fluorescència es pot eliminar per exemple mitjançant eines de software, tant pròpies de programes estàndards de tractament de senyal (en aquest treball s'ha fet servir el *Labspec* i les seves eines de tractament d'espectres), com amb algorismes matemàtics dissenyats específicament.

Un cop s'han escollit els espectres Raman que constituïran la llibreria espectral de referència expressats en el mateix "format" i en les millors condicions possibles, s'aplica la reducció dimensional d'aquests mitjançant l' ACP. Aquest tractament dels espectres, patrons i desconeguts, es dur a terme en l'etapa I. En la figura V.2 es mostra el diagrama de blocs d'aquesta etapa.



Amb l'Anàlisi de Components Principals de la llibreria espectral de referència s'aconsegueix una nova versió de la llibreria formada pels espectres patrons

expressats en l'espai reduït dels k PCs considerats. La figura V.3 recull com queda la llibreria de patrons simulats del apartat II.4.2 (Capítol III) un cop s'aplica l'etapa I del sistema. En la mateixa figura es pot veure com es tracta un espectre que representa el desconegut a analitzar. En aquest cas la reducció permet expressar els espectres Raman com a vectors de 3 coordenades ($k=3$).

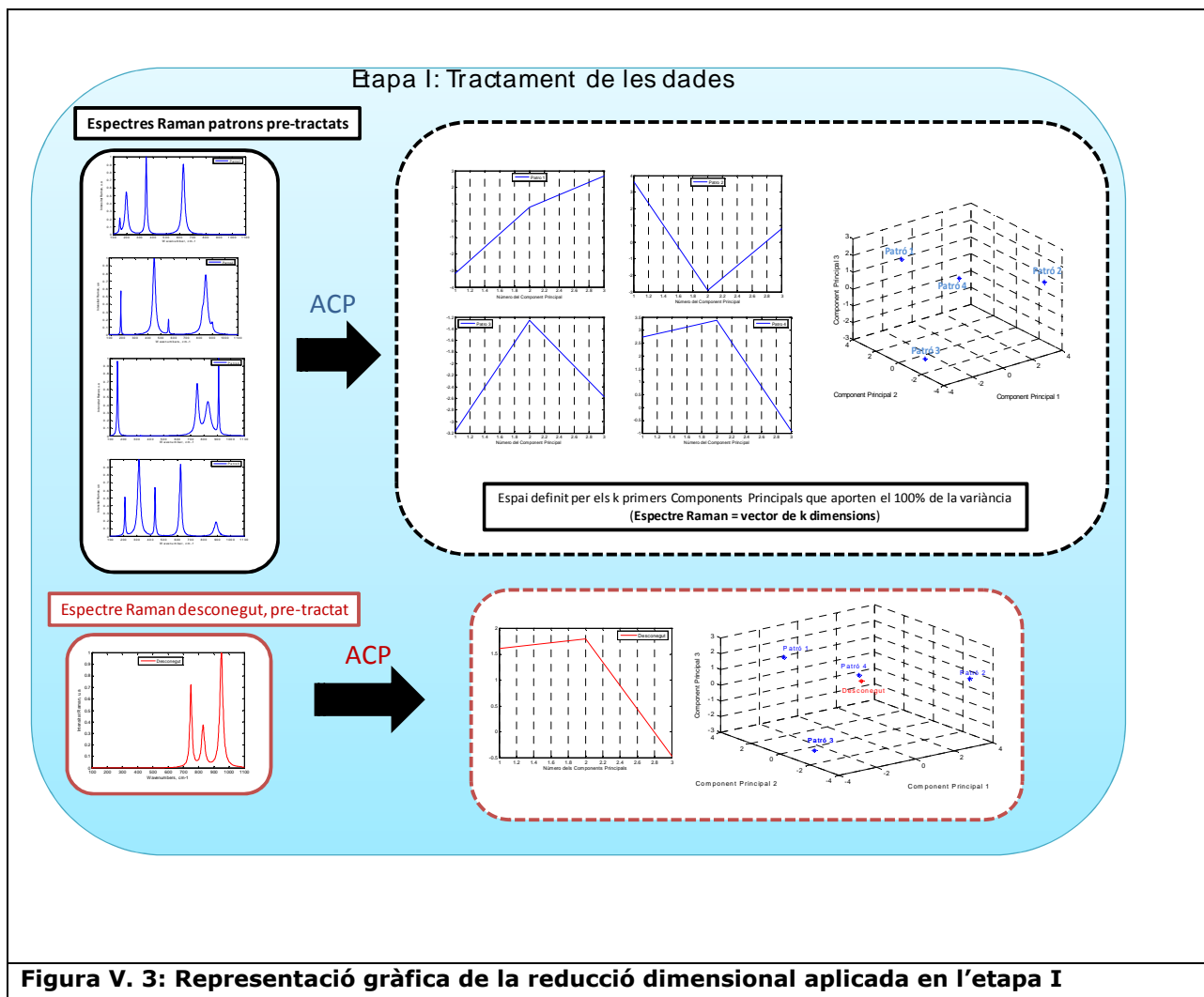


Figura V. 3: Representació gràfica de la reducció dimensional aplicada en l'etapa I

V.2 MESURES DE SIMILITUD. QUANTIFICACIÓ DE LA SEMBLANÇA ENTRE ESPECTRES

Per tal de determinar com s'assemblen els espectres Raman es fa servir un índex de similitud que quantifica la semblança entre els espectres que es comparen. Existeixen diverses mètriques que permeten mesurar la similitud entre senyals, de totes elles les

més utilitzades en enginyeria són la distància euclidiana i la correlació. Cal destacar que gràcies a l'ACP (etapa I) la rapidesa en les operacions augmenta.

V.2.1 Distància euclidiana com a mesura de similitud entre espectres Raman

Existeixen diferents expressions per mesurar la distància entre dos punts (Euclidiana, de Manhattan, de Mahalannobis, etc...) ^{60,61,62} però el seu objectiu és sempre el mateix: la distància és una mètrica que quantifica lo propers o allunyats que estan dos punts en un espai determinat. Aquesta mesura de proximitat permet establir relacions de similitud entre conjunts de dades (vectors, matrius, plans, etc...). Es tracta d'una eina senzilla de manejar molt habitual en enginyeria. La distància més universal és la Distància Euclidiana, ED, que s'expressa tal i com es mostra en l'equació **(eV.2)**,

$$ED(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x(i) - y(i))^2} \quad \text{(eV. 2)}$$

on x i y són dos vectors de N coordenades.

Vista com a mesura de similitud, la distància té l' avantatge d'estar acotada inferiorment pel valor 0. De manera que quan les dades comparades coincideixen, la distància entre elles és exactament 0. Aquesta cota inferior ens permetrà reconèixer inequívocament quan els dos espectres Raman comparats són idèntics. Per una altra banda, com més gran és el valor de la distància, més diferents són les senyals comparades, fet que permet relacionar el nivell de semblança entre senyals amb el valor de distància de manera intuïtiva.

En el cas que ens ocupa s'ha escollit la distància euclidiana com a índex de similitud per comparar els espectres Raman quan aquests ja han estat reduïts a vectors de k coordenades, $S_{red,i}$. És a dir, la mesura de distància s'aplicarà en l'espai dels Components Principals. En aquestes expressions cada valor $S_{red,ij}$ representa la coordenada (score) del patró i pel Component Principal j (PC_j).

Per escollir el valor k de PCs que definiran els espectres s'ha aplicat el criteri de seleccionar els PCs que aporten el 100% de la variància total de les dades (Annex B). La figura V.4 resumeix els passos necessaris per obtenir les noves expressions dels patrons, $S_{red,i}$.

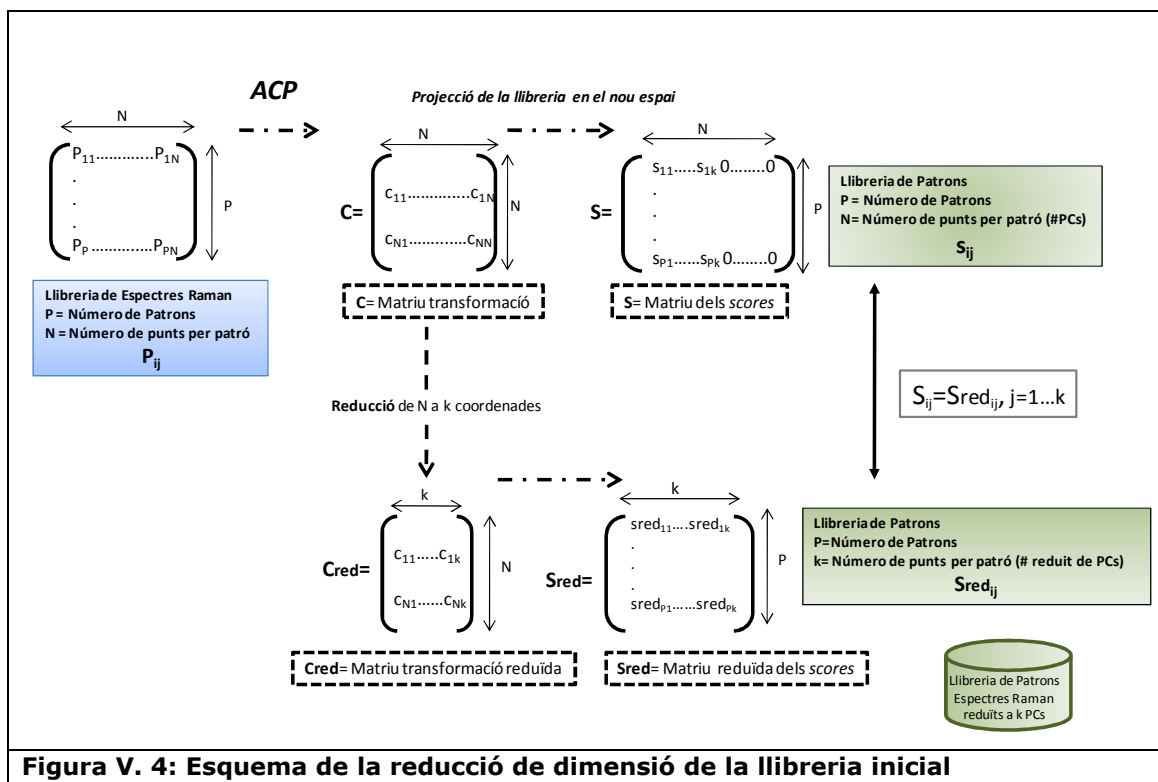


Figura V. 4: Esquema de la reducció de dimensió de la llibreria inicial

Un cop s'ha definit el número de PCs que es faran servir per definir els espectres patrons, es disposa d'un espai de dimensió reduïda (k-dimensions) on s'expressa també l'espectre Raman desconegut que es vol identificar, Unk_{red} .

Segons la metodologia que es proposa per implementar el sistema d'identificació, en les comparacions que es duen a terme intervien l'espectre Raman incògnita i cada un dels patrons considerats, sent tots ells vectors de k punts. Cal per tant aplicar les mesures de distància sobre les parelles Unk_{red} - S_{red_i} tal i com mostra l'equació **(eV.3)**

$$ED(Unk_{red}, S_{red_i}) = \sqrt{\sum_{j=1}^k (Unk_{red}(j) - S_{red_i}(j))^2} \quad \text{(eV. 3)}$$

Per obtenir alguns dels paràmetres de disseny del sistema, és necessari avaluar la similitud entre tots els patrons. Per tant, es poden distingir dues línies d'aplicació de l'índex de similitud en l'espai dels k PCs:

- Càlcul de distàncies entre espectres patrons (S_{red_i})
- Càlcul de distàncies entre patrons i desconegut (S_{red_i} i Unk_{red}).

V.2.1.1 Distància entre patrons en l'espai de k dimensions definit pels Components Principals

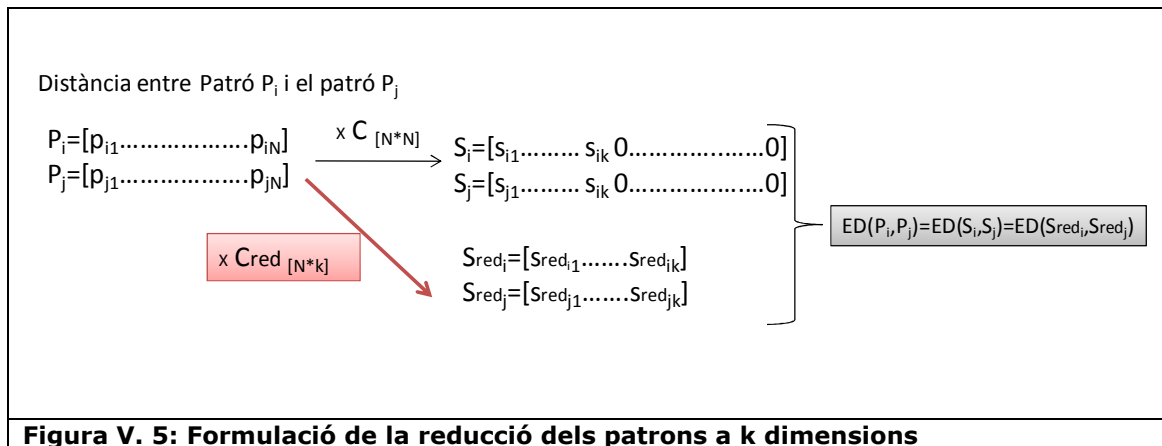
Per tal d'avaluar com de semblants són els espectres Raman patrons, es calcula la ED entre ells. Cal recordar que la principal propietat de l'ACP és que permet mantenir en

el espai de k dimensions tota la informació definida en l'espai inicial de N dimensions. També és important saber que el canvi de base que implica l'ACP manté la distància original entre dos espectres de la llibreria de referència en el espai definit per les noves variables. Així doncs el valor de la ED entre dos espectres S_{red_i} i S_{red_j} és el mateix que el que s'obtindria entre P_i i P_j . Pel mateix motiu la norma dels espectres patrons es manté en ambdós espais, recordant que la norma del vector v és

$$\|v\| = \sqrt{v_1^2 + \dots + v_N^2} \quad (\mathbf{eV. 4})$$

on v_i amb $i=1\dots N$ son las coordenades de v , es compleix que $\|P_i\| = \|S_{red_i}\|$.

Tal i com s'ha vist, com a resultat d'aplicar l'etapa I s'obtenen les matrius $C [N*N]$ i $C_{red}[N*k]$ que permeten expressar els patrons en dos formats diferents en l'espai dels PCs: S_i i S_{red_i} . Totes dues expressions estan lògicament relacionades i, com que en aquest cas els k PCs seleccionats recullen el 100% de la variància total del conjunt de dades inicial, les dues definicions de l'espectre contenen exactament la mateixa informació. Així, cal comentar que tant S_{red_i} com S_i permeten recuperar l'expressió original del patró P_i . En la figura V.5 es resumeix la relació entre aquestes tres formes d'expressar un espectre Raman patró.



V.2.1.2 Distància entre desconegut i patrons en l'espai de k dimensions definit pels Components Principals

Per tal d'identificar l'espectre desconegut es quantifica la seva similitud amb cada un dels patrons de referència. L'espectre incògnita ($Desc_N$) es projecta en l'espai de N-dimensions definit pels N Components Principals obtinguts després d'aplicar l'ACP a la

llibreria espectral. Amb aquest canvi de base s'obté un vector de N punts Unk_N , però també a partir de C_{red} s'obté un vector de dimensió k que correspon a l'expressió reduïda de Unk_N en l'espai dels k Components Principals, Unk_{red} (veure figura V.6).

Quan l'espectre desconegut ($Desc_N$) no correspon a un dels un patrons, les coordenades del vector Unk_N , Unk_j des de $j=k+1$ fins a $j=N$, no són zero contràriament al que passa amb els patrons. Com a conseqüència, el vector Unk_{red} definit en l'espai de k dimensions no manté tota la informació de l'espectre original ($Desc_N$). És a dir, en la reducció de l'espectre desconegut de N a k PCs es perd informació. Per conseqüent no s'obté el mateix valor per la distància entre el desconegut i els patrons quan s'aplica sobre el seu format original o quan es fa sobre les seves expressions en l'espai reduït dels Components Principals (veure figura V.6).

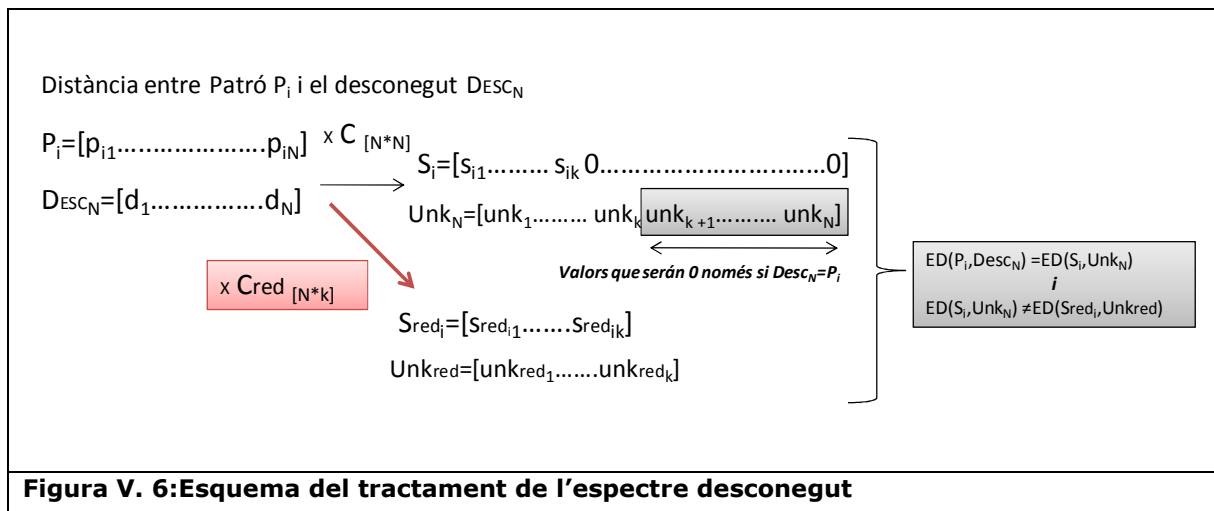


Figura V. 6: Esquema del tractament de l'espectre desconegut

En definitiva, la reducció de l'espectre desconegut, $Desc_N$, en l'espai dels k PCs, Unk_{red} , dur implícit una pèrdua d'informació. Aquesta pèrdua serà més gran com més diferent sigui aquest espectre desconegut dels patrons. El motiu d'aquesta circumstància és degut a que l'espai dels Components Principals es defineix en funció dels espectres patrons, tenint en compte les seves característiques, les seves coincidències i diferències. De manera que un cert valor de Components Principals (k) aporten el 100% d'aquesta informació, i si s'expressen els patrons en funció d'aquestes k noves variables, ens assegurem que sempre es podran reconstruir els espectres en el seu format original a partir de la matriu C_{red} . Ara bé, aquesta dualitat entre $Sred_i$ i P_i no es pot assegurar per qualsevol espectre, $Desc_N$, que no pertany a la llibreria. Per espectres externs a la llibreria de referència, l'expressió Unk_{red} pot no ser suficientment significativa, i dur implícit una pèrdua d'informació. Degut això les

distàncies entre l'espectre Unk_{red} i els patrons S_{red_i} no seran necessàriament representatives de la similitud dels espectres $Desc_N$ i P_i .

Un cop detectat aquest inconvenient s'ha definit un factor de correcció, FC, que compensi en el càlcul de la distància aquesta pèrdua d'informació inherent a la reducció de l'espectre $Desc_N$. Amb aquest factor de correcció és possible dur a terme la comparació, mitjançant l'operador distància, del desconegut amb tots els patrons en l'espai dels k PCs. El FC s'obté a partir de la quantificació del contingut informatiu que "es perd" quan l'espectre $Desc_N$ passa a ser representat per Unk_{red} . A continuació es resumeix la metodologia que s'ha aplicat per definir la variable correctiva FC.

L'Anàlisi per Components Principals assegura que si es mantenen tots els Components Principals (el mateix número que les variables originals, N) qualsevol senyal definit en aquesta nova base manté tota la informació original. Així doncs, l'espectre Unk_N aporta exactament la mateixa informació que l'espectre Raman original $Desc_N$. Aleshores es compleix sempre que:

$$\|Unk_N\| = \|Desc_N\| \quad (cl. 1)$$

Per una altra banda, al realitzar la reducció de dimensió del vector Unk_N al vector Unk_{red} mitjançant la matriu C_{red} , es poden donar dues situacions:

- Que l'espectre desconegut correspongui a un dels patrons de la llibreria de referència, i aleshores s'obté:

$$\|Unk_N\| \approx \|Unk_{red}\| \approx \|S_{red_i}\| \quad (cl. 2)$$

- Que l'espectre Raman que es vol identificar no correspongui a cap dels espectres patrons, o que presenti fortes variacions respecte a un d'ells. En qualsevol d'aquests dos casos s'obté:

$$\|Unk_N\| \neq \|Unk_{red}\| \quad (cl. 3)$$

En aquest darrer cas (cl. 3), la relació entre el Unk_{red} i els S_{red_i} no serà representativa de la relació entre els espectres Raman $Desc_N$ i P_i , sinó que estarà alterada per la pèrdua d'informació i per tant la ED entre ells és contaminada per aquest factor d'error. Ara bé és possible quantificar aquesta pèrdua d'informació i definir el factor de correcció, FC, per tal de compensar-la.

Així, tal i com es mostra en les figures V.5 i V.6, l'espectre desconegut i cada un dels patrons P_i es poden representar en els diferents espais que s'estan considerant, de la següent manera:

- $Desc_N = [d_1, \dots, d_N]$ que té norma igual a $\|Desc_N\|$
- $Unk_N = [Unk_1, \dots, Unk_N]$ amb norma $\|Unk_N\|$, que segons (cl. 1) és igual a $\|Desc_N\|$

I en l'espai dels k PCs el vector representant de l'espectre desconegut és:

- $Unk_{red} = [Unk_{red1}, \dots, Unk_{redk}]$, amb norma $\|Unk_{red}\|$

De la mateixa forma es defineixen per cada patró els següents vectors:

- $P_i = [p_{i1}, \dots, p_{iN}]$, i la seva norma $\|P_i\|$
- $S_i = [S_{i1}, \dots, S_{iN}]$ espectre Raman patró definit en l'espai dels N PCs, i la seva norma $\|S_i\|$, que també segons (cl. 1) és igual a $\|P_i\|$
- $S_{red_i} = [S_{red_{i1}}, \dots, S_{red_{ik}}]$, expressió reduïda de S_i , i la seva norma $\|S_{red_i}\|$, que com s'ha vist és igual a $\|S_i\|$ i per tant a $\|P_i\|$

Aleshores, les distàncies entre el desconegut i cada un dels patrons també es poden definir en els diferents espais com:

- $ED(Desc_N, P_i) = \sqrt{(d_1 - p_{i1})^2 + \dots + (d_N - p_{iN})^2}$, en l'espai dels N números d'ona normalitzats (espai original dels espectres Raman)
- $ED(Unk_N, S_i) = \sqrt{(Unk_1 - S_{i1})^2 + \dots + (Unk_N - S_{iN})^2}$, en l'espai dels N Components Principals
- $ED(Unk_{red}, S_{red_i}) = \sqrt{(Unk_{red1} - S_{red_{i1}})^2 + \dots + (Unk_{redk} - S_{red_{ik}})^2}$, en l'espai definit pels k Components Principals

Per tal que la reducció de dimensió no alteri la mesura de similitud i tenint en compte que les normes i les distàncies dels patrons es mantenen en ambdós espais (espai de números d'ona i el de k PCs), s'estableix com a condició inicial necessària que:

- $ED(Desc_N, P_i) =^{(1)} ED(Unk_N, S_i) =^{(2)} ED(Unk_{red}, S_{red_i})$

La igualtat ⁽¹⁾ es confirma amb (cl. 1), mentre que la ⁽²⁾ és posada en dubte per la (cl. 3). En concret, desenvolupant l'expressió de la distància $ED(Unk_N, S_i)$ i tenint en compte que les coordenades S_{ij} són 0 a partir de $j=k+1$ i fins $j=N$, s'obté :

$$ED(Unk_N, S_i) = \sqrt{(Unk_1 - S_{i1})^2 + \dots + (Unk_k - S_{ik})^2 + (Unk(k+1))^2 + \dots + (Unk_N)^2}$$

Tenint en compte que es compleix que $S_{ij} = S_{red_{ij}}$ i que $Unk_j = Unk_{red_j}$ per qualsevol valor j de 1 a k , (cl.4), les distàncies $ED(Unk_N, S_i)$ i $ED(Unk_{red}, S_{red_i})$ es poden relacionar de la següent manera:

- $ED(Unk_N, S_i)^2 = ED(Unk_{red}, S_{red_i})^2 + (Unk_{(k+1)}^2 + \dots + Unk_N^2)$

És a dir, les distàncies en els dos espais de senyal difereixen en la suma dels quadrats dels termes de Unk_j amb $j=k+1$ fins $j=N$, $(\sum_{j=k+1}^N Unk_j^2)$. El Factor de Correcció de la distància entre un espectre Raman desconegut i qualsevol patró es defineix doncs com:

$$FC = \sqrt{\sum_{j=k+1}^N Unk_j^2} \quad (\text{eV. 5})$$

Si es té en compte que la norma del vector Unk_N és:

$$\|Unk_N\| = \sqrt{(Unk_1)^2 + \dots + (Unk_k)^2 + (Unk_{(k+1)})^2 + \dots + (Unk_N)^2}$$

i que la del vector Unk_{red} és:

$$\|Unk_{red}\| = \sqrt{(Unk_{red1})^2 + \dots + (Unk_{redk})^2},$$

considerant la (cl.1) i la (cl.4), el factor FC es pot expressar com una relació entre aquestes normes tal com:

$$FC^2 = \|Unk_N\|^2 - \|Unk_{red}\|^2 = \|Desc_N\|^2 - \|Unk_{red}\|^2 \quad (\text{eV. 6})$$

Cal remarcar que obtenir el FC no suposa un esforç computacional afegit important i que lògicament, en el cas en el que l'espectre desconegut sigui igual a un dels patrons de la llibreria, el seu valor serà igual a 0 (no es perd informació en la reducció dimensional).

Finalment la mesura de similitud proposada per quantificar la semblança entre un espectre Raman desconegut, Unk_{red} , i els patrons de la llibreria S_{red_i} , és:

$$ED_{FC}(Unk_{red}, S_{red_i}) = \sqrt{ED(Unk_{red}, S_{red_i})^2 + FC^2} \quad (\text{eV. 7})$$

V.2.2 Correlació com a mesura de similitud entre espectres Raman

Una altra eina matemàtica molt emprada en processat de la informació és la correlació lineal^{63,64,65}, també anomenada coeficients de Pearson o coeficients de correlació (C).

Els coeficients de Pearson són un mètode estàndard que es fa servir habitualment per estimar el grau de interdependència entre dos series o senyals finits a partir de trobar la relació entre les variables. La seva principal avantatge és que les senyals, espectres en aquest cas, no han d'estar definides en la mateixa escala de mesura. La seva expressió matemàtica és:

$$C(x,y) = \frac{\sum_i [(x(i) - mx) \cdot (y(i) - my)]}{\sqrt{\sum_i (x(i) - mx)^2} \sqrt{\sum_i (y(i) - my)^2}} \quad (\text{eV. 8})$$

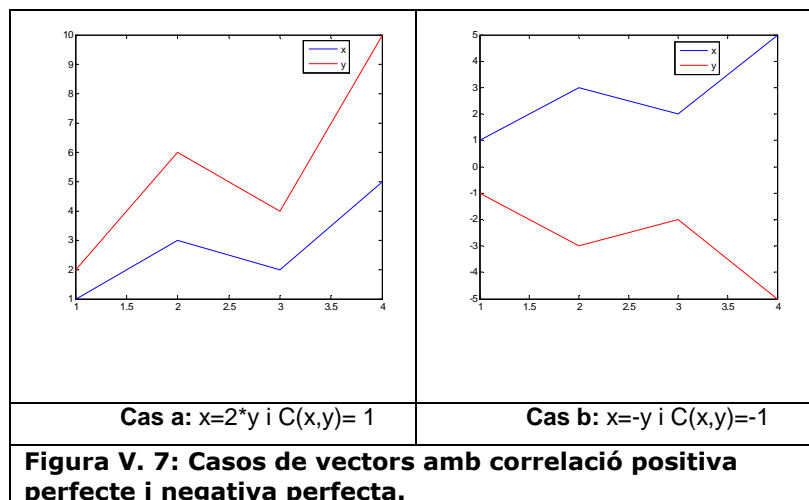
on m_x i m_y són les mitges dels vectors x i y , tots dos de N dimensions, i definides com $m_x = 1/N \cdot \sum_{i=1}^N x(i)$ i $m_y = 1/N \cdot \sum_{i=1}^N y(i)$.

Els valors dels coeficients de correlació estan acotats per l'interval $[-1, +1]$, és a dir: $-1 < C(x,y) < 1$.

Es distingeixen tres casos límits que són:

- $C(x,y)_{\text{màxima}} = 1$: el valor màxim indica que existeix una dependència lineal directa entre els vectors x i y , una correlació positiva perfecta.
- $C(x,y)_{\text{nul·la}} = 0$: aquest cas es dona quan no existeix cap relació entre x i y . Es diu que són vectors ortogonals o incorrelats.
- $C(x,y)_{\text{mínima}} = -1$: el valor mínim representa el cas on la dependència entre x i y és linealment inversa. Aquest cas es coneix com correlació negativa perfecta.

A la figura V.7 es mostren dos exemples amb vectors de 9 coordenades. En el cas_a els dos vectors tenen correlació màxima igual a 1 i en el cas_b són imatges especulars i tenen una correlació igual a -1.



En el *cas_a*, tot i que les coordenades dels vectors no són exactament iguals, el coeficient de Pearson entre ells és màxim ja que aquests no depenen de l'escala de mesura dels senyals. Per aquest motiu, quan els espectres comparats són una combinació lineal l'un de l'altre, i per tant coincideixen en la seva forma, l'operador "reconeix" aquesta coincidència i s'obté el valor màxim 1.

Plantegem quina seria l'equivalència d'aquests dos casos quan les dades són espectres Raman en el seu format original (definits en l'espai dels números d'ona normalitzats).

El *cas_a* correspondria a aplicar l'operador de correlació sobre dos espectres Raman provinents del mateix material però mesurats en condicions diferents. En un cas així, les intensitats absolutes no coincidirien però si hi hauria una certa relació en les relatives. Per tant, el fet de que els coeficients indiquessin la coincidència dels espectres seria un bon resultat. De fet, si es normalitzen els espectres Raman s'obtidran els mateixos espectres.

Per una altra banda el *cas_b*, correspondria al cas on un dels espectres Raman fos la imatge especular de l'altre. Ara bé aquesta situació no té sentit ja que les bandes Raman són sempre d'intensitat positiva. Per tant, si la mesura dels coeficients es fa directament sobre els espectres Raman de N coordenades, el valor -1 no s'obtidrà mai.

Ara bé, en el sistema d'identificació que s'ha dissenyat en aquesta tesi, les mesures de similitud es duen a terme entre espectres Raman expressats en l'espai dels Components Principals. Per tant, cal veure si els dos casos que s'acaben de plantejar tenen sentit quan es treballa amb les expressions S_{red_i} i Unk_{red} dels espectres. La principal diferència en el fet d'emprar les noves expressions dels espectres Raman és que les intensitats poden prendre valors negatius.

Amb aquestes noves condicions es simula el *cas_a* agafant un espectre Raman reduït en el espai de senyal dels k PCs i multiplicant-lo per un factor α . En concret, i fent ús de l'exemple de la figura V.3, s'agafa $Desc_N = \alpha * P_2$. Aquesta relació de linealitat entre els espectres es tradueix en l'espai dels Components Principals de la mateixa manera, és a dir que $Unk_N = \alpha * S_2$ i $Unk_{red} = \alpha * S_{red_2}$. Per tant, si es calcula el coeficient de correlació entre aquests dos espectres, $C(S_{red_2}, Unk_{red})$, s'obté 1.0. És a dir, s'obté el mateix resultat que si es calcula sobre els espectres Raman en format original i aquest

valor permet veure que els espectres estan correlats o són iguals. Així doncs, quan dos espectres Raman són linealment dependents, també ho són les seves expressions en l'espai dels PCs, i aleshores els coeficients de correlació aplicats sobre els espectres de k coordenades permeten deduir que són espectres Raman provinents del mateix material. Encara que no comparteixen les mateixes intensitats absolutes, si coincideixen les relatives i tenen la mateixa forma (veure figura V.8).

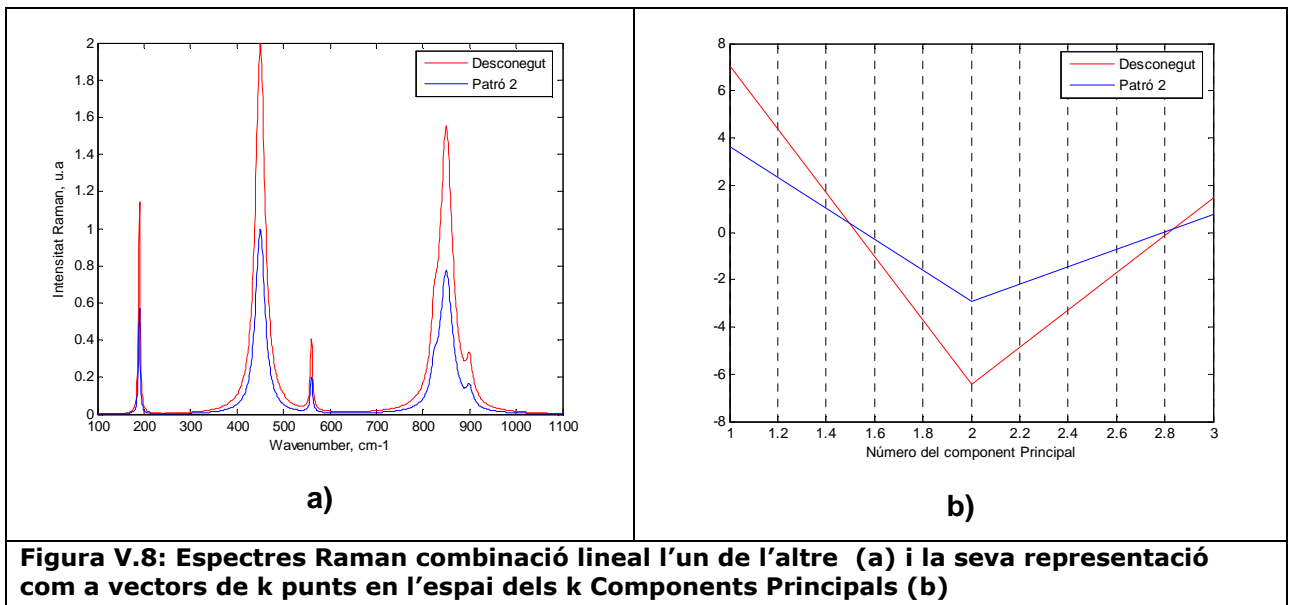


Figura V.8: Espectres Raman combinació lineal l'un de l'altre (a) i la seva representació com a vectors de k punts en l'espai dels k Components Principals (b)

Cal destacar que aquesta situació no es donaria amb la distància euclidiana ja que aquesta mesura es veu afectada per les diferències en les intensitats, i per tant el resultat seria tal que $ED(S_{red_2}, Unk_{red}) \neq 0$. Amb la distància no s'obtidria el valor de "similitud màxima".

En general es pot considerar que la correlació és una mètrica que quantifica més la similitud en la forma que no pas la coincidència de cada una de les variables. Per contra, la distància euclidiana valora la igualtat coordenada a coordenada, i per això en el cas_a la distància euclidiana entre els espectres S_{red_2} i Unk_{red} no és 0. Aquest índex de similitud no permet reconèixer quan dos senyals són linealment dependents. Aquest resultat podria suposar un problema quan s'utilitzés aquest índex per quantificar la similitud d'espectres Raman. Ara bé, en el cas que ens ocupa els espectres Raman són tots normalitzats com a requisit per l'ACP (etapa I). Per això en aquest sistema si es compara dos espectres Raman linealment dependents, aquests tindrien la mateixa expressió un cop normalitzats. El processat dels espectres ens assegura que si l'espectre desconegut és una combinació lineal d'un dels espectres patrons, la ED mesurada entre ells serà mínima.

Tal i com s'ha fet per la distància euclidiana, quan es mesuren els coeficients de correlació en l'espai de k Components Principals, és convenient distingir quan el càlcul es fa sobre espectres patrons ($S_{red,i}$) i quan implica al desconegut (Unk_{red}). Així, un cop més, es distingeixen les següents situacions:

- El càlcul de correlacions entre espectres patrons
- El càlcul de correlacions entre patrons i el desconegut.

V.2.2.1 Correlació entre patrons en l'espai definit pels k

Components Principals

Com s'ha comentat en el apartat anterior, les primeres k coordenades dels vectors S_i recullen tota la informació dels patrons P_i en el nou espai de PCs, i per tant la mesura dels coeficients de correlació entre qualsevol d'ells $C(S_{red,i}, S_{red,j})$ permet una quantificació directa de la similitud entre P_i i P_j . Ara bé, amb aquest índex de similitud i contràriament al que succeeix amb la distància euclidiana, no es pot afirmar que la correlació entre els patrons sigui independent a l'espai en el que s'expressen, o a la dimensió que tinguin. És a dir, els valors de $C(P_i, P_j)$ i $C(S_i, S_j)$ no coincideixen ja que el canvi de coordenades que aporta l'ACP és una transformació que no manté les correlacions entre les dades. La generació del nou espai de PCs suposa un canvi de l'angle que formen els vectors entre ells en el espai inicial, i per tant, implica un canvi en la seva correlació⁶⁴. Per una altra banda, tampoc es compleix que $C(S_{red,i}, S_{red,j})$ sigui igual a $C(S_i, S_j)$ ja que els espectres $S_{red,i}$ i S_i són de dimensió diferent (un és de k coordenades mentre que l'altre en té N) i per tant la seva mitja, que intervé en el càlcul dels coeficients (**eV.8**) és diferent. Ara bé, tot i així els valors de correlació obtinguts entre els vectors reduïts a l'espai de k Components Principals segueixen sent vàlids per representar la semblança entre ells. És a dir, si P_i i P_j tenen una correlació alta, també la tindran $S_{red,i}$ i $S_{red,j}$, i per tant és perfectament viable aplicar aquest índex en l'espai definit per les noves variables.

V.2.2.2 Correlació entre desconegut i patrons en l'espai de k dimensions definit pels Components Principals

La pèrdua d'informació que pot suposar la reducció de l'espectre desconegut afecta a inevitablement la correlació $C(S_{red,i}, Unk_{red})$. Un cop més, aquesta mesura de similitud pot aleshores no correspondre al 100% amb la correlació entre l'espectre Raman $Desc_N$ i el patró P_i . Seguint el mateix procediment que en el cas de la distància es

defineix un factor de correcció *epsilon* (ϵ) que s'aplicarà sobre els coeficients de Pearson amb l'objectiu de compensar l'efecte de la possible pèrdua d'informació de Unk_{red} . Aquest factor, ϵ , s'ha definit de manera empírica i expressa la correlació entre el vector Unk_N i el reduït Unk_{red} , de manera que està relacionat amb la qualitat de la reducció de Unk_N .

Per definir aquest factor cal en primer lloc considerar el vector Unk_{red}^Z que correspon al vector Unk_{red} completat amb zeros fins a tenir la mateixa dimensió que Unk_N . És a dir, $Unk_{red}^Z_j = 0$ per $j=k+1$ fins a N . Es calcula *epsilon* tal i com recull l'equació següent:

$$\epsilon = C(Unk_{red}^Z, Unk_N) \quad (\text{eV. 9})$$

Finalment la mesura de correlació que es proposa per estimar la similitud entre el vector Unk_{red} i els patrons S_{red_i} és $C\epsilon(Unk_{red}, S_{red_i})$ que es defineix tal i com es veu a la figura V.9.

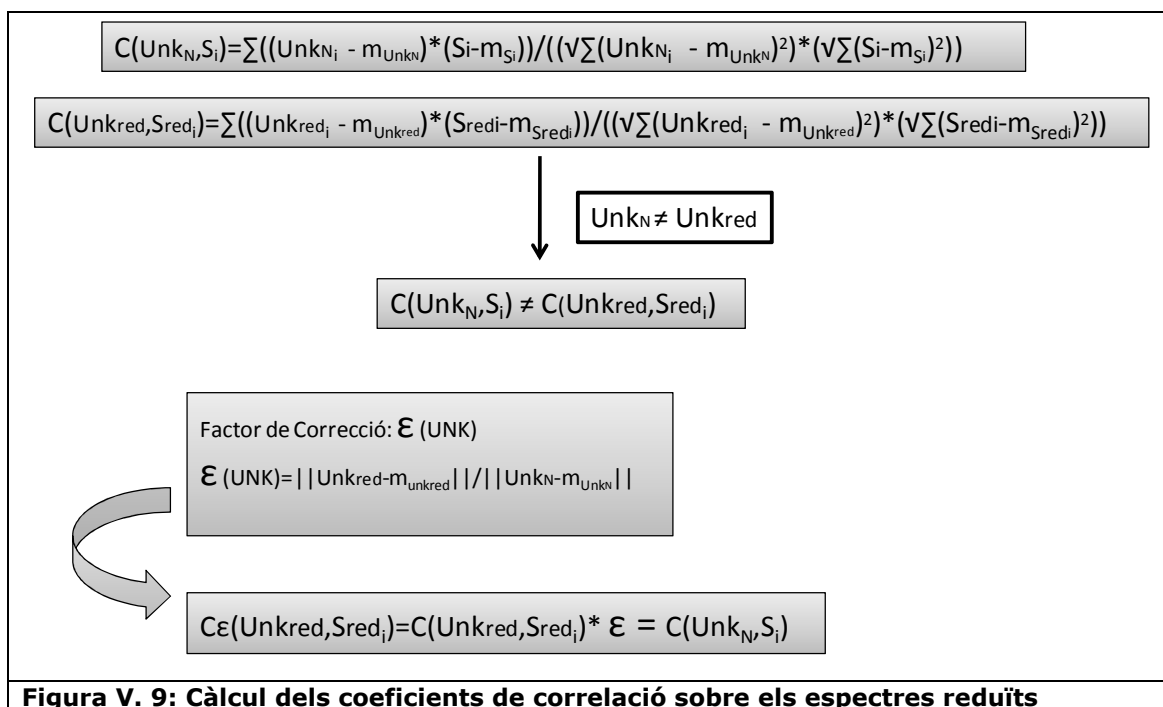


Figura V. 9: Càlcul dels coeficients de correlació sobre els espectres reduïts

Com més s'assembli Unk_{red}^Z de Unk_N més alt és el valor ϵ i per tant més s'assemblarà $C(S_{red_i}, Unk_{red})$ a $C\epsilon(S_{red_i}, Unk_{red})$.

V.2.3 Complementarietat dels índexs de similitud

En una primera etapa de la tesi es va considerar utilitzar només un dels índex de similitud presentats. Aleshores, durant l'estudi d'aquests dos operadors, es va detectar

com la distància euclidiana i la correlació quantifiquen la similitud entre espectres Raman de manera diferent, tenint en compte altres criteris.

En concret, les conclusions van ser que l'operador distància és molt sensible a les variacions entre els espectres ja que valora la coincidència en els valors numèrics de les seves intensitats, i per tant, qualsevol variació que es pogui repetir en tot l'espectre (soroll per exemple) afecta al resultat final. En concret, la ED és una mesura que acumula les diferències entre les coordenades dels espectres comparats, encara que aquests provinquin del mateix material, les variacions que puguin existir entre ells per culpa de les condicions de la mesura poden fer que el resultat sigui un valor allunyat del zero.

El coeficient de correlació per contra, permet una valoració més global de la similitud entre espectres, emfatitzant més la igualtat en la seva forma que no pas la coincidència en les seves intensitats. Es pot interpretar com a una mesura que permet fer una estimació més "relativa" que no pas "absoluta" de la semblança.

Finalment per tal de valorar d'una manera més completa com de semblants són dos espectres Raman s'ha optat per utilitzar simultàniament els dos índexs de similitud. La distància ressalta la coincidència en les coordenades dels espectres Raman i la correlació destaca la coincidència en la seva forma. S'ha considerat que aquesta és la millor opció per tal d'obtenir una comparació completa, tenint en compte una visió general dels espectres.

En resum, el sistema d'identificació dissenyat en aquesta tesi emprarà els operadors distància i coeficients de correlació, ED_FC i $C\epsilon$, definits en els apartats anteriors per valorar la semblança entre l'espectre incògnita Unk_{red} , i cada un dels patrons de referència $S_{red,i}$. Aquests valors seran els indicadors a partir de les quals es durà a terme el procés de decisió (identificació del desconegut).

V.2.4 Candidats

Els resultats dels dos índexs de similitud, ED_FC i $C\epsilon$ aplicats entre l'espectre desconegut (Unk_{red}) i cada un dels patrons ($S_{red,i}$) permeten seleccionar entre tots els patrons aquells que tenen més opcions de correspondre a l'espectre desconegut. Aquests patrons són els que anomenem espectres candidats i són amb els que el sistema valora la possible identificació de l'espectre Raman incògnita.

En concret, un espectre patró S_{red_i} serà candidat a identificar Unk_{red} si i només si es compleix:

$$ED_FC(Unk_{red}, S_{red_i}) < th_Candidat \quad i \quad C\epsilon (Unk_{red}, S_{red_i}) > th'_Candidat$$

Els valors $th_Candidat$ i $th'_Candidat$ són els llindars que s'utilitzen per decidir els marges dels índexs pels quals és probable una semblança considerable entre els espectres.

La selecció de candidats suposa una reducció del número d'espectres a considerar en la última etapa de la identificació del desconegut. Lògicament, es pot donar el cas que no s'obtingui cap candidat, en aquest situació es determina directament que l'espectre analitzat no correspon a cap dels patrons de referència escollits. En aquests casos no caldrà la intervenció de l'etapa III del sistema. Un altre cas extrem seria que tots els patrons complissin la condició de candidats, en aquest cas el pas previ d'escollir candidats no suposaria una reducció de possibilitats a contemplar. Aquestes situacions depenen sobretot dels llindars $th_Candidat$ i $th'_Candidat$ escollits. Per tant, escollir els valors dels llindars $th_Candidat$ i $th'_Candidat$, no serà un procés trivial. Cal destacar que s'ha considerat que ambdós paràmetres siguin modificables.

Des del moment en el que s'escull una llibreria de patrons, s'entén que aquests jugaran un paper rellevant en la identificació automàtica. En concret, com més iguals siguin, menys ressaltarà aquell a qui correspongui el desconegut. Dit d'una altra manera, quan el desconegut sigui un dels patrons, si tots els espectres de referència són molt semblants, el desconegut també serà força similar a tots els altres patrons. Per la mateixa raó, com més diferents siguin els espectres de referència menys ambigua pot resultar la identificació. Aleshores, per remarcar aquesta dependència els llindars per la selecció de candidats, $th_Candidat$ i $th'_Candidat$ s'escollen com els valors mínim i màxim de la distància i dels coeficients de correlació entre espectres patrons respectivament.

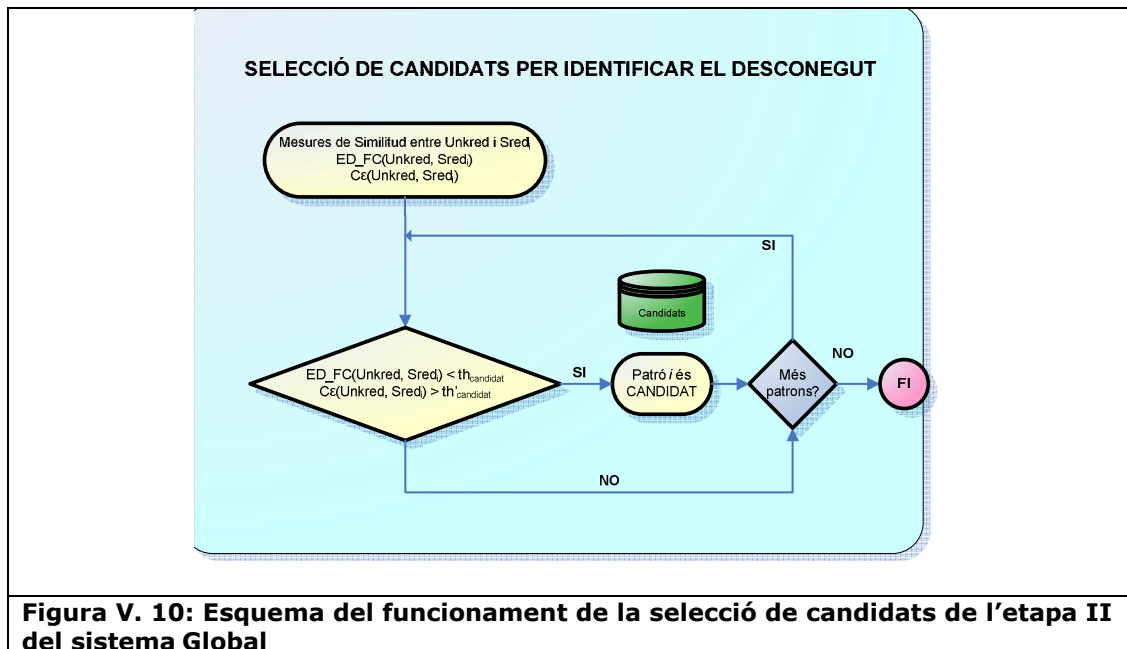
Pel que fa a les mesures de distància s'agafa com a llindar $th_Candidat$ el valor mínim de totes les distàncies ED calculades entre els patrons, valor que s'anomena $D_{minbase}$. La $D_{minbase}$ és per tant la distància euclidiana entre els patrons que més s'assemblen i que se sap segur que són espectres diferents. La raó per la qual es fa servir aquest valor és que sembla lògic considerar que si s'obté una distància entre l'espectre desconegut Unk_{red} i qualsevol dels patrons S_{red_i} menor a aquest valor, aleshores s'interpreta que aquests dos espectres s'assemblen més que els dos patrons més semblants, i per tant, es pot considerar la possibilitat de que tots dos espectres

corresponguin al mateix material. D'aquesta manera es valora l'ordre de magnitud de les distàncies entre l'espectre Raman desconegut i els patrons en funció de les característiques de la llibreria. Així, si es disposa d'una llibreria espectral amb espectres Raman molt semblants, la $D_{minbase}$ resultarà un valor petit i per tant la selecció de candidats serà més restrictiva. Aquesta restricció és necessària ja que si els patrons són molt iguals és més probable que quan l'espectre desconegut correspongui a un dels patrons el sistema l'identifiqui amb un altre patró. Com més selectiva sigui la condició d'escollir candidats més es disminueix la probabilitat d'error.

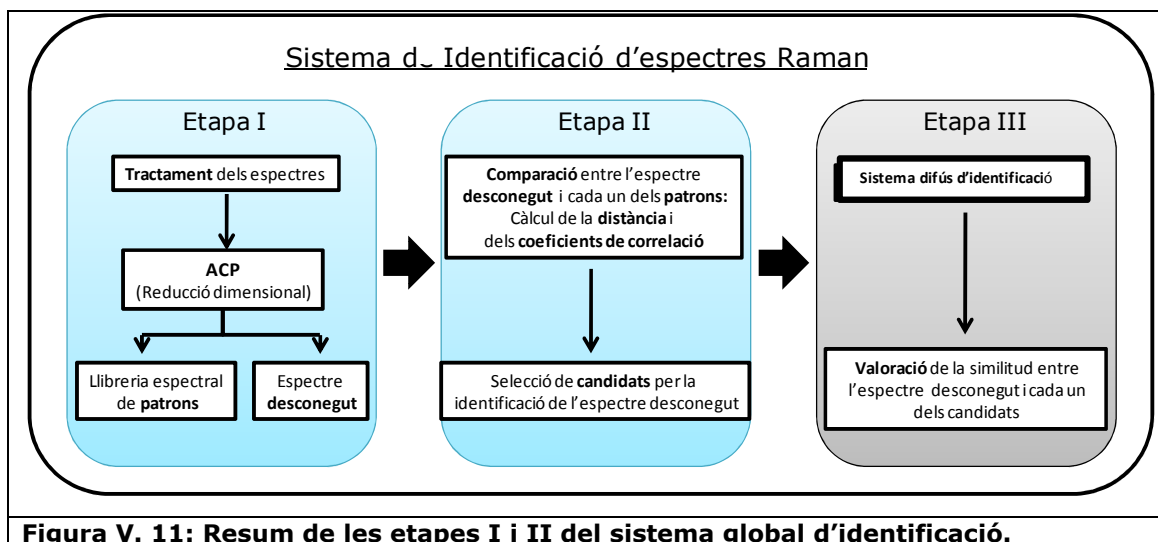
En el cas dels coeficients de correlació s'aplica el mateix raonament i es pren com a llindar $th'_{Candidat}$ el valor màxim dels coeficients de correlació entre patrons, $C_{maxbase}$. Així doncs els candidats són tots aquells patrons, S_{redj} , que compleixen la condició següent. :

$$ED_FC(Unkred, S_{redj}) < D_{minbase} \text{ i } C\epsilon(Unkred, S_{redj}) > C_{maxbase}$$

La figura V.10 representa la lògica que permet seleccionar els candidats per identificar l'espectre desconegut.

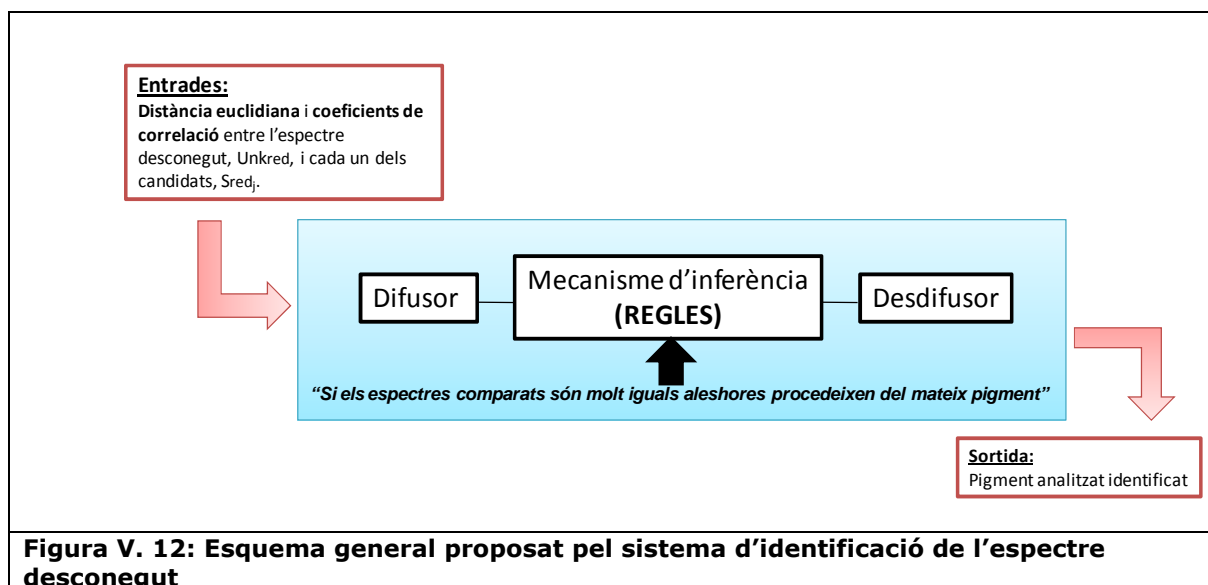


En aquest punt ja s'ha especificat el disseny de les dues primeres etapes, tal i com es mostra en la figura V.11, i per tant, només queda definir la última etapa.



V.3 DISSENY I IMPLEMENTACIÓ DEL SISTEMA DIFÚS D'IDENTIFICACIÓ D'ESPECTRES RAMAN

L'etapa III és la última etapa del sistema d'identificació de pigments proposat. El seu objectiu és determinar si és possible o no la identificació de l'espectre Raman desconegut a partir de les mesures obtingudes dels dos índexs de similitud amb els candidats seleccionats. Amb la finalitat de realitzar aquesta tasca es proposa un sistema de lògica difusa, l'esquema del qual es pot veure en la figura V.12.



Tal i com s'ha vist en el Capítol IV, els paràmetres necessaris per dissenyar el sistema de lògica difusa són els següents:

- Els **conjunts difusos** i les seves **funcions característiques** associades d'entrada i de sortida
- El conjunt de **regles d'inferència** que modelen el sistema
- El **mecanisme d'inferència**: elecció dels operadors matemàtics corresponents als operadors lògics que apareixen en les regles, implicació i agregació de les regles
- **Desdifussor**: mètode matemàtic mitjançant el qual, a partir del conjunt difús de sortida s'obté el valor *crisp* (concret) de la variable de sortida. Aquest bloc del sistema no és obligatori, i pot no ser necessari segons el plantejament del problema.

V.3.1 Entrades del sistema

Es defineixen els conjunts borrosos d'entrada en funció dels conceptes lingüístics en els que es poden classificar els valors numèrics de les entrades. Les entrades d'aquest sistema són les mesures de similitud calculades entre l'espectre desconegut (Unk_{red}) i cada un dels candidats (S_{red_i}), $ED_FC(Unk_{red}, S_{red_i})$ i $C\epsilon(Unk_{red}, S_{red_i})$. L'univers de discurs de les variables, és a dir el rang de valors numèrics per cada variable d'entrada és:

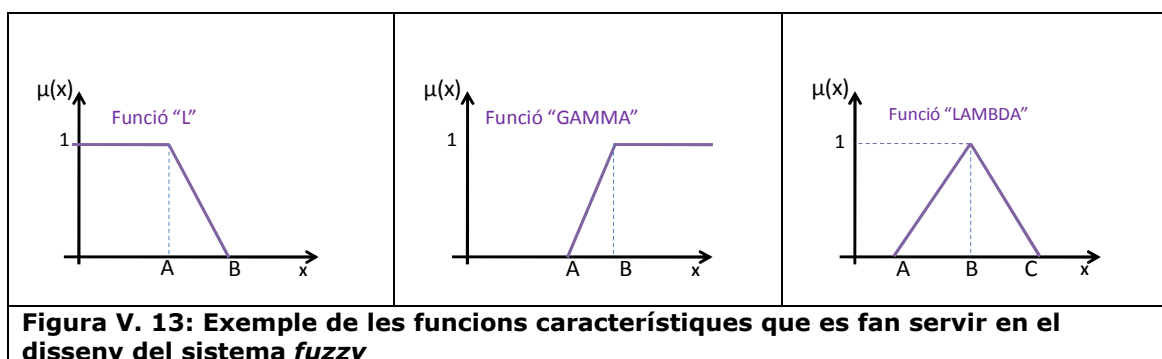
$$U_D = [0, D_{minbase}] \text{ per la valoració de } ED_FC(Unk_{red}, S_{red_i})$$

$$U_C = [C_{maxbase}, 1] \text{ per la valoració de } C\epsilon(Unk_{red}, S_{red_i})$$

on $D_{minbase}$ i $C_{maxbase}$ corresponen als valors definits en el apartat anterior.

Es defineixen per cada un dels dos índexs de similitud els conjunts difusos d'entrada etiquetats tenint en compte el seu ordre de magnitud. Aquests conjunts són per la distància: Índex_Similitud **Baix** i Índex_Similitud **Mig**, i pel coeficient de correlació Índex_Similitud **Baix**, Índex_Similitud **Mig** i Índex_Similitud **Alt**.

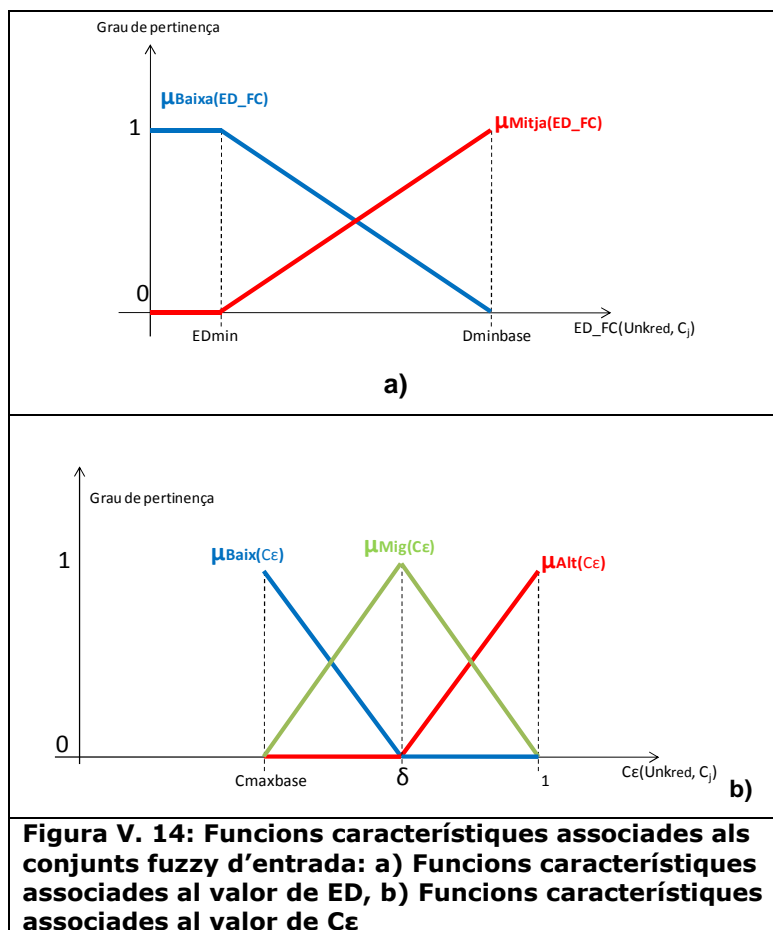
Les funcions característiques associades a cada un dels conjunts d'entrada són del tipus lineal i/o triangular, també conegudes com "funció L", "funció GAMMA" i "funció LAMBDA" (veure la figura V. 13) que són molt habituals en enginyeria degut a la facilitat de treballar-hi.



Tal i com s'ha comentat en el apartat V.2.3, la distància és molt sensible a petites variacions entre els senyals comparats. En aquest cas, encara que es comparin dos espectres Raman provinents del mateix material, si les mesures presenten lleugeres irregularitats degut a problemes pràctics en les mesures, la distància euclidiana entre elles mai serà 0. Aquesta característica de la ED resulta massa restrictiva per l'aplicació en la que ens trobem. Per tal de minimitzar tal efecte es defineix un valor ED_{min} que és considerat com a element neutre de la ED. És a dir, una distància menor a aquest valor s'interpreta com un 0, el que implica que es tradueixi amb que els espectres en qüestió provenen del mateix material tot i que puguin presentar petites variacions. Aquest llindar pretén donar més flexibilitat a la percepció de similitud entre espectres. Així per qualsevol valor $ED_{FC}(Unk_{red}, S_{red_j}) < ED_{min}$ la funció característica μ_{BAIXA} serà màxima, és a dir, igual a 1. Cal destacar que el valor ED_{min} pot ser una variable de disseny del sistema que l'usuari escull en funció de com de restrictiva es vulgui la identificació. En el cas extrem es pot tenir $ED_{min}=0$, situació en la que la funció μ_{BAIXA} és màxima només quan $ED_{FC}(Unk_{red}, S_{red_j})=0$. És a dir, només quan la $ED_{FC}(Unk_{red}, S_{red_j})$ fos 0 es consideraria la similitud entre els espectres com a màxima. Ara bé, com ja s'ha comentat es tracta d'un cas poc probable en la pràctica ja que sempre existeixen variacions en les mesures d'un mateix espectre Raman. En les proves del sistema que s'han dut a terme en diferents escenaris s'ha escollit $ED_{min}=(1/8)*D_{minbase}$.

Per altra banda, com el coeficient de correlació és menys sensible a petites variacions entre espectres Raman si aquests comparteixen la forma, els valors de correlació que s'obtenen quan els espectres comparats provenen del mateix material no s'allunyen gaire del màxim, 1, encara que les mesures no siguin de màxima qualitat. Per tant no s'ha considerat necessari tenir en compte un llindar $C_{\epsilon max}$ addicional.

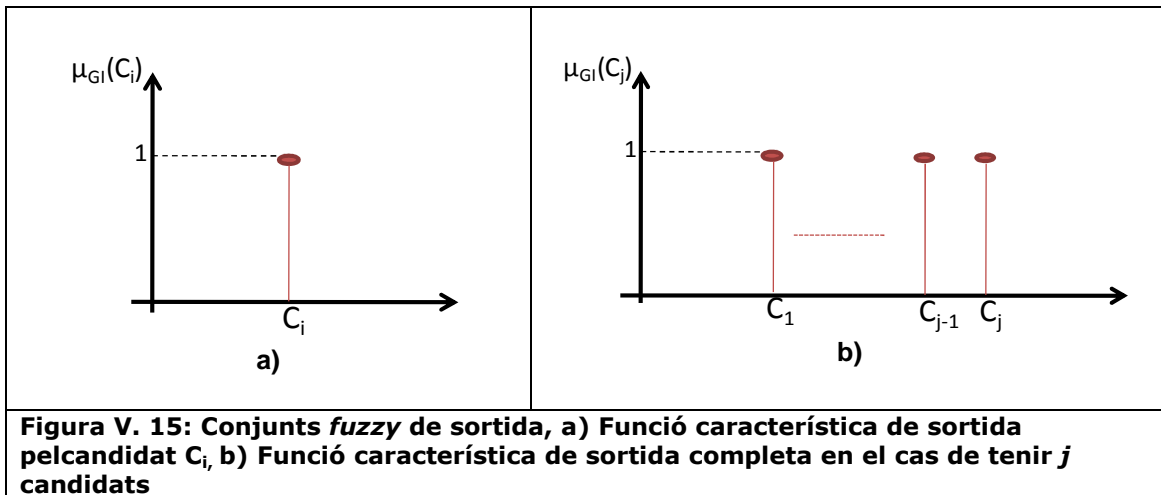
Així, finalment les funcions característiques associades als conjunts difusos d'entrada definides per cada índex de similitud són les que es representen en les figures V.14_a i V.14_b.



Tal i com s'aprecia la funció característica μ_{MIG} pel coeficient de correlació s'implementa per la variable d'entrada amb una funció del tipus Lambda centrada en el punt mig de l'Univers de discurs (U_C), concretament en $\delta = (1 + C_{maxbase})/2$.

V.3.2 Sortida del sistema

A la sortida del sistema s'obtenen els noms de cada pigment candidat i el que anomenem “**grau d'identificació**” (GI en %) per cada un d'ells. El GI quantifica la fiabilitat en la identificació del desconegut amb el candidat en qüestió. Per calcular el grau d'identificació es proposa un conjunt difús de sortida (*grau d'identificació*) per a cada candidat, C_j , el suport del qual és un únic punt, el que es coneix amb el nom de “singleton”. La funció característica associada a aquest conjunt borrós, $\mu_{GI}(C_j)$ és la que es mostra en la figura V.15_a, una funció que pren el valor unitat per al candidat amb el que es realitza la identificació en cada moment i zero en qualsevol altre cas. Agrupant la sortida per als M candidats, el conjunt difús de sortida seria com el que es mostra en la figura V.15_b.



V.3.3 Mecanisme d'inferència

Definir les regles que governen un sistema de lògica borrosa és una de les especificacions més importants ja que representen el raonament que s'aplica per resoldre la problemàtica plantejada. Aquest conjunt de regles és el que aporta intel·ligència al sistema, modelant segons un patró determinat (*IF-THEN*) el raonament humà. Per dissenyar les regles es requereix d'una certa experiència i de l'enteniment del problema tractat.

El sistema *fuzzy* implementat en l'etapa III del sistema d'identificació global permet decidir si l'espectre que s'analitza pot ser o no identificat amb algun dels candidats seleccionats en l'etapa II. Com ja s'ha introduït amb anterioritat el seu objectiu principal és simular de manera automàtica el procediment de comparació que es dur a terme en una inspecció visual. El raonament general que es fa servir quan es comparen dos espectres Raman ve determinat per la regla intuïtiva "si els espectres són molt iguals aleshores procedeixen del mateix material". Tenint en compte que són els índexs de similitud els que aporten la informació de la similitud entre dos espectres Raman, el plantejament general es pot implementar a través d'un conjunt de regles difuses del tipus: "Si *ED* és *BAIXA* i *C* és *ALT* aleshores el desconegut és el candidat C_j ", on *ED* correspon a la mesura $ED_FC(Unkred, C_j)$ i *C* al valor $CE(Unkred, C_j)$ amb C_j igual a $Sred_j$. És a dir, les regles que modelen el sistema tenen 2 antecedents, els dos índex de similitud mesurats entre l'espectre desconegut (*Unkred*) i els candidats ($Sred_j$), i un únic conseqüent "espectre desconegut identificat amb C_j ". Aleshores, tal i com s'ha enunciat en el Capítol IV, existeix un número màxim teòric de regles possibles per

cada conseqüent, $R_T = 6$ (**eIV.6**). En la taula V.1 es presenta aquest conjunt teòric de regles d'inferència.

<u>Regla 1:</u> Si ED és BAIXA i C és ALT aleshores el desconegut és el candidat C_j
<u>Regla 2:</u> Si ED és BAIXA i C és MIG aleshores el desconegut és el candidat C_j
<u>Regla 3:</u> Si ED és BAIXA i C és BAIX aleshores el desconegut és el candidat C_j
<u>Regla 4:</u> Si ED és MITJA i C és ALT aleshores el desconegut és el candidat C_j
<u>Regla 5:</u> Si ED és MITJA i C és MIG aleshores el desconegut és el candidat C_j
<u>Regla 6:</u> Si ED és MITJA i C és BAIX aleshores el desconegut és el candidat C_j
Taula V. 1: Conjunt de regles fuzzy teòriques pel sistema d'identificació

D'aquestes 6 regles teòriques no totes tenen sentit o són possibles. En concret s'han d'excloure aquelles on les combinacions d'opcions dels índexs de similitud i el conseqüent no tenen sentit (les Regles 3 i 6).

Finalment el conjunt definitiu de regles difuses que governen el mecanisme d'inferència i permeten obtenir un valor de grau de fiabilitat per cada candidat està format per les 4 regles de la taula V.2.

<u>Regla 1:</u> Si ED és BAIXA i C és ALT aleshores el desconegut és el candidat C_j
<u>Regla 2:</u> Si ED és BAIXA i C és MIG aleshores el desconegut és el candidat C_j
<u>Regla 3:</u> Si ED és MITJA i C és ALT aleshores el desconegut és el candidat C_j
<u>Regla 4:</u> Si ED és MITJA i C és MIG aleshores el desconegut és el candidat C_j
Taula V. 2: Conjunt de regles If-then pel sistema fuzzy d'identificació

Un cop definides les regles cal decidir quins operadors s'utilitzen per tal de permetre'n la seva traducció matemàtica.

- **Resolució del *multi-antecedent***

Per traduir el nexa d'unió "i" (*and* o intersecció) entre antecedents s'ha escollit l'operador mínim. Com els antecedents prenen valors menors a la unitat (grau de pertinença als conjunts difusos d'entrada), el resultat de realitzar el mínim serà més alt que el del fer el producte i d'aquesta manera el valor de l'escalar α_k que representa el grau amb el què les dades d'entrades compleixen la regla R_k serà major, obtenint al final un grau d'identificació més alt. Així s'aconsegueix que el sistema sigui més tolerant al soroll.

Aleshores, si $\mu_B = \mu_{BAIXA}(ED)$ i $\mu_A = \mu_{ALTA}(C)$, per la regla R_k s'obté en la resolució del *multi-antecedent* el valor α_k a partir de : $\alpha_k = \mu_{A \cap B} = \text{mínim}(\mu_A, \mu_B)$.

- **Implicació**

Per realitzar la implicació (“aleshores”) és habitual utilitzar l'operador mínim o el producte. En aquest cas resulta indiferent l'elecció d'un operador o altre, ja que com el conjunt difús de sortida és un *singleton*, el resultat de realitzar l' implicació usant el mínim o el producte és el mateix. Efectivament tant el mínim com el producte d'un valor qualsevol (x) inferior a la unitat i la unitat , donen como a resultat el valor x .

Aleshores el valor resultant de la implicació per cada regla R_k és β_k , tal que:

$$\beta_k = \min(\alpha_k, \mu_{G_i}(C_j)) = \text{prod}(\alpha_k, \mu_{G_i}(C_j))$$

- **Agregació**

Per realitzar l'agregació de les regles s'ha escollit l'operador màxim per la seva simplicitat de càlcul. Per senzillesa en la implementació, es fa ús de la propietat commutativa dels operadors escollits, de manera que es realitza en primer lloc l'agregació de les regles (es troba el màxim dels valors escalars resultants dels antecedents, λ_{C_j}) i després es fa la implicació. Això és, per cada candidat C_j es calcula el λ_{C_j} . De tal manera que per cada regla R_k i cada candidat C_j s'obté:

$$\lambda_{C_j} = \text{màxim}\{\beta_k\}$$

El valor λ_{C_j} modifica la funció característica del conjunt difús de sortida **grau d'identificació** a partir de l'operador escollit quan es realitza la implicació, és a dir:

$$\mu'_{G_i} = \text{producte o mínim} \{ \lambda_{C_j}, \mu_{G_i}(C_j) \} = \text{producte o mínim} \{ \lambda_{C_j}, 1 \} = \lambda_{C_j}$$

Per tant com a resultat final s'obté una funció característica, μ'_{G_i} , que correspon a la funció característica de sortida μ_{G_i} modificada pel valor λ_{C_j} , tal i com mostra en la figura V.16.

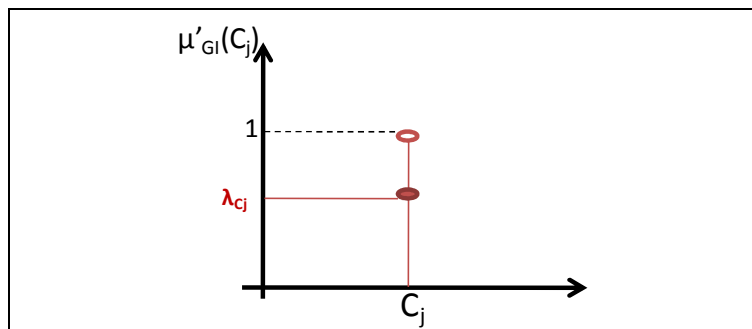
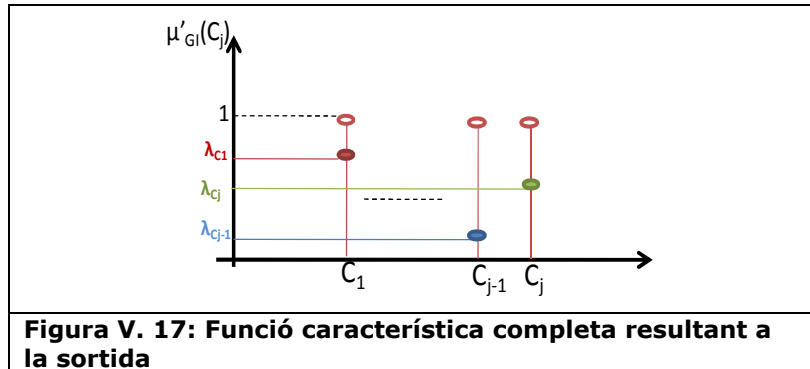


Figura V. 16: Funció característica modificada obtinguda a la sortida del sistema corresponent al candidat C_j

- **Desdifussor**

Com que el conjunt de sortida és un *singleton* no és necessari realitzar desdifusió sinó que directament el valor que s'obté a la sortida és el resultat de la inferència (λ_{C_j}). Aquest és el valor que s'anomena grau d'identificació (GI) i dona una idea de la fiabilitat amb la que es pot afirmar que el candidat en qüestió correspon al desconegut. En la figura V.17 es mostra la funció de sortida completa, on s'uneixen els resultats obtinguts per cada un dels candidats.



L'esquema de blocs de la figura V.18 representa a mode de resum el funcionament del sistema borrós descrit que permet la identificació d'espectres Raman desconeguts.

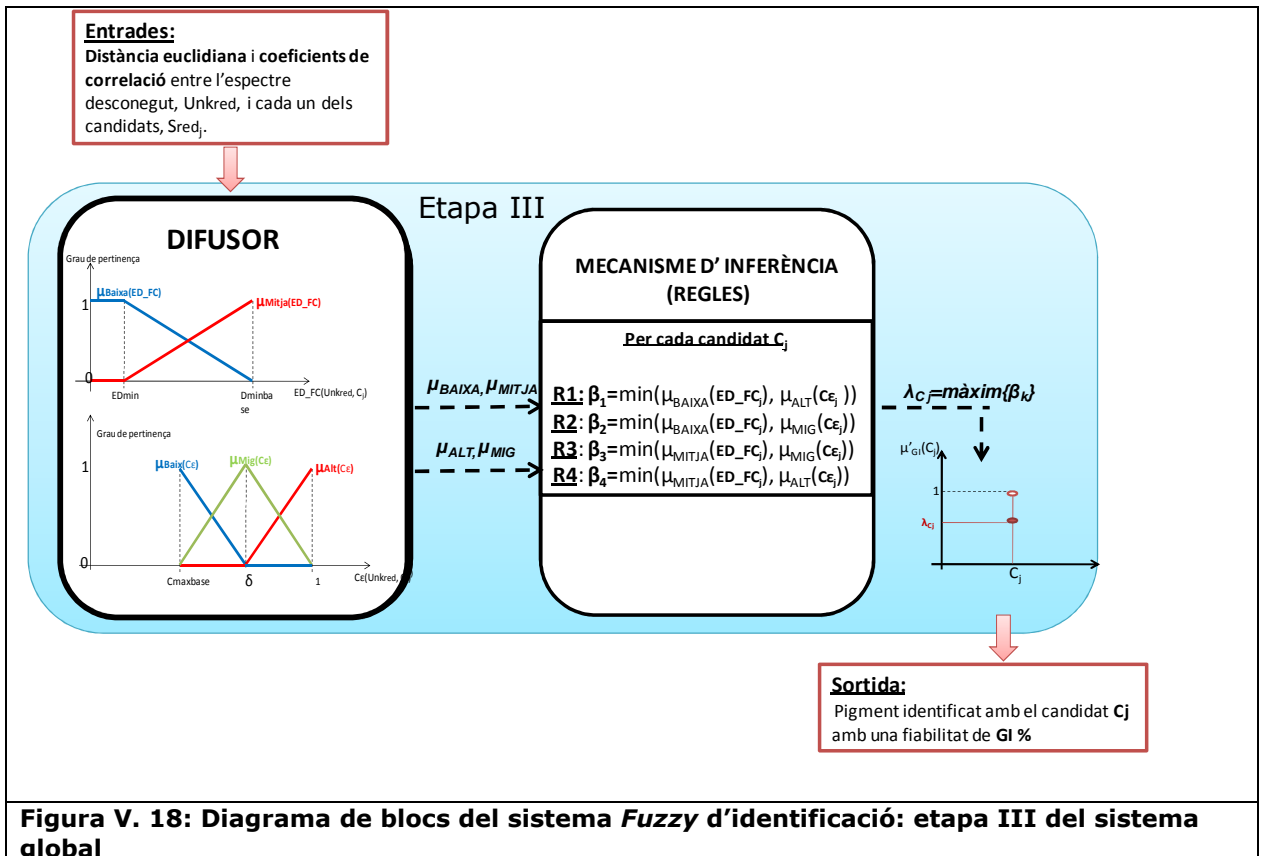


Figura V. 18: Diagrama de blocs del sistema Fuzzy d'identificació: etapa III del sistema global

Tal i com s'ha pogut apreciar, si l'etapa II selecciona més de un candidat, el sistema difús dona com a solució un grau de fiabilitat en la identificació del desconegut per cada un d'ells. Ara bé, l'objectiu inicial del sistema és identificar l'espectre incògnita amb un sol pigment, així que de tots els candidats caldrà que l'analista aposti per un. Per lògica sembla més normal escollir aquell candidat amb el que el sistema ha trobat un GI més alt, encara que l'analista podrà decidir en última instància si aquesta grau, tot i ser el màxim, és suficientment alt.

Amb el sistema *fuzzy* d'identificació el sistema global queda completament definit. La figura V.19 recull l'esquema de blocs amb el disseny de les tres etapes ja especificades.

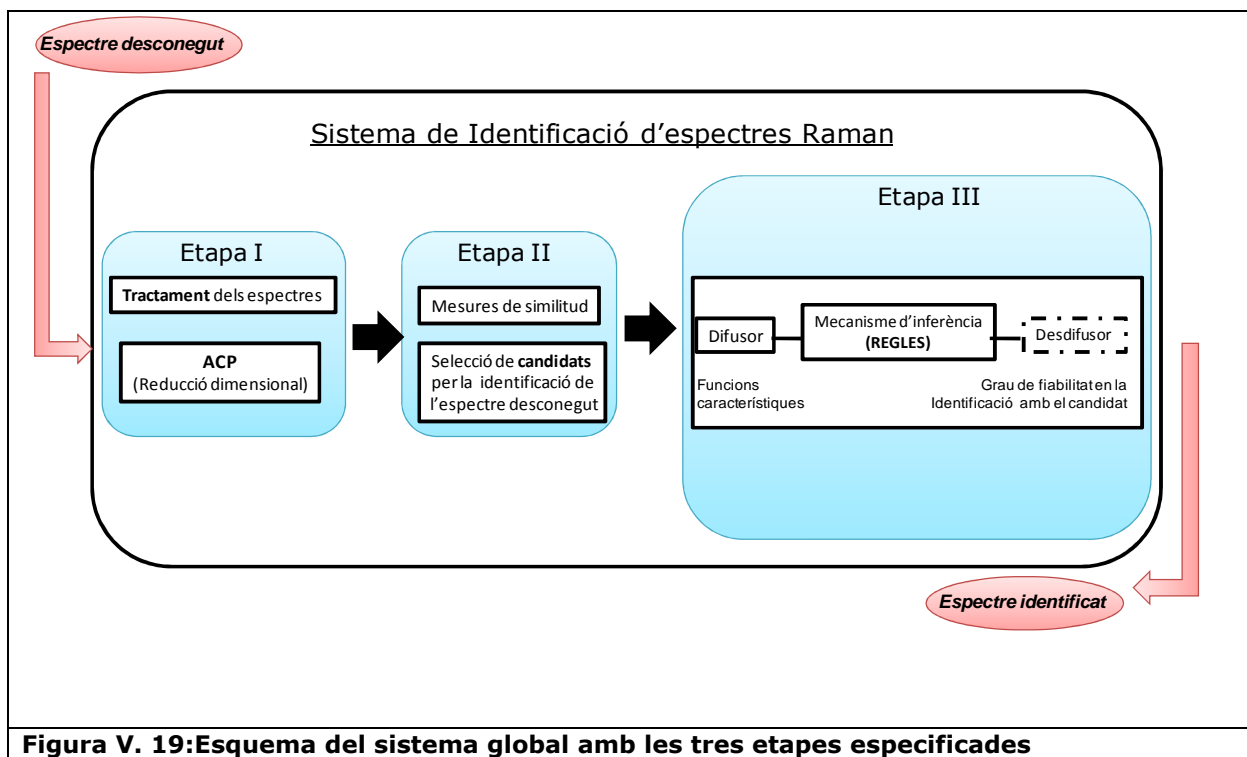


Figura V. 19: Esquema del sistema global amb les tres etapes especificades

Amb la finalitat de provar i mostrar el funcionament del sistema global d'identificació, es presenten en el apartat següent una sèrie d'exemples en un entorn de simulació.

V.4 ESTUDI TEÒRIC DEL SISTEMA D'IDENTIFICACIÓ

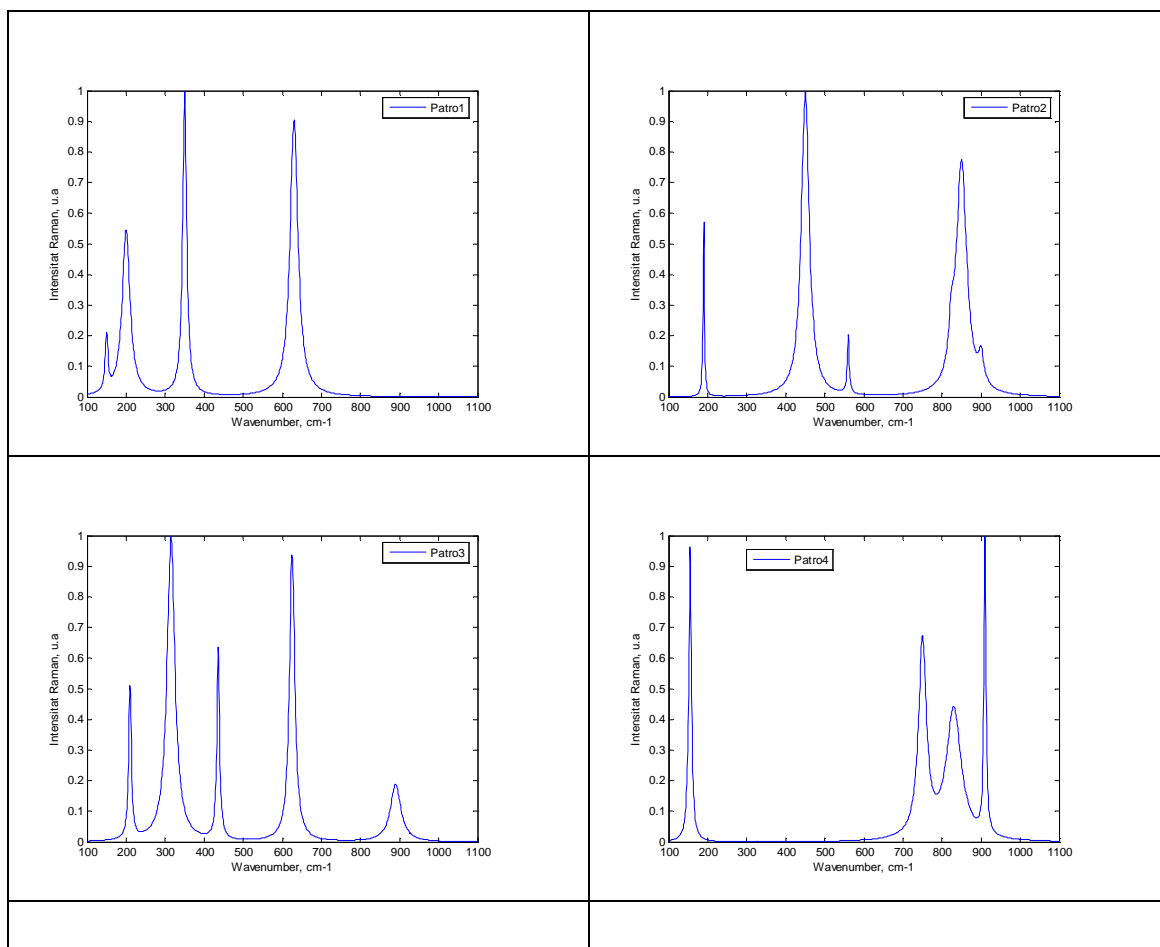
Per tal de validar el funcionament del sistema global d'identificació proposat, en aquest apartat es recull una sèrie d'exemples que simulen possibles casos pràctics. Aquests exemples són simulacions amb dades artificials, és a dir que tant els espectres de la

llibreria com els desconeguts són generats sintèticament a partir de funcions lorentzianes que representen les bandes Raman dels espectres.

Els espectres als quals es fa referència al llarg d'aquest apartat són vectors de N punts formats per combinacions lineals de funcions Lorentzianes, podent així escollir el número de bandes que es vulgui, la seva intensitat, amplada i posició.

V.4.1 Llibreria espectral de referència

Definim una llibreria de referència formada per 10 espectres patrons simulats. Aquests 10 espectres de referència presenten varies bandes espectrals, i s'han generat sense simular efectes de soroll, doncs com ja s'ha comentat, els patrons han de ser mesures de màxima qualitat. A la figura V.20 es presenten els espectres patrons expressats en l'espai dels números d'ona normalitzats. Tal i com es requereix els espectres són normalitzats (**eV.2**), i reduïts mitjançant l' ACP (etapa I).



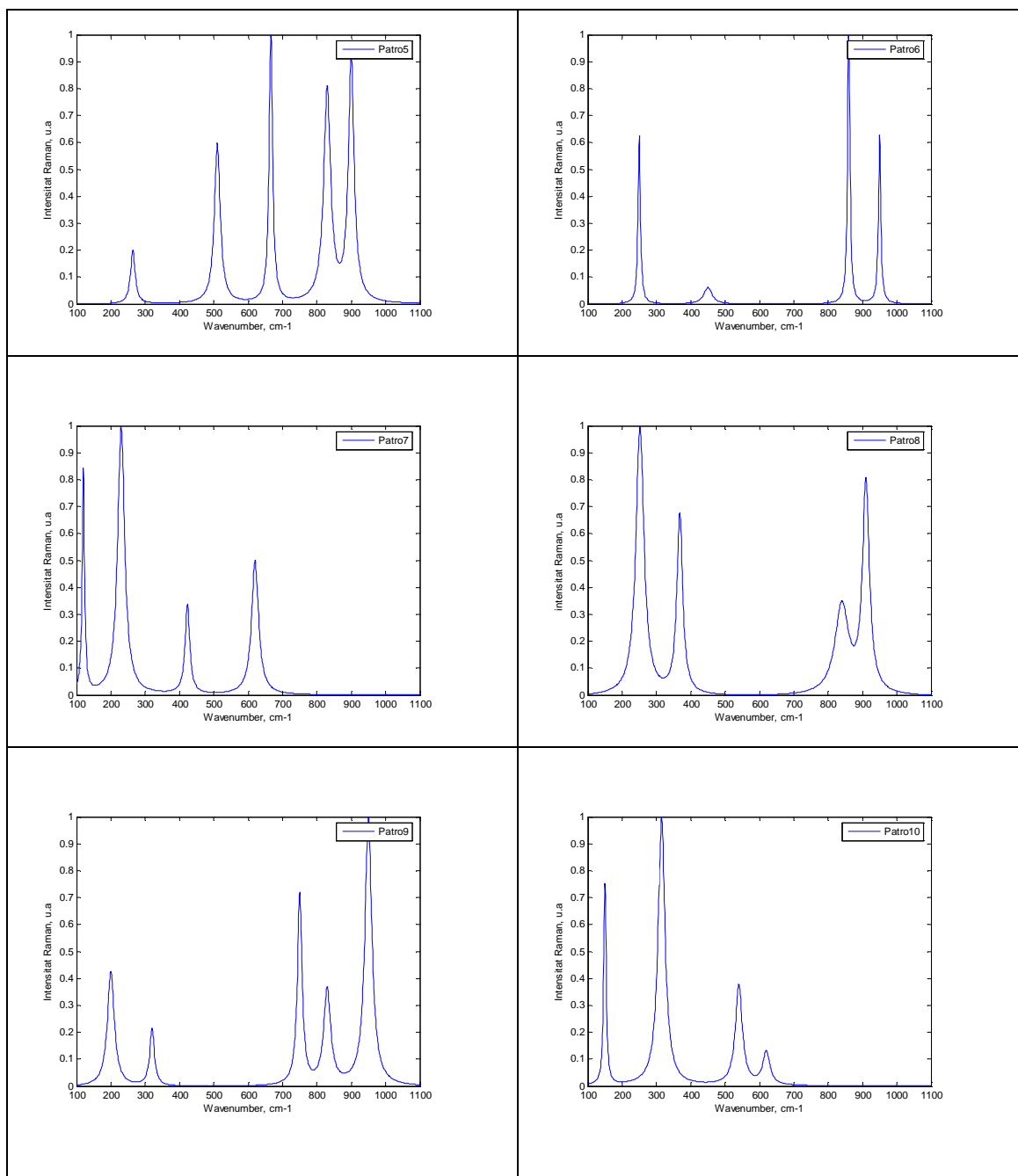


Figura V. 20: Llibreria espectral de referència formada per 10 espectres Raman simulats

La reducció de la llibreria de referència s'aconsegueix expressant els espectres patrons en un nou espai definit per els 9 primers Components Principals obtinguts al aplicar l'ACP a les dades de referència. Aquest 9 PCs ($k=9$) recollen el 100% de la variància de la llibreria. Així, un cop aplicada l'etapa I els espectres Raman patrons, P_i , són representats per les expressions S_{red_i} de 9 coordenades en l'espai dels Components Principals. En la figura V.21 s'aprecien aquestes noves expressions dels 10 patrons, S_{red_i} ($i=1...10$).

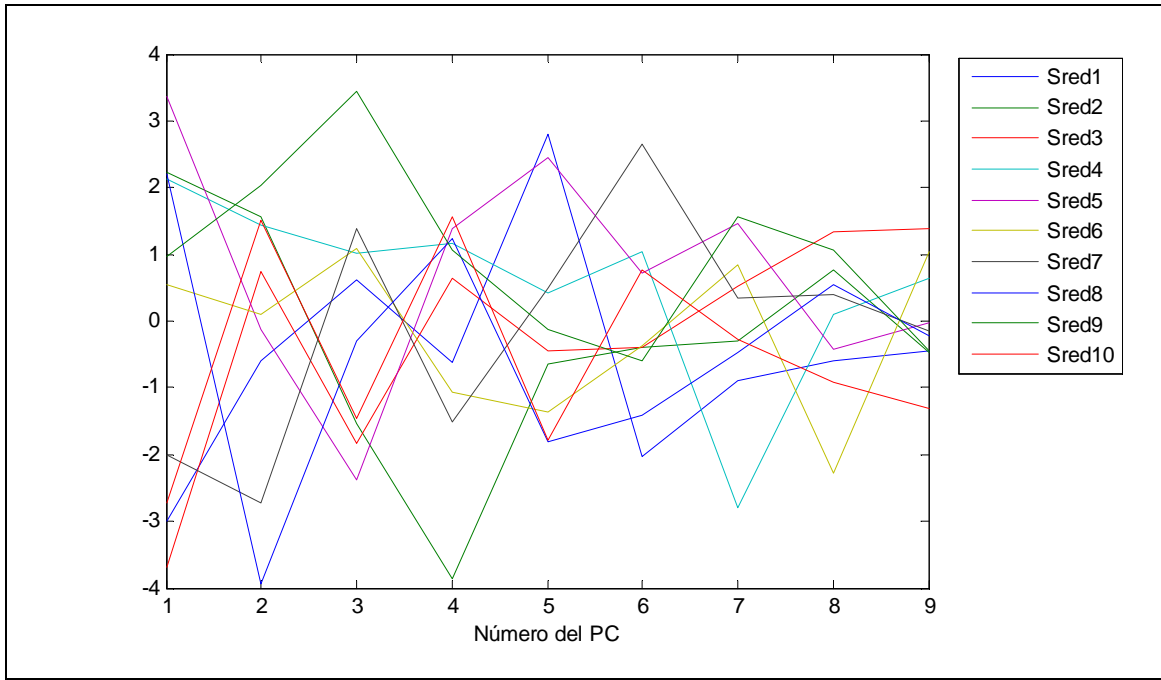


Figura V. 21: Espectres Raman patrons en el espai dels 9 PCs

En aquest exemple els tres primers PCs (PC_1 , PC_2 i PC_3) aporten el 60% de la variància total de la llibreria de referència, tal i com es mostra en la figura V.22_a. Per això, la representació dels espectres Raman patrons en l'espai de tres dimensions PC_1 - PC_2 - PC_3 , figura V.22_b, pot ser considerablement significativa. Aquest gràfic permet intuir les relacions de proximitat entre els patrons, tenint en compte més de la meitat de la informació del conjunt de dades inicial. La figura 22_b permet fer una estimació força real de com de semblants són els patrons.

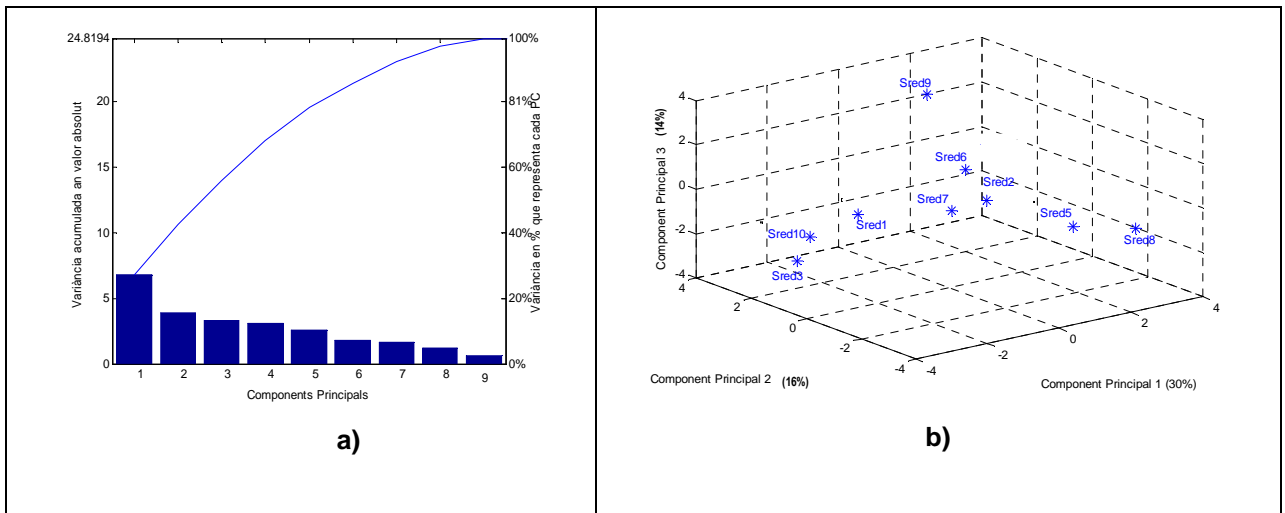


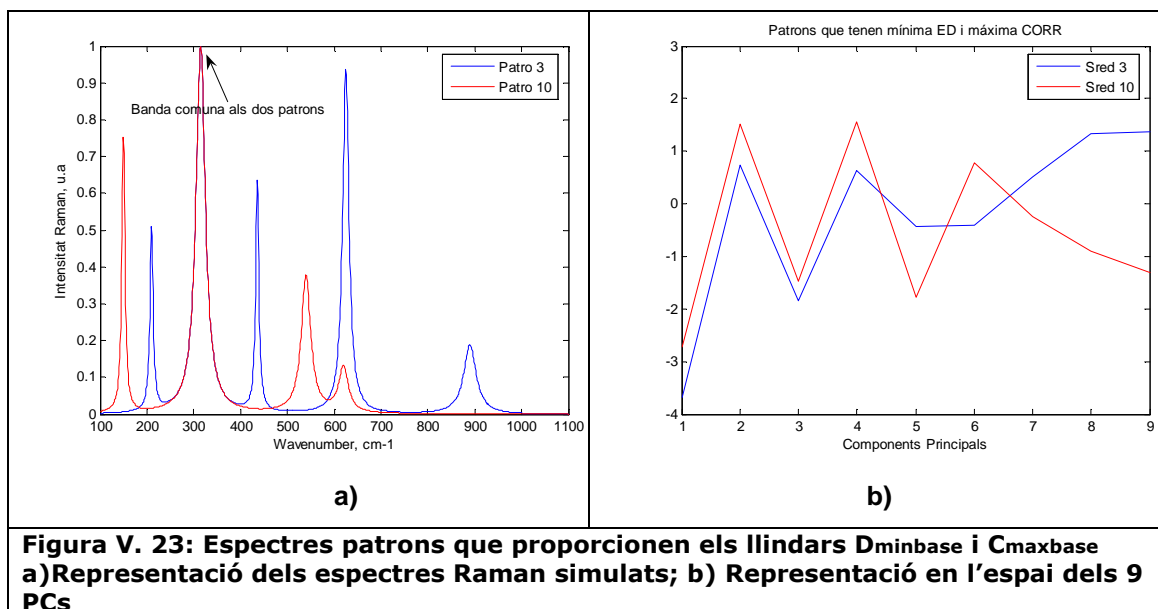
Figura V. 22: a) Aportació de cada un dels 9 Components Principals obtinguts amb L'ACP sobre la llibreria de referència; b) Representació dels vectors $Sred_i$ en l'espai PC_1 - PC_2 - PC_3

Un cop es disposa de la llibreria de referència en el seu nou format, és a dir, les expressions dels espectres patrons en l'espai dels 9 PCs, cal buscar els valors

$D_{minbase}$ i $C_{maxbase}$. Aquests llistats es defineixen a partir de la llibreria de patrons, veure apartat V.2.4, i donat un espectre desconegut, Unk_{red} , estableixen quins patrons seran considerats candidats per identificar-lo. En aquest exemple els valors que s'obtenen són:

$$D_{minbase}=ED(Sred_3, Sred_{10})=4.30 \quad i \quad C_{maxbase}=C(Sred_3, Sred_{10})=0.56$$

Ambdós operadors "detecten" que els dos patrons més semblants són el patró 3 i el patró 10. En la figura V.23_a es representen conjuntament aquests dos espectres en el seu format original. En aquesta representació es destaca com la posició de la banda Raman fonamental de tots dos patrons coincideix, però també com es diferencien en les seves bandes secundàries. Per una altra banda, en la figura V.23_b es representen les expressions d'aquests dos patrons en l'espai dels 9 Components Principals, és a dir, $Sred_3$ i $Sred_{10}$. En aquest cas s'aprecia la seva similitud sobretot en els scores corresponents als 4 primers Components Principals. Tenint en compte que els 4 primers PCs aporten un alt percentatge de la variància total de les dades, al voltant del 80%, s'entén perquè els dos índexs de similitud determinen que són els patrons més semblants (més pròxims i més correlats) de la llibreria.



Abans d'aplicar el sistema dissenyat per la identificació d'espectres Raman, cal comprovar que el sistema es comportarà de manera correcta i consistent. Aquesta comprovació respon a la necessitat d'assegurar que els resultats que s'obtingran seran coherents. Per això la prova més fiable és veure com per un mateix espectre Raman s'obtenen els mateixos resultats tant avui com demà. Amb l'objectiu de resoldre aquest

dubte, i posar a prova de manera general el sistema, es plantegen una sèrie d'exemples simulats.

V.4.2 Exemples d'identificació

L'objectiu d'aquest apartat és provar el funcionament del sistema mitjançant l'anàlisi d'espectres "desconeguts" generats sintèticament. Cada exemple té l'objectiu de simular mesures Raman que es poden obtenir habitualment diferents escenaris experimentals. Es proposen els casos més comuns i amb més interès.

En primer lloc es simulen el que serien els dos casos "ideals" i extrems, que són quan l'espectre desconegut és idèntic a un dels patrons de la llibreria de referència i quan no correspon a cap dels patrons. En els exemples posteriors l'espectre a identificar presenta certes diferències més o menys rellevants, amb algun dels patrons. Els resultats obtinguts arrel d'aquest estudi es poden detectar els avantatges i les limitacions del sistema proposat. Aquestes conclusions resulten interessants abans d'aplicar el sistema per la identificació d'espectres Raman experimentals, que és el que ens ocuparà en el Capítol VI.

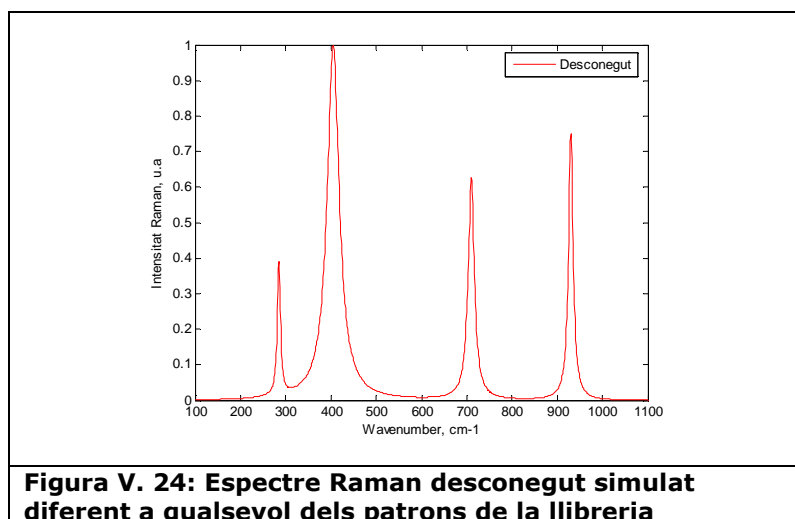
V.4.2.1 Espectre desconegut igual a un patró de la llibreria

En aquest primer exemple l'espectre desconegut a identificar coincideix exactament amb l'espectre patró 6 de la llibreria (P_6). Aquesta situació és difícil que es doni en realitat, doncs com ja s'ha comentat, és poc probable obtenir dos mesures Raman idèntiques, però permet validar el comportament del sistema. Un cop disposem de l'espectre incògnita s'apliquen seqüencialment les tres etapes del sistema global. Així, l'etapa I, tracta l'espectre incògnita i n'obté l'expressió en l'espai dels k Components Principals definit a partir d'aplicar l'ACP a la llibreria espectral de referència (en aquest cas $k=9$). Tal i com era d'esperar l'expressió de l'espectre desconegut en l'espai dels Components Principals coincideix exactament amb la del patró 6 ($Unk_{red}=S_{red_6}$). En conseqüència, en l'etapa II s'obté com a únic candidat el patró S_{red_6} . Seguidament el sistema *fuzzy* de l'etapa III determina que l'espectre desconegut pot ser identificat amb el patró 6 amb un grau de fiabilitat màxim $GI_{C_1} = 1$ (100%). El resultat és exactament el que calia esperar i per tant el sistema actua correctament.

V.4.2.2 Espectre desconegut diferent a qualsevol patró de la llibreria

En aquest exemple s'estudia el cas contrari al presentat en el apartat anterior, és a dir, es genera com espectre incògnita un espectre completament diferent a qualsevol dels

patrons de la llibreria. Aquesta simulació permetrà comprovar que en cas de que la llibreria de referència no conté el patró que correspondria a l'espectre analitzat, aquest no és identificat. És a dir, s'espera que el sistema notifiqui la "No identificació" de l'espectre Desc_N. Aleshores, l'espectre incògnita es genera mitjançant una combinació lineal de bandes Raman (funcions lorentzianes) centrades en números d'ona on cap dels patrons presenten bandes. La figura V.24 mostra la forma de l'espectre que s'analitza.



A partir de l'etapa I s'obté l'expressió del desconegut en l'espai dels 9 Components Principals, Unk_{red}. En la representació d'aquest espectre en l'espai definit pels tres primers PCs, PC₁-PC₂-PC₃ tal i com es veu en la figura V.25_a, s'aprecia com l'espectre Unk_{red} queda proper a la dels patrons 6 (S_{red6}) i 7 (S_{red7}). Aleshores si es comparen les expressions completes amb els 9 PCs d'aquests tres espectres, figura V.25_b, s'aprecia sobretot una certa coincidència en la forma de l'espectre desconegut i la del patró 6. Aquesta similitud es justifica comprovant com tots dos espectres Raman, en el seu format original, figura V.25_c, tenen bandes Raman força properes. Ara bé, aquesta semblança no és suficientment significativa doncs el sistema no selecciona cap d'aquests dos patrons com a candidats. De fet, les tres expressions (Unk_{red}, S_{red6} i S_{red9}) presenten coordenades en el espai dels PCs força allunyades.

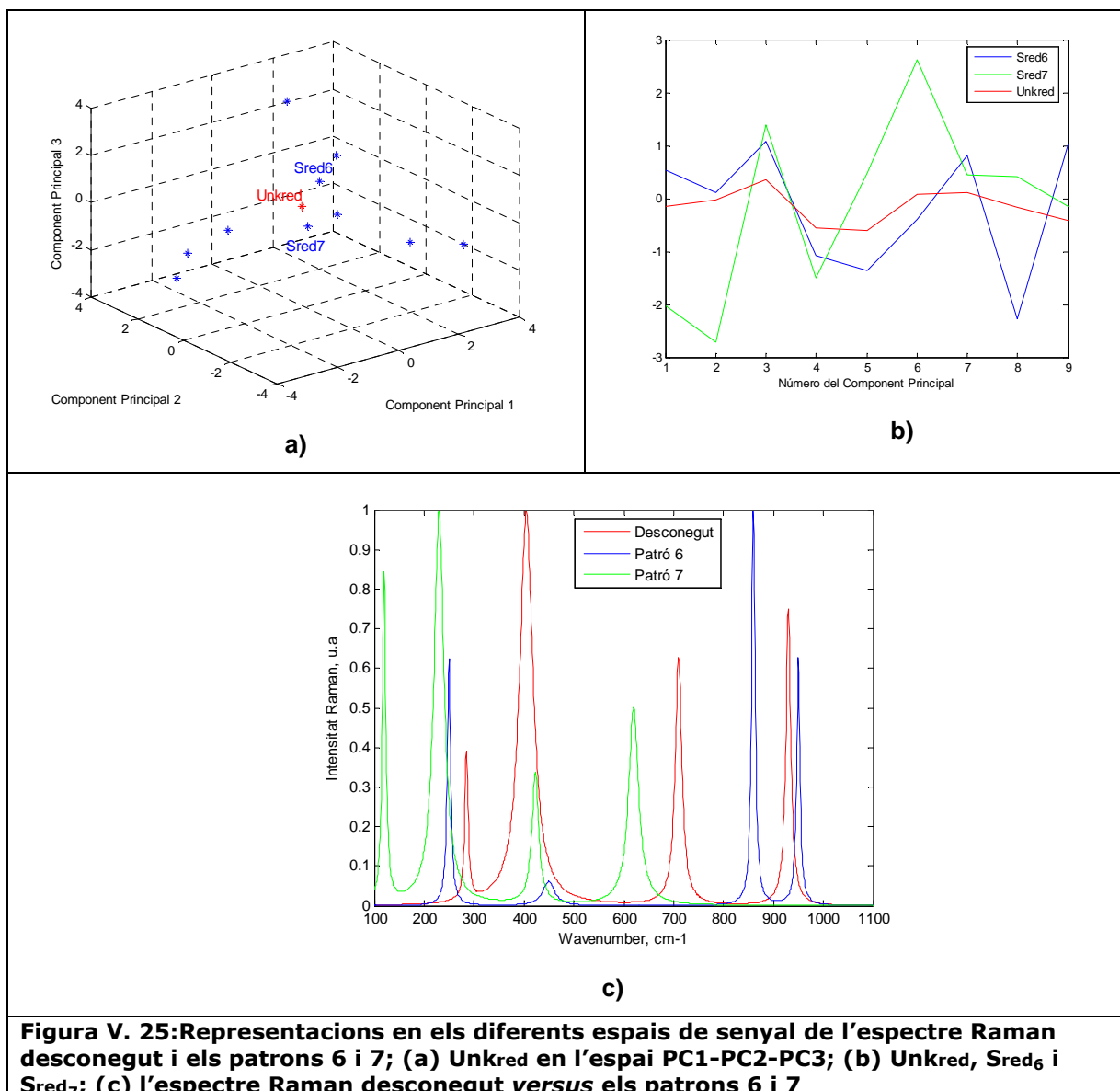


Figura V. 25: Representacions en els diferents espais de senyal de l'espectre Raman desconegut i els patrons 6 i 7; (a) Unkred en l'espai PC1-PC2-PC3; (b) Unkred, Sred₆ i Sred₇; (c) l'espectre Raman desconegut versus els patrons 6 i 7

V.4.2.3 Espectre desconegut amb bandes secundàries emmascarades

El fenomen que més afecta a la qualitat d'un espectre Raman és la fluorescència. Tal i com s'ha comentat en el Capítol II, aquesta radiació és produïda per la pròpia naturalesa de la mostra i pot suposar, en el pitjor dels casos, l'emascarament de las bandes Raman, sobretot les més dèbils. La fluorescència es presenta en el espectre sota la forma d'una línia de base que dificulta el tractament dels espectres, i a més a més té associat una component de soroll *shot*. Per evitar la desaparició de bandes Raman (senyal útil de l'espectre), aquesta línia es sol eliminar mitjançant eines de software. Evidentment si les bandes han quedat emmascarades ja no es poden recuperar.

En aquest exemple es pretén simular el cas en el que les bandes més dèbils d'un espectre Raman han quedat "cobertes" per la fluorescència. La figura V.26 mostra l'espectre desconegut generat per aquest exemple. En aquest cas, l'espectre Desc_N s'inspira en el patró 9, però no conté les bandes centrades a 200cm⁻¹ i 320cm⁻¹ (la fluorescència hauria afectat la part baixa de l'espectre).

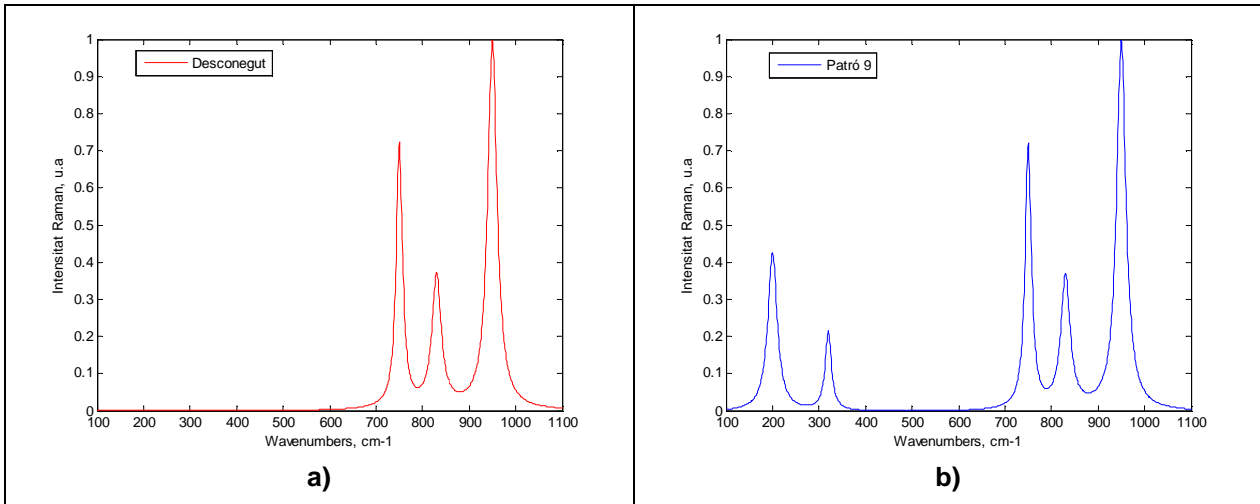


Figura V. 26: a) Espectre desconegut simulat en base al patró 9, eliminant-li 2 bandes; b) Espectre del patró 9

Totes les bandes de l'espectre desconegut coincideixen exactament amb les tres més intenses del patró 9. La similitud d'aquests dos espectres, clarament visible en l'espai dels números d'ona segueix sent notòria en l'espai dels Components Principals, tal i com s'aprecia en la figura V.27_a. Aquesta similitud és igualment apreciable en l'espai de tres dimensions definit pels tres primers PCs, figura V.27_b, espai que contempla el 60% de la variància total.

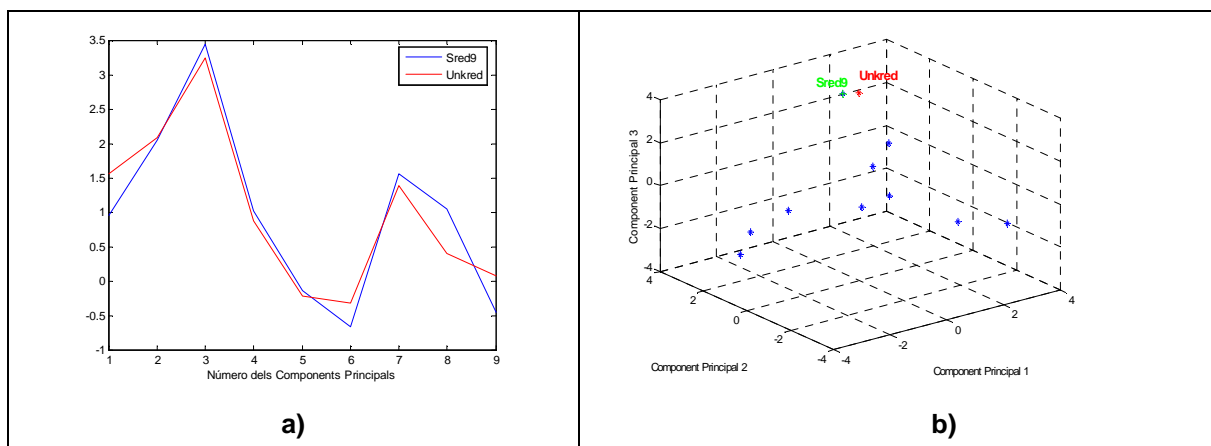


Figura V. 27: a) Representació de l'espectre desconegut Unkred i el patró 9 Sred₉ en l'espai dels 9 PC's, d i ; b) Representació de l'espectre desconegut i dels patrons en l'espai definit per PC₁- PC₂-PC₃

Aleshores, comprovem com actua el sistema en aquest cas i com quantifica aquesta similitud. A partir dels resultats dels índex de similitud, el sistema selecciona el patró 9 com a candidat, els valors són: $ED_{FC}(S_{red9}, Unk_{red})=1.99$ i $C\epsilon(S_{red9}, Unk_{red})=0.89$. El sistema fuzzy determina que el GI del desconegut amb aquest únic candidats és del 51.7%. Aquest grau de fiabilitat, al no ser màxim (100%), posa de manifest que existeixen certes diferències entre els dos espectres. En aquest cas l'analista haurà de prendre la decisió de si identifica o no el desconegut. S'ha de tenir en compte que l'analista pot disposar d'informació addicional sobre el pigment o l'obra analitzada i per tant emprar-la en el moment de prendre la decisió final. Una altra opció a plantejar és implementar automàticament la decisió mitjançant un llindar d'acceptació, GI_{accept} , de manera que si $GI > GI_{accept}$ aleshores es dona la identificació com a vàlida.

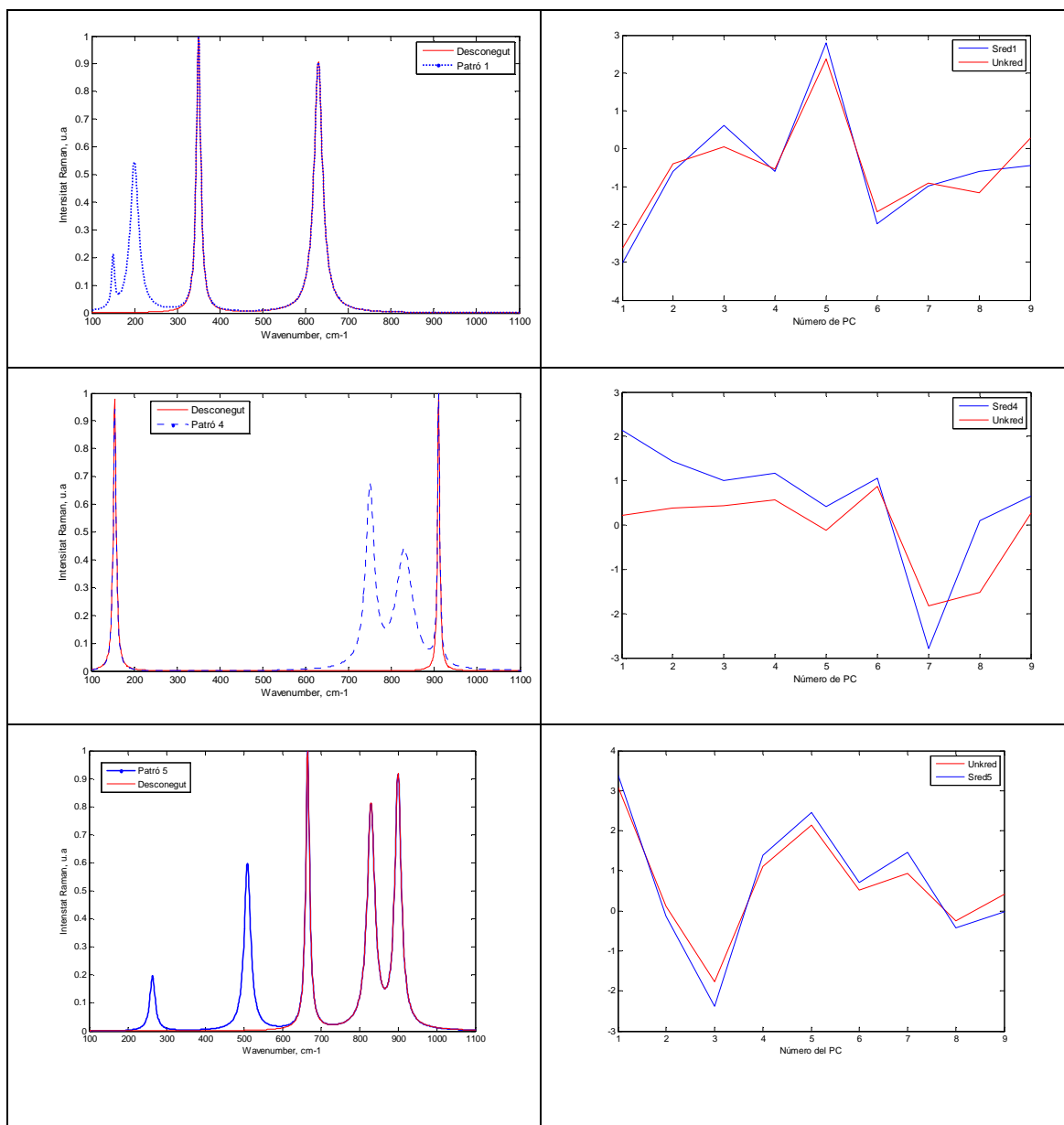
Aquest exemple demostra que el sistema dissenyat és capaç de fer una estimació de la similitud de dos espectres quan aquests comparteixen només algunes bandes espectrals. Aquesta semblança "parcial" es pot intuir a partir del grau de fiabilitat GI, que no és màxim sinó que pren un valor proper al 50%. Resultarà interessant i convenient per poder entendre els resultats del sistema (comprensió dels resultats) veure, a partir de més exemples, com es pot interpretar l'ordre de magnitud del GI .

En definitiva, arrel d'aquest exemple se'ns planteja la pregunta de si és possible trobar una relació entre el número de bandes que tenen en comú l'espectre desconegut i un patró, i el grau d'identificació, GI entre ells. El fet és que hom podria pensar que el percentatge de certesa en la identificació està relacionat amb la proporció, respecta l'espectre total, que representa la zona en la que els dos espectres són iguals. En aquest cas, quan el GI que retorna el sistema és de l'ordre del 50%, aleshores es podria considerar que tots dos espectres coincideixen en un 50% del total del marge espectral considerat. En cas de complir-se aquesta regla, es podria definir el llindar GI_{accept} en base a aquesta relació tan directa.

Per treballar en aquesta hipòtesi es fan una sèrie de proves on s'agafa com espectre desconegut un dels patrons i se li eliminen les dues bandes més dèbils (seguint amb el que es proposava en el exemple anterior). La taula V.3 recull els resultats més significatius, i en la figura V.28 es poden veure les representacions dels espectres implicats tant en l'espai de senyal dels números d'ona com el dels Components Principals.

Espectre Desconegut	ED entre Unkred i el patró corresponent (Sred)	$C\epsilon$ entre Unkred i el patró corresponent (Sred)	Grau d'Identificació
Patró 1 (4 bandes)	ED_FC(Unkred, Sred1)=2.4	$C\epsilon$ (Unkred,Sred1)=0.87	GI=50.4%
Patró 4 (4 bandes)	ED_FC(Unkred, Sred4)=4.0	$C\epsilon$ (Unkred,Sred1)=0.60	GI=13.4%
Patró 5 (5bandes)	ED_FC(Unkred, Sred5)=2.5	$C\epsilon$ (Unkred,Sred1)=0.89	GI=50.6%
Patró 8 (4 bandes)	ED_FC(Unkred, Sred5)=3.3	$C\epsilon$ (Unkred,Sred1)=0.79	GI=73.52%

Taula V. 3: Resultats d'identificació d'espectres desconeguts formats a partir de patrons eliminant les dues bandes més dèbils



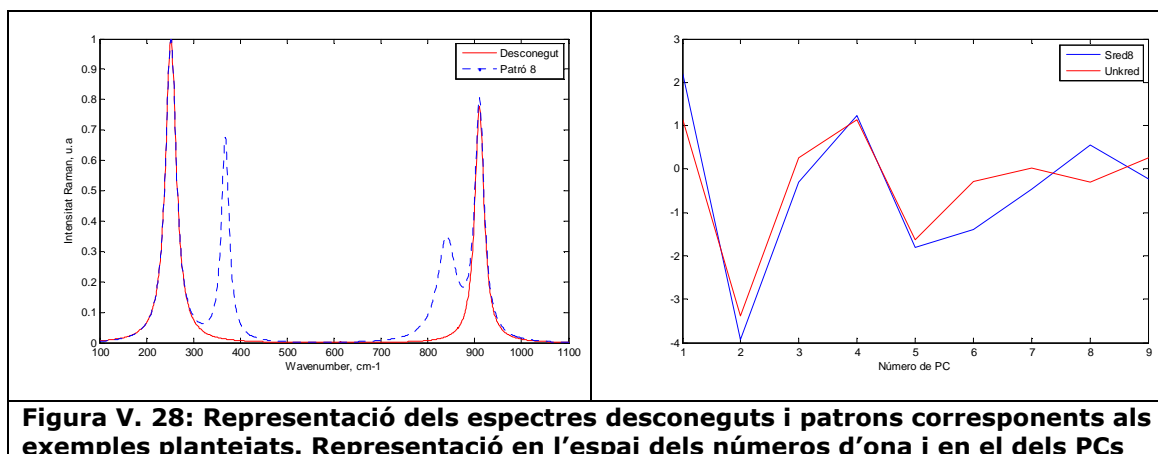


Figura V. 28: Representació dels espectres desconeguts i patrons corresponents als exemples plantejats. Representació en l'espai dels números d'ona i en el dels PCs

Els espectres patrons d'aquests exemples tenen entre 4 i 5 bandes Raman, per tant si se n'eliminen dues, encara que siguin les més dèbils, la modificació suposa perdre més o menys el 50% de la informació. Aleshores, en 2 dels 4 casos presentats, els GI obtinguts són de l'ordre del 50%, valors que confirmarien la hipòtesi inicial. Ara bé, en dos casos els valors del GI són més baixos, i sobretot el cas del patró 4 es diferencia clarament de la resta, ja que el grau d'identificació obtingut amb el patró corresponent és tant sols del 13.4%. La diferència en aquest resultat és suficientment important com per analitzar aquest exemple amb més detall.

Per una banda, existeix la possibilitat de que en aquest cas la fiabilitat en la identificació és més baixa perquè les bandes que tenen en comú el desconegut i el patró 4, encara que són les més intenses, també són les més estretes, mentre que les que els diferencien (les bandes Raman secundàries del patró) ocupen una part important dins del marge freqüencial. Aquesta circumstància fa que els dos espectres en el seu format inicial es distingixin en un número important de variables originals. Aquesta diferència té inevitablement conseqüències en les seves expressions reduïdes, S_{red_4} i Unk_{red} , i en aquest cas són lo suficientment importants com perquè la similitud dels espectres en l'espai dels PCs sigui considerada més baixa. Per això, aquest exemple posa de relleu que els amplituds de banda de les bandes Raman, tant de les que tenen en comú com de les que els diferencien, juguen un paper important quan es comparen dos espectres Raman. De fet l'amplada de banda defineix quant ocupa una banda Raman, és a dir, quantes variables originals descriuen aquesta banda. Per tant, quants més números d'ona estiguin implicats en la definició de la banda, més probable és que, si existeixen diferències entre els dos espectres, aquestes siguin visibles en l'espai dels PCs.

Per una altra banda, no només és important determinar en *quantes* variables de les originals es diferencien els espectres, sinó també *quines* són aquestes variables. De fet, no totes les variables originals, els números d'ona en aquest cas, participen de la mateixa manera en la generació de les noves variables, PCs. L'aportació o la càrrega, en anglès *load*, de les U_i sobre els PC_j ve determinada pels coeficients c_{ij} (veure Capítol III). Aleshores en funció del valor d'aquests coeficients, hi han intervals dels números d'ona que influeixen més que d'altres en la definició del PC_j .

Per aquest motiu la posició de les bandes espectrals en un espectre Raman influeix en l'expressió de l'espectre en l'espai dels PCs. En el mateix sentit, la localització de les bandes Raman que "apropen" o diferencien dos espectres és determinant a l'hora de valorar la similitud de les seves expressions en l'espai dels Components Principals (Sred_i i Unkred). Per comprovar aquesta hipòtesi és necessari veure com és la relació de linealitat entre les variables originals (números d'ona) i les noves variables (els Components Principals). És a dir, s'ha d'explorar com participa cada variable original en la definició dels Components Principals. Tenint en compte que els 3 primers PCs són els que aporten més informació en quan a la diferenciació dels espectres patrons, el que interessa principalment és veure quines són les variables que més pes tenen en la generació del PC_1 i PC_2 . Els "pesos" de cada variable U_i sobre els PC_1 i PC_2 , es a dir els *load* de U_i en PC_1 i PC_2 , es poden veure en la gràfica anomenada *biplot* (Capítol III).

Tal i com s'ha vist en el Capítol III, cada PC es forma com una combinació lineal de cada una de les variables originals, U_i , de tal manera que es pot plantejar la relació entre variables de la següent manera:

$$PC_j = c_{j1} * U_1 + c_{j2} * U_2 + \dots + c_{ji} * U_i + \dots + c_{jN} * U_N \quad (\text{eV. 10})$$

On cada c_{ji} és un coeficient de la matriu de transformació, C , i representa l'aportació de la variable U_i al Component Principal PC_j

Aleshores, les variables que més aporten al PC_j són aquelles U_i per les que els coeficients c_{ij} són màxims. En la figura V.29 es representa el biplot que s'obté de l'anàlisi de la llibreria d'espectres simulats, on es detallen els intervals de números d'ona més "influentes" en la generació del PC_1 i PC_2 .

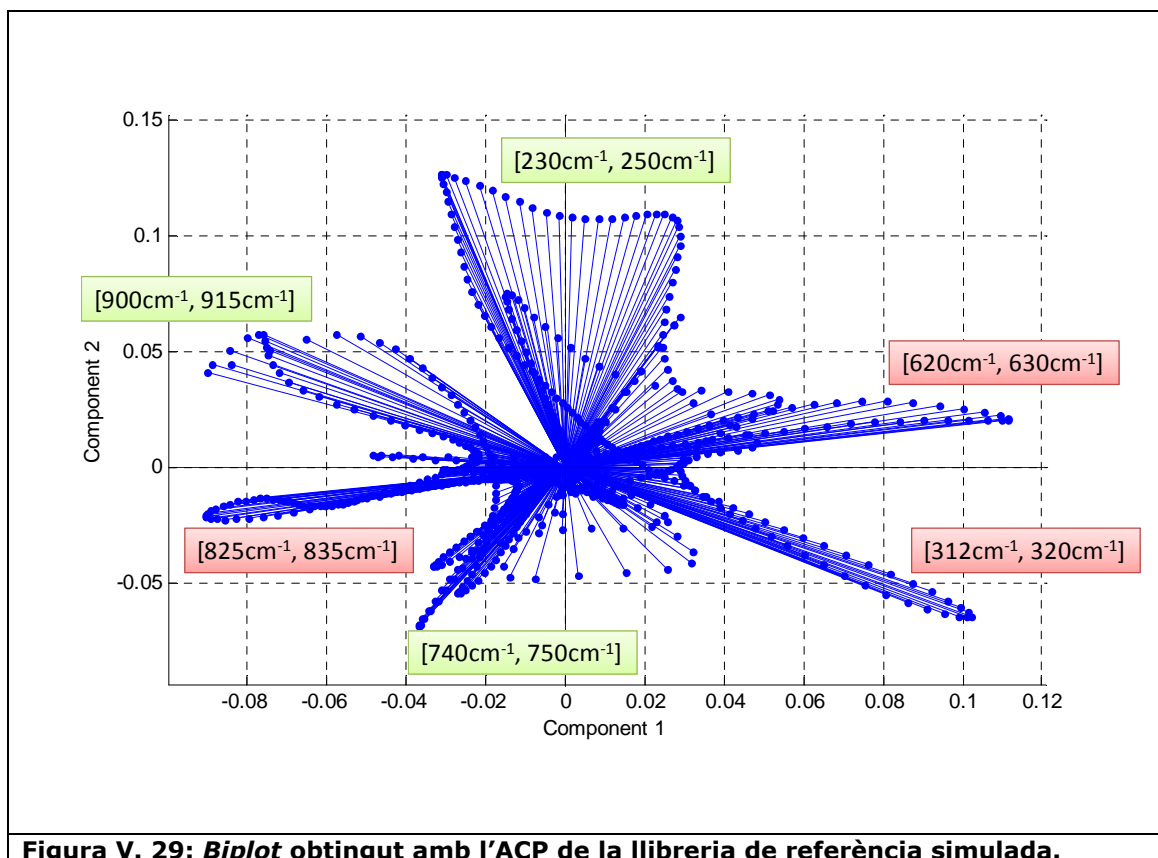


Figura V. 29: Biplot obtingut amb l'ACP de la llibreria de referència simulada.

En concret, les regions espectrals marcades de color vermell en la figura V.29 són les que més pes aporten al PC₁, és a dir les que permeten diferenciar de manera més significativa els espectres patrons. En la mateixa figura s'han marcat també els intervals de números d'ona que més influeixen al PC₂ (marcades en verd).

Aleshores, si es disposa d'un espectre Raman ($Desc_N$) que es diferencia d'un dels patrons (P_i) en regions de l'espectre que pertanyen als intervals detectats com més rellevants per la generació dels dos primers PCs, aquesta variació afectarà a les seves coordenades $Unkred_1$ i $Unkred_2$ en l'espai dels Components Principals, fent que els espectres $Sred_i$ i $Unkred$ siguin força diferents.

Per veure millor la dependència de l'expressió d'un espectre en l'espai dels PCs amb la posició de les seves bandes Raman, en la taula V.4 s'especifiquen les posicions de les bandes Raman dels espectres patrons simulats. Seguint amb el conveni de la figura anterior, es marquen en vermell les bandes que pertanyen a les regions espectrals amb més pes pel PC₁ i en verd les del PC₂.

Patró	Posició de la Banda Raman fonamental	Posició de les Bandes Raman secundàries (ordenades de major a menor intensitat)				
Patró 1	350 cm ⁻¹	630 cm ⁻¹	200 cm ⁻¹	150 cm ⁻¹		
Patró 2	450 cm ⁻¹	824 cm ⁻¹	850 cm ⁻¹	900 cm ⁻¹	190 cm ⁻¹	560 cm ⁻¹
Patró 3	315 cm ⁻¹	625 cm ⁻¹	436 cm ⁻¹	210 cm ⁻¹		
Patró 4	910 cm ⁻¹	155 cm ⁻¹	750 cm ⁻¹	830 cm ⁻¹		
Patró 5	666 cm ⁻¹	900 cm ⁻¹	830 cm ⁻¹	510 cm ⁻¹	264 cm ⁻¹	
Patró 6	860 cm ⁻¹	250 cm ⁻¹	950 cm ⁻¹	450 cm ⁻¹		
Patró 7	230 cm ⁻¹	120 cm ⁻¹	620 cm ⁻¹	423 cm ⁻¹		
Patró 8	252 cm ⁻¹	910 cm ⁻¹	368 cm ⁻¹	840 cm ⁻¹		
Patró 9	950 cm ⁻¹	750 cm ⁻¹	200 cm ⁻¹	320 cm ⁻¹	830 cm ⁻¹	
Patró 10	315 cm ⁻¹	150 cm ⁻¹	540 cm ⁻¹	620 cm ⁻¹		

Taula V. 4: Llistat de les posicions de les bandes Raman dels espectres patrons

Recuperem el cas de l'exemple anterior corresponent al patró 4, és a dir on l'espectre Desc_N és el patró 4 però sense les bandes centrades a 750 cm⁻¹ i 830 cm⁻¹. Els resultats obtinguts de l'anàlisi del *biplot* permeten comprovar que el número d'ona normalitzat 830cm⁻¹ és una de les variables amb més pes pel PC₁, mentre que la variable 750 cm⁻¹ és més influent en la generació del PC₂. Aleshores, el fet que l'espectre Desc_N no tingui aquestes bandes afecta considerablement en la seva expressió Unkred, que per tant s'allunya de Sred₄. Els índex de similitud detecten aleshores una diferència considerable entre els espectres Sred₄ i Unkred i en conseqüència el GI obtingut pel sistema resulta ser un valor molt baix (13%).

Aquesta situació es dona únicament en aquest cas, doncs en els altres exemples presentats, les bandes que no s'han considerat en Desc_N no estan centrades en cap de les variables "influentes" i per tant, la diferència entre els Unkred i els Sred_i respectius no és tan significativa.

En conclusió, aquest resultat permet evidenciar de nou que l'ACP genera les noves variables "a mida" de la llibreria. És a partir dels espectres Raman de referència que l'ACP obté les variables originals més significatives per diferenciar el conjunt de patrons, de manera que la informació recollida en l'espai dels Components Principals és relativa a la llibreria, a com i on s'assemblen/diferencien els patrons entre ells. L'expressió de qualsevol espectre en el sistema de coordenades dels Components Principals ve molt condicionada per la seva intensitat en les variables (números d'ona) considerades informatives per la llibreria en qüestió.

Un cas extrem d'emascament de bandes podria ser que, degut a una campana de fluorescència molt intensa, només es detectés la banda Raman fonamental de l'espectre mesurat. Sovint l'analista que ha d'identificar un pigment a partir del seu espectre Raman es troba en aquesta circumstància. Malauradament és habitual que la campana de fluorescència sigui suficientment intensa com per emascarar pràcticament totes les bandes secundàries de l'espectre, més especialment en el cas de pigments pels que l'espectre Raman conté poques bandes representatives. En aquests casos per identificar l'espectre es té únicament la banda Raman més intensa de l'espectre. La identificació en aquests casos és difícil ja que es pot donar el cas que diferents materials tinguin bandes en comú o molt properes.

Per veure com actua el sistema en la situació esmentada, es generen 10 espectres "desconeguts", Desc_N, cada un d'ells amb només una banda que correspon a la fonamental de cada un dels 10 patrons (P_i). Els resultats es resumeixen en la taula V.5.

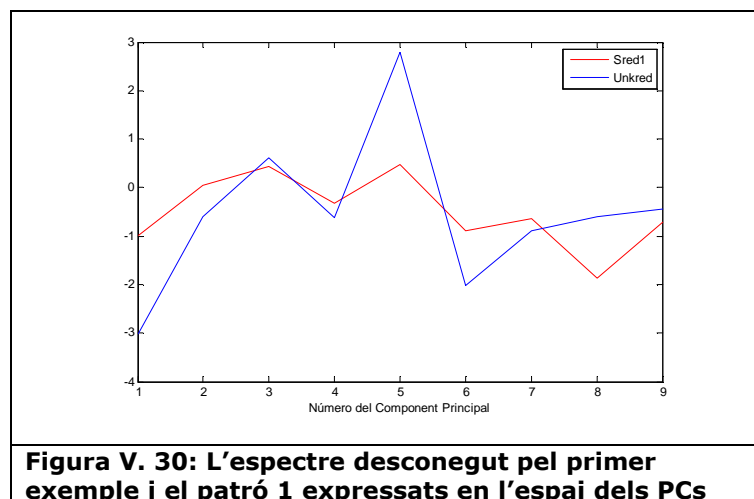
Patró Correspondent	Candidats seleccionats pel sistema (LC)	Grau d'identificació amb els candidats (GI %)
Patró 1	No hi ha candidats	
Patró 2	LC=2	GI ₂ =35.3%
Patró 3	LC=3, 10	GI ₃ =54.0% GI ₁₀ =23.6%
Patró 4	No hi ha candidats	
Patró 5	No hi ha candidats	
Patró 6	LC=6	GI ₆ =55.0%
Patró 7	LC=7	GI ₇ =71.7%
Patró 8	No hi ha candidats	
Patró 9	LC=6, 9	GI ₆ =7.5% GI ₉ =59.9%
Patró 10	LC=3,10	GI ₁₀ =54.0% GI ₃ =23.6%
Taula V. 5: Resultats del sistema quan el desconegut conté només la banda Raman fonamental d'un patró		

Aquests resultats mostren com el sistema actua tractant cada cas per separat. És a dir, la identificació de l'espectre no depèn únicament, per exemple, de si els dos espectres comparteixen la banda Raman fonamental, sinó també d'altres aspectes com les característiques de la banda coincident o la importància de les bandes no coincidents. Amb això el que es vol fer destacar és que la identificació no segueix un

model estricta tal que “Si els espectres Raman tenen la banda Raman fonamental en comú aleshores es considera que provenen del mateix pigment” o “si els dos espectres coincideixen el en 50% dels punts és que són iguals” Pel contrari el sistema és flexible, modelable i s’adapta a cada cas, i es comprova amb el fet que en cada un dels 10 casos proposat el resultat és diferent.

En 4 dels 10 casos provats, el sistema no identifica l’espectre desconegut doncs no detecta cap candidat entre els espectres patrons. Aquesta situació es dona quan l’espectre desconegut conté únicament la banda principal del patró 1,4,5, i 8.

Si el sistema no selecciona cap candidat és perquè les mesures obtingudes amb els índex de similitud aplicats sobre Unk_{red} , i el patró amb el que comparteix la banda Raman fonamental (S_{red_i}), no compleixen el criteri de selecció de candidats. És a dir, en aquests casos les diferències entre l’espectre Unk_{red} i el patró corresponent S_{red_i} , pesen més que la coincidència en la banda fonamental. Aquest fet es deu al marge espectral que ocupen les bandes Raman dels patrons, tant la fonamental com les secundàries. Efectivament, en els casos dels patrons 1, 5 i 8, la posició de la banda Raman fonamental no coincideix amb cap dels números d’ona detectats com rellevants en la generació del PC_1 i PC_2 . La banda fonamental aporta doncs poc en l’expressió d’aquests patrons en l’espai dels PCs. Dit d’una altra manera, les zones on els espectres són diferents són zones que es tenen molt en compte en la generació dels espectres en el espai dels PCs i per tant l’espectre Unk_{red} resulta força diferent del patró que li correspon S_{red_i} (amb $i=1,4,5,8$). És a dir els espectres desconeguts $Desc_N$ en qüestió es diferencien dels patrons P_i “corresponents” en les bandes Raman secundàries que pertanyen a zones significatives per la formació dels PCs. Aquesta diferència en les bandes secundàries resulta prou significativa com perquè les expressions dels espectres en el espai dels 9 PCs no s’assemblin. En la figura V.30 es mostren els espectres desconegut, Unk_{red} , i el patró 1, S_{red_1} , on s’aprecia que tot i tenir la banda Raman fonamental, els dos espectres en l’espai dels PCs són clarament diferents.



La posició de la banda Raman fonamental del patró 4, 910cm^{-1} , si coincideix amb una de les variables influents pel PC_1 i PC_2 , però també dues de les bandes secundàries (830cm^{-1} i 750cm^{-1}). El resultat és que en certa forma els efectes es compensen, de manera que els espectres Unkred i Sred₄ són lo suficientment diferents com perquè el patró 4 no es seleccioni com a candidat. Es podria dir que les zones on els dos espectres es diferencien i on coincideixen tenen el mateix pes en l'espai dels PCs.

En general, com més variables originals "ocupin" les bandes Raman dels espectres, més probable és que una variació dels espectres en aquestes zones repercuteixi en la seva expressió en l'espai dels k-PCs. Aleshores, com més amples siguin les bandes secundàries, més són les variables originals en les que l'espectre desconegut Desc_N no coincideix amb el patró P_i, i per tant, és més probable que l'expressió Unkred sigui diferent a Sred_i.

En cada un dels casos on l'espectre analitzat conté com a única banda Raman la banda principal dels patrons 2, 6 i 7, el sistema reconeix com a únic candidat el patró corresponent. Els GI que s'obtenen en cada un d'aquests tres casos són considerablement diferents. A continuació es justifica aquesta diferència.

Per exemple, en el cas del patró 2, el baix valor del GI, $\text{GI}_{-2} = 35.3\%$, s'explica perquè 2 de les 5 bandes que l'espectre incògnita no té, les centrades a 842cm^{-1} i 900cm^{-1} , estan posicionades en zones influents pels dos primers PCs. Per aquest motiu i en base al que s'ha comentat anteriorment l'expressió de l'espectre desconegut en l'espai dels PCs, Unkred, resulta força diferent a la del patró 2, Sred₂. La seva diferència es pot veure en la figura V.31 on es veuen les representacions d'aquest dos espectres tant en l'espai de senyal dels números d'ona com en el reduït dels Components Principals.

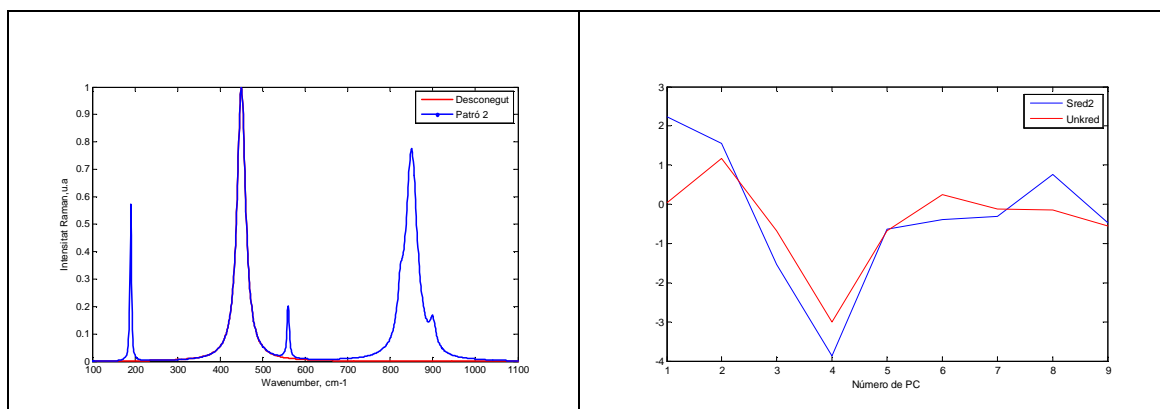


Figura V.31: Espectres desconegut i patró corresponent per dos dels casos presentats. Representacions tant en l'espai dels números d'ona com en el dels PCs.

Finalment, en els casos corresponents als patrons 3, 9 i 10, el sistema detecta dos candidats amb qui identificar l'espectre analitzat.

En el cas concret del patró 9, els candidats són el patró 6 i el patró 9. Si es representen aquests dos patrons amb el desconegut (P_6 , P_9 i $Desc_N$), figura V.32, es pot apreciar com tots tres espectres coincideixen en tenir una banda a 950 cm^{-1} . En concret, aquesta banda correspon a la fonamental del patró 9, i és una banda secundària del patró 6. Aquesta coincidència fa que el sistema reconegui una certa similitud entre el desconegut i el patró 6, tot i que no és lo suficientment important com per considerar que tots dos espectres provenen del mateix material. Per això el sistema retorna un GI de només un 7.5%

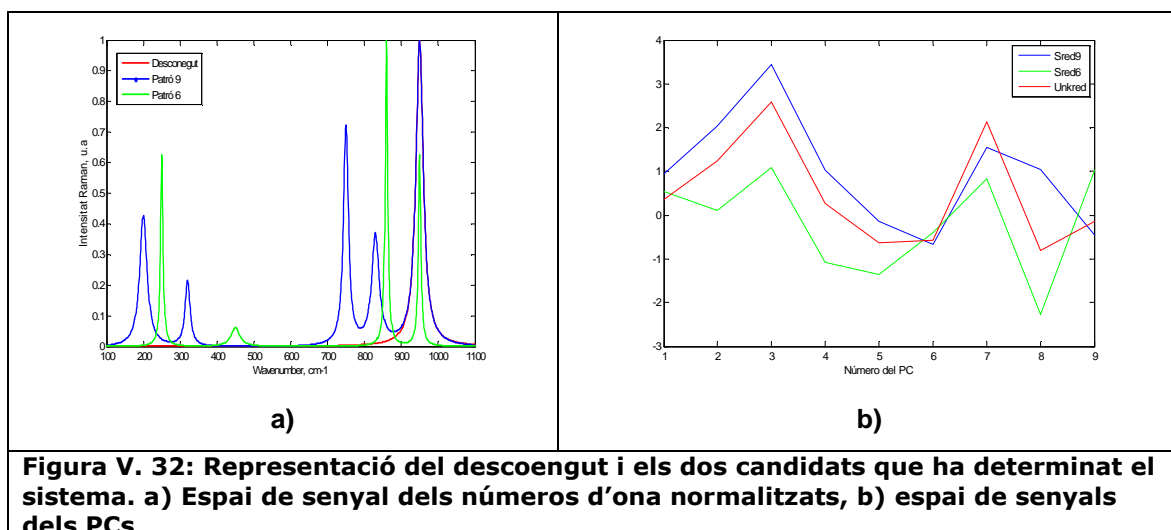


Figura V. 32: Representació del descoengut i els dos candidats que ha determinat el sistema. a) Espai de senyal dels números d'ona normalitzats, b) espai de senyals dels PCs

Pel que fa al patró 9, el GI que el sistema *fuzzy* retorna amb el patró 9, tot i ser més gran que pel patró 6, tampoc és massa elevat (59.9%). En aquest cas, la justificació es troba de nou en la posició de les bandes secundàries del patró 9. Efectivament dues

de les seves bandes secundàries estan centrades a 320cm^{-1} i 830cm^{-1} , dos números d'ona fortament involucrats en la generació dels dos primers Components Principals.

Cal destacar que el sistema detecta dos candidats el resultat és de fet poc ambigu ja que la diferència entre els graus de fiabilitat és considerable. L'analista que hagués de dur a terme la identificació es decantaria més cap al patró 9 que cap al 6, encara que el valor de GI posa en evidència una diferència notable entre el Desc_N i el patró 9.

V.4.2.4 Espectre desconegut amb bandes Raman comunes a dos patrons de la llibreria (simulació de l'espectre Raman d'una barreja de pigments)

En un cas pràctic, es pot donar la situació que es mesuri l'espectre Raman d'una barreja de pigments. En aquest cas, en la mesura Raman de la barreja hi han d'aparèixer les empremtes, amb més o menys intensitat, dels diferents materials que la componen. És a dir, han de ser visibles les bandes Raman característiques de cada un dels pigments que componen la barreja. Amb l'objectiu de simular una situació semblant, en aquest exemple es genera com espectre desconegut la suma de dos espectres patrons de la llibreria de referència. Per simplicitat es contempla una barreja de només dos patrons i s'aproxima el seu espectre Raman com la suma dels dos espectres Raman per separat. També per simplicitat es pressuposa una linealitat que no es correspon a la realitat. Efectivament, s'ha demostrat que, tal i com es comentarà més endavant, l'efecte Raman no compleix el criteri de superposició.

En aquest exemple doncs, es genera Desc_N simulant l'espectre d'una barreja des de un punt de vista purament matemàtic. Així es sumen els espectres de dos patrons sense normalitzar i després es normalitza la suma. Aquest és l'ordre necessari per tal d'assegurar-nos que l'espectre Desc_N presentarà una única banda fonamental. En aquest exemple concret, l'espectre desconegut és el que es presenta en la figura V.33_a que s'ha generat sumant l'espectre del patró 1 i el del patró 3 (figura V.33_b)).

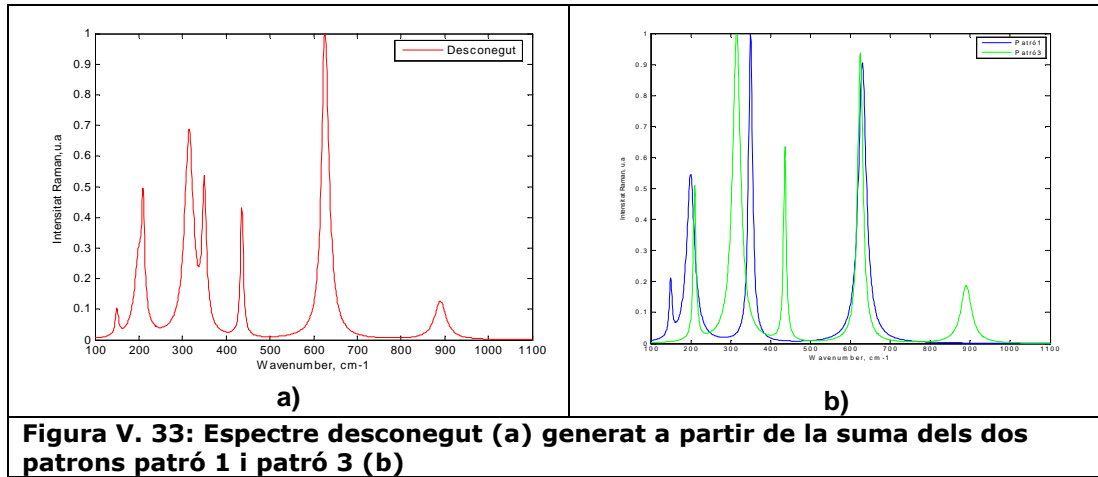


Figura V. 33: Espectre desconegut (a) generat a partir de la suma dels dos patrons patró 1 i patró 3 (b)

S'aplica el procediment habitual, és a dir, tractar l'espectre desconegut $Desc_N$ i obtenir la seva expressió en l'espai dels 9 PCs, $Unkred$ (figura V.34_a). Donat que l'espectre s'ha generat a partir dels patrons 1 i 3, resulta interessant representar també els espectres $Sred_1$ i $Sred_3$. Per una altra banda, els dos patrons i el desconegut es representen en l'espai de tres dimensions definit pels tres primers Components Principals, PC_1 - PC_2 - PC_3 (figura V.34_b).

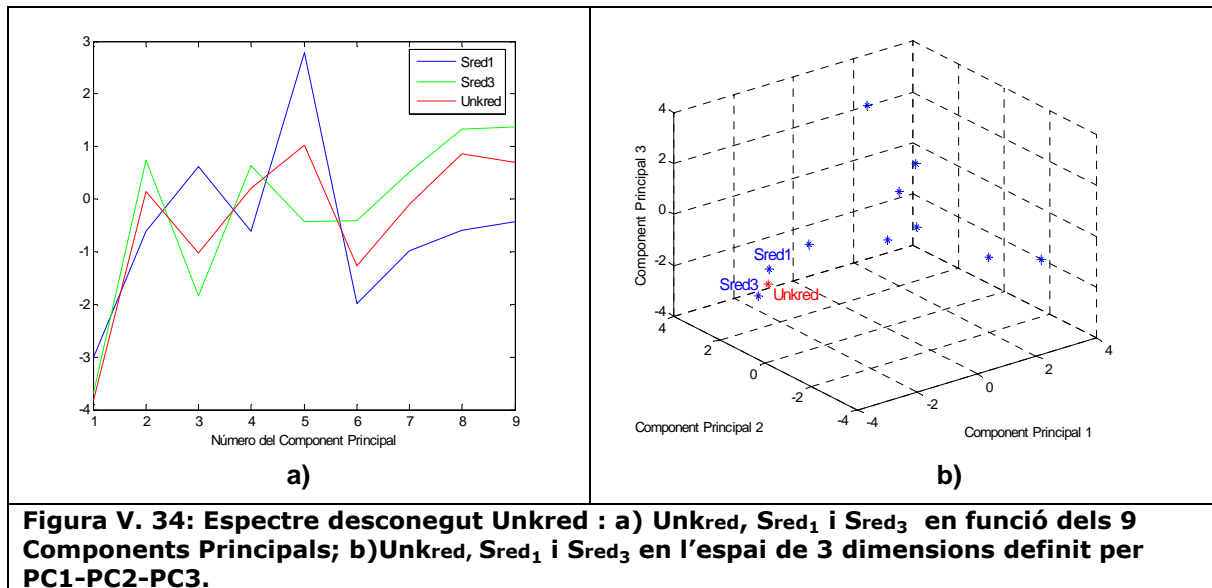


Figura V. 34: Espectre desconegut $Unkred$: a) $Unkred$, $Sred_1$ i $Sred_3$ en funció dels 9 Components Principals; b) $Unkred$, $Sred_1$ i $Sred_3$ en l'espai de 3 dimensions definit per PC_1 - PC_2 - PC_3 .

Les representacions permeten veure de manera molt directa com existeix una certa similitud entre l'espectre $Unkred$ i els patrons $Sred_1$ i $Sred_3$. La similitud entre aquests espectres és notable sobretot pel que fa als scores dels tres primers Components Principals. Aquesta similitud es deu principalment al fet que les bandes Raman que tenen en comú ocupen uns intervals del marge espectral (315cm^{-1} , 625cm^{-1} i 630cm^{-1}) els *loads* dels quals pels dos primers PCs són molt alts.

En l'etapa II el sistema detecta dos possibles candidats per identificar l'espectre desconegut que són, tal i com era d'esperar, el patró 1 i el patró 3. L'etapa III determina doncs dos graus de fiabilitat, un amb cada un dels dos candidats i mitjançant el sistema *fuzzy*. Els resultats obtinguts són: GI_P1= 53.4% i GI_P3= 58.5%. Per tant, els dos graus de fiabilitat són força semblants fet que demostra com tots dos patrons s'assemblen o es diferencien respecte el desconegut en igual forma. Per una altra banda, com per ambdós patrons el grau d'identificació és proper al 50%, i en base al que s'ha comentat en els exemples anteriors, resultat força probable que efectivament tots dos patrons estiguin presents en l'espectre analitzat. És a dir, cal contemplar l'opció de que el material analitzat sigui una barreja dels dos patrons.

A partir d'aquest últim exemple, sembla possible poder utilitzar el sistema dissenyat per identificar, també, espectres que continguin l'empremta Raman de més d'un material. Per optimitzar aquest nou objectiu del sistema cal, però, fer algunes variacions en el seu disseny. L'explicació de com es pot ampliar el sistema d'identificació per resoldre la problemàtica de barreges es reserva per l'apartat 5.

V.5 APLICACIÓ DEL SISTEMA D' IDENTIFICACIÓ A L'ANÀLISI DE BARREGES

V.5.1 Plantejament de la problemàtica i proposta per la seva solució

V.5.1.1 Plantejament de la problemàtica

L'experiència en l'anàlisi d'obres d'art del grup Raman de la UPC diu que, en casos pràctics, es pot mesurar l'espectre Raman d'una mostra o d'una zona de l'obra on s'aglutinen dos o més pigments. Aquesta situació es pot donar per exemple si l'autor de l'obra va barrejar diferents pigments per obtenir la tonalitat exacta, o bé si al llarg dels anys s'han aplicat retocs, repintant la obra o bé per la instrumentació del laboratori com ara la lent del làser. L'espectre Raman de la barreja de diferents materials recull l'empremta dactilar dels diferents compostos moleculars presents en la mostra. De manera intuïtiva es pot esperar que en la mesura apareguin simultàniament els espectres Raman de cada un dels materials que componen la barreja. Ara bé, l'experiència i diferents estudis⁶⁷ demostren que aquest no és sempre el cas, doncs existeixen característiques de la barreja com són les concentracions o les seves propietats físiques (fenòmens de reflexió) dels materials que alteren en major o menor ordre les intensitats de les bandes Raman dels espectres dels materials

purs^{66,67}. Així, efectes no lineals en una barreja fan que el seu espectre Raman no correspongui a una suma directa d'espectres. En aquest sentit es pot dir que l'efecte Raman no compleix el principi de superposició.

Per tot això, identificar barreges a partir dels seus espectres Raman resulta més complicat que reconèixer pigments sols, tant si es fa una inspecció visual com si s'aplica un procés automàtic. Tot i aquesta dificultat, aquesta tesi planteja una primera aproximació per resoldre el problema del reconeixement automàtic de barreges de pigments. La proposta té en compte la limitació que la senyal analitzada pot no contenir l'espectre Raman complet de cada un dels materials, i que en la majoria de laboratoris no es disposa a priori de patrons de barreges.

Cal destacar que la nova proposta del sistema d'identificació no només resulta interessant des del punt de vista de l'anàlisi de materials pictòrics, sinó que també té cabuda en altres aplicacions com ara la investigació farmacèutica, industrial o alimentària^{68,69}.

V.5.1.2 Sistema proposat per la identificació de barreges de pigments

En la identificació de barreges el principal problema pràctic és que en el espectre Raman analitzat no apareguin les empremtes Raman dels components de la barreja. En aquest cas, és evident que no es podran reconèixer els diferents compostos. Ara bé, un cas desitjable i candidat a ser analitzat amb el sistema que s'està presentant, és quan les senyals Raman de tots els compostos que constitueixen la mostra analitzada són visibles en l'espectre de la barreja. En aquest cas, si els pigments en qüestió són patrons de la llibreria espectral considerada, és d'esperar que el sistema que s'ha dissenyat sigui capaç de seleccionar com a candidats tots els pigments presents en la mostra (etapa II). Així, si donant per vàlida aquesta hipòtesi, només quan la llista de candidats està formada per dos o més patrons es planteja la possibilitat de que l'espectre desconegut, $Desc_N$, provingui d'una combinació de pigments. La idea que s'amaga darrera d'aquest raonament és suposar que si la distància euclidiana i els coeficients de correlació detecten una similitud alta entre l'espectre Unk_{red} i diversos patrons, $S_{red,j}$, és probable que l'espectre Raman desconegut contingui la senyal Raman de cada un dels candidats. El sistema però, haurà de ser lo suficientment robust com per poder diferenciar els casos en els que l'espectre analitzat és una barreja de patrons, dels casos en els que els candidats tenen bandes comunes i/o de

formes similars a les del desconegut. També, és evident que si la mostra de la qual s'analitza l'espectre Raman és una barreja, però que només un dels materials que la componen està entre els patrons considerats, el sistema no podrà indicar que es tracta d'una barreja. En aquest últim cas però, s'espera que el GI amb l'únic pigment candidat sigui un valor baix, i.e menor al 50%, que faci que l'analista es plantegi la possibilitat de que la mostra analitzada conté algun altre compost químic.

Aleshores, per resoldre aquest nova funció del sistema d'identificació d'espectres Raman, l'etapa II és ampliada de la següent manera: en primer lloc cal solucionar el problema de no disposar de patrons de barreges, i en segon lloc, s'ha de quantificar la similitud entre l'espectre desconegut i el(s) nou(s) candidat(s) que anomenem patro(ns)_barreja. Cal destacar que en base al que s'ha observat en situacions experimentals, es planteja resoldre únicament els casos de barreges de dos pigments, ja que aquests són els més habituals.

Aleshores, quan l'etapa II proposi M candidats per identificar l'espectre Unkred, amb $M > 1$, es necessitaran els possibles espectres Raman de les barreges, dos a dos, entre candidats. Aquests patrons_barreja seran també considerats candidats a identificar la mostra analitzada, de manera que es generarà una nova llista de candidats, LC'.

Com ja s'ha avançat, el més habitual és que en un laboratori Raman no es disposi d'espectres Raman patrons de barreges de pigments. Aquesta limitació és crítica tenint en compte la metodologia que es proposa en aquesta tesi per la identificació automàtica d'espectres Raman. Aleshores la solució implementada es basa en generar artificialment els espectres Raman de les hipotètiques barreges entre candidats. Aquests espectres sintètics es formen a partir dels espectres patrons de referència. Així, en l'etapa II es seleccionen M candidats, el número de barreges possibles "dos-a-dos" entre ells és:

$$\text{NUM_Barreges} = \binom{M}{2} = \frac{M!}{2!(M-2)!} \quad (\text{eV. 11})$$

La generació d'espectre barreja es planteja des de un punt de vista completament teòric, de tal manera que s'aproxima l'espectre Raman d'una barreja com la suma directa dels espectres Raman patrons dels pigments en qüestió. Encara que se sap que l'espectre Raman d'una barreja no compleix la propietat de linealitat es considera que aquest model teòric és vàlid en una primera aproximació per resoldre el problema de la identificació de barreges de dos pigments.

- Generar sintèticament l'espectre patró d'una barreja

El primer objectiu a assolir en l'ampliació del sistema és obtenir l'expressió de l'espectre Raman teòric de les barreges entre candidats. Com que es necessiten aquests patrons_barreja en un punt on el sistema treballa en l'espai de senyal dels Components Principals, i més en concret, en el de k-dimensions, resulta apropiat trobar directament la seva expressió reduïda que anomenarem S^{+red} . Cal per tant definir com, a partir dels candidats $S_{red,i}$, s'obtingran els espectres S^{+red} que representaran de manera teòrica les barreges dos a dos entre candidats. Per definir la metodologia adequada, es planteja el problema a l'inversa, és a dir, partint de l'expressió de la barreja teòrica en l'espai dels números d'ona normalitzats, i aplicant el procés de l'ACP fins aconseguir la seva expressió en l'espai dels k Components Principals.

Suposem dos espectres Raman patrons de la llibreria de referència P_i i P_j que corresponen doncs a dos pigments diferents. L'espectre Raman teòric que representaria la seva barreja és P^+ , un vector de N punts definit en l'espai dels números d'ona i tal que:

$$P^+ = P_i + P_j \quad (\text{eV. 12})$$

Tant l'espectre P_i com el P_j corresponen als espectres Raman patrons ja processats, és a dir normalitzats i interpolats. Tot i així, donat que es pot donar el cas que al sumar-los l'espectre P^+ presenti intensitats superiors a 1 (per exemple si els dos patrons comparteixen bandes), cal normalitzar-lo, $E_{norm}(f) = \frac{E(f) - E_{min}}{E_{max} - E_{min}}$ (eV. 1),

Així, s'obté l'espectre P^{+norm} tal i com es mostra a continuació:

$$P^{+norm} = (P^+ - \min(P^+)) / (\max(P^+) - \min(P^+)) \quad (\text{eV. 13})$$

Com P_i i P_j ja estan normalitzats, es sap que $\min(P^+) = 0$, i $\max(P^+) \geq 1$, i per tant, P^{+norm} es pot expressar com:

$$P^{+norm} = P^+ / \max(P^+) = \alpha_{norm} * P^+ \quad (\text{eV. 14})$$

on la variable α_{norm} és igual a $(1/\max(P^+))$.

Així doncs l'espectre teòric de la barreja de P_i i P_j ja compleix els requeriments necessaris per ser tractat pel sistema i per tant es pot aplicar el següent pas de l'etapa I, és a dir reduir-lo mitjançant l'ACP. L'expressió de P^{+norm} en l'espai dels k Components Principals $S_i = \rho_i * C$ amb $i=1...P$ (eIII. 4) resulta:

$$\mathbf{S}^{\text{red}} = (\mathbf{P}^{\text{norm}} - \mathbf{mB}) * \mathbf{Cred} \quad (\text{eV. 15})$$

on \mathbf{Cred} és la matriu transformació reduïda amb dimensió $N * k$ i \mathbf{mB} és la mitja de les variables originals.

El següent pas és substituir el valor de \mathbf{P}^{norm} en (eV.15) per les expressions definides en (eV.14) i (eV.12) de manera que \mathbf{S}^{red} es defineix com:

$$\mathbf{S}^{\text{red}} = (\alpha_{\text{norm}} * \mathbf{P}^{\text{norm}} - \mathbf{mB}) * \mathbf{Cred} = (\alpha_{\text{norm}} * (\mathbf{P}_i + \mathbf{P}_j) - \mathbf{mB}) * \mathbf{Cred} \quad (\text{eV. 16})$$

Aplicant la propietat de linealitat i agrupant els termes adequadaments'arriba a:

$$\mathbf{S}^{\text{red}} = \alpha_{\text{norm}} * (\mathbf{P}_i - \mathbf{mB}) * \mathbf{Cred} + \alpha_{\text{norm}} * (\mathbf{P}_j - \mathbf{mB}) * \mathbf{Cred} + (2 * \alpha_{\text{norm}} - 1) * \mathbf{mB} * \mathbf{Cred} \quad (\text{eV.17})$$

Tenint en compte que les expressions de $\mathbf{S}_{\text{red}_i}$ i $\mathbf{S}_{\text{red}_j}$ són:

$$\mathbf{S}_{\text{red}_i} = (\mathbf{P}_i - \mathbf{mB}) * \mathbf{Cred} \quad \text{i} \quad \mathbf{S}_{\text{red}_j} = (\mathbf{P}_j - \mathbf{mB}) * \mathbf{Cred} \quad (\text{eV. 18})$$

L'expressió final de \mathbf{S}^{red} és:

$$\mathbf{S}^{\text{red}} = \alpha_{\text{norm}} * \mathbf{S}_{\text{red}_i} + \alpha_{\text{norm}} * \mathbf{S}_{\text{red}_j} + (2 * \alpha_{\text{norm}} - 1) * \mathbf{mB} * \mathbf{Cred} \quad (\text{eV. 19})$$

Per tant, es pot obtenir directament l'expressió de l'espectre Raman barreja teòric reduït en funció de les expressions dels espectres candidats en la base dels k Components Principals, de la mitja de les variables originals de la llibreria de patrons i del paràmetre α_{norm} . És a dir, un cop es tenen les expressions reduïdes en l'espai k -dimensional, es pot obtenir l'expressió de l'espectre que farà de patró de la barreja requerida, sense que sigui necessari la intervenció de l'etapa I. Per cada espectre desconegut pel que es comprova si és o no una barreja de candidats, cal calcular el paràmetre α_{norm} a partir dels espectres Raman originals candidats.

Finalment, en l'etapa II del sistema s'amplia la llista de candidats amb els espectres reduïts representants de les barreges teòriques. Aleshores, abans de que el sistema *fuzzy* en valori la seva similitud amb el desconegut (etapa III) cal disposar dels resultats de les mesures de similitud entre l'espectre sota anàlisi i els nous candidats. Cal per tant aplicar de nou les mesures de similitud.

- Quantificació de la similitud entre els nous candidats i el desconegut

Per tal de valorar com de similar són l'espectre Raman desconegut Unk_{red} i els nous candidats S^+_{red} cal aplicar els índexs de similitud, és a dir calcular la distància euclidiana i el coeficient de correlació entre ells.

Tant l'espectre analitzat Unk_{red} com els espectres teòrics S^+_{red} són espectres Raman que no pertanyen a la llibreria de referència que ha permès obtenir els k Components Principals que defineixen l'espai de dimensió reduïda k . Així doncs, el que s'ha plantejat en apartats anteriors referent a la pèrdua d'informació de l'espectre Raman incògnita quan aquest és reduït a k coordenades és igualment vàlid pels espectres S^+_{red} . És a dir, l'expressió Unk_{red} pot no contenir tota la informació del que seria l'espectre Raman original, $Desc_N$. Ara bé, en aquest cas l'espectre que fa la funció de patró, és a dir S^+_{red} , tampoc forma part de la llibreria de referència i per tant no s'ha considerat en l'ACP. És a dir, S^+_{red} porta inevitablement i al igual que Unk_{red} , una pèrdua d'informació deguda a la reducció de dimensió. Es compleix doncs si Unk_{red} correspon a l'espectre Raman modelat per S^+_{red} , totes dos espectres definits en k dimensions seran iguals. La pèrdua d'informació en un d'ells serà la mateixa en l'altre. Com a conseqüència, no és necessari aplicar els factors de correcció definits amb anterioritat (FC i ϵ). Així doncs les noves mesures que s'han de fer entre els nous candidats i l'espectre analitzat són $ED(Unk_{red}, S^+_{red})$ i $C(Unk_{red}, S^+_{red})$.

Per una altra banda, cal recordar que perquè S^+_{red} és un espectre teòric, és poc probable que representi de manera exacta l'espectre Raman d'una barreja pràctica, i per tant, tot i que l'espectre desconegut correspongui realment a la barreja de dos dels candidats, existirà sempre un cert biaix entre ambdós representacions. Tot i així, aquest biaix se suposa menor que entre el desconegut i qualsevol altre espectre Raman, però farà que el grau GI trobat amb S^+_{red} en l'etapa III no sigui del 100%, tot i que si serà un valor més alt que els GI trobats amb els altres candidats.

Per tant, a la sortida de l'etapa II es disposa dels valors dels índexs de similitud calculats entre l'espectre Raman desconegut Unk_{red} i cada un dels candidats que formen la nova llista LC' de candidats a identificar l'espectre desconegut. En la figura V.35 es resumeix la nova etapa II.

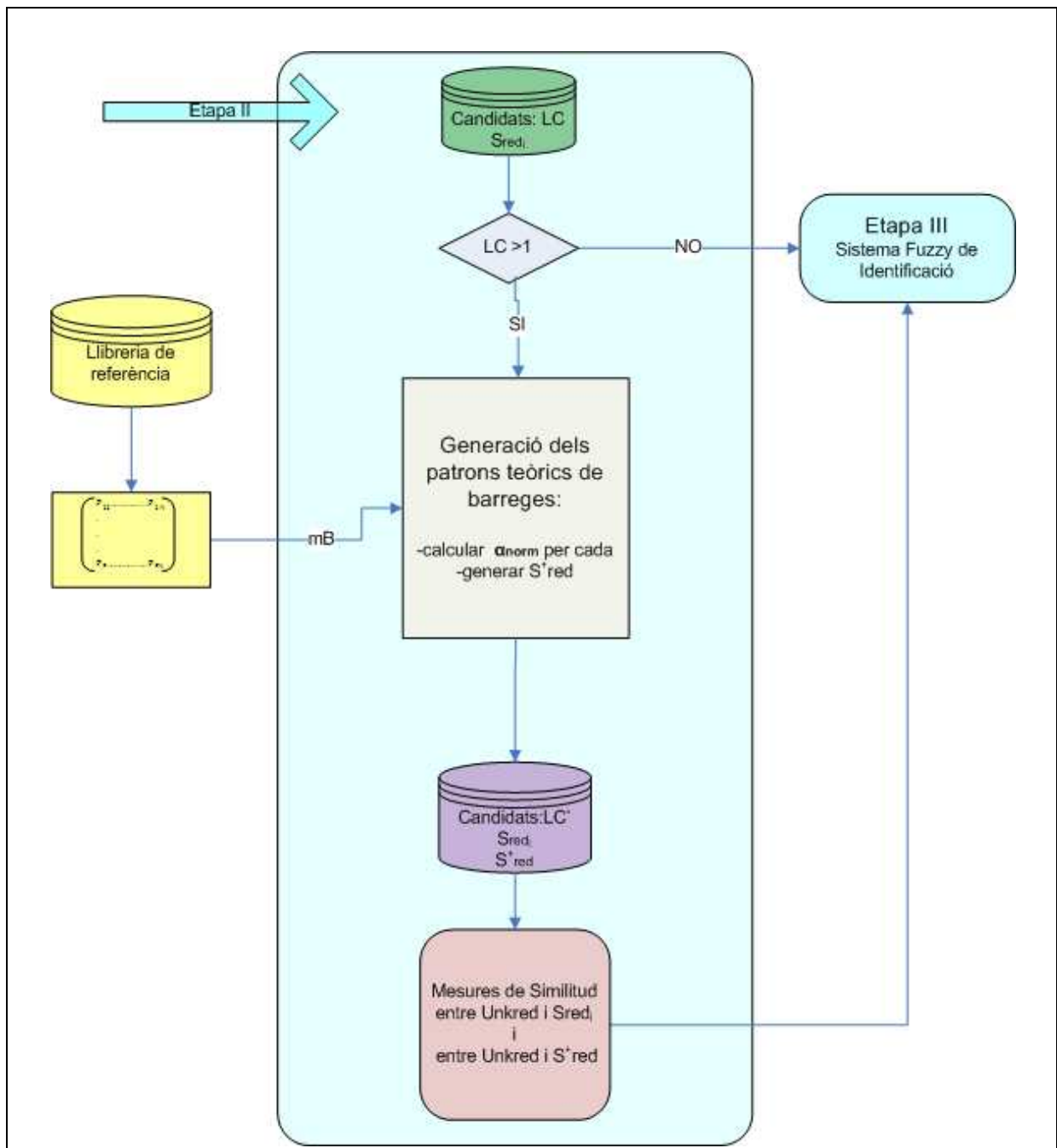


Figura V. 35: Esquema de blocs de l'etapa II ampliada

Així finalment, en la figura V.36, es mostra el sistema global d'identificació, on es contempla la possibilitat d'identificar barreges de dos pigments de la base.

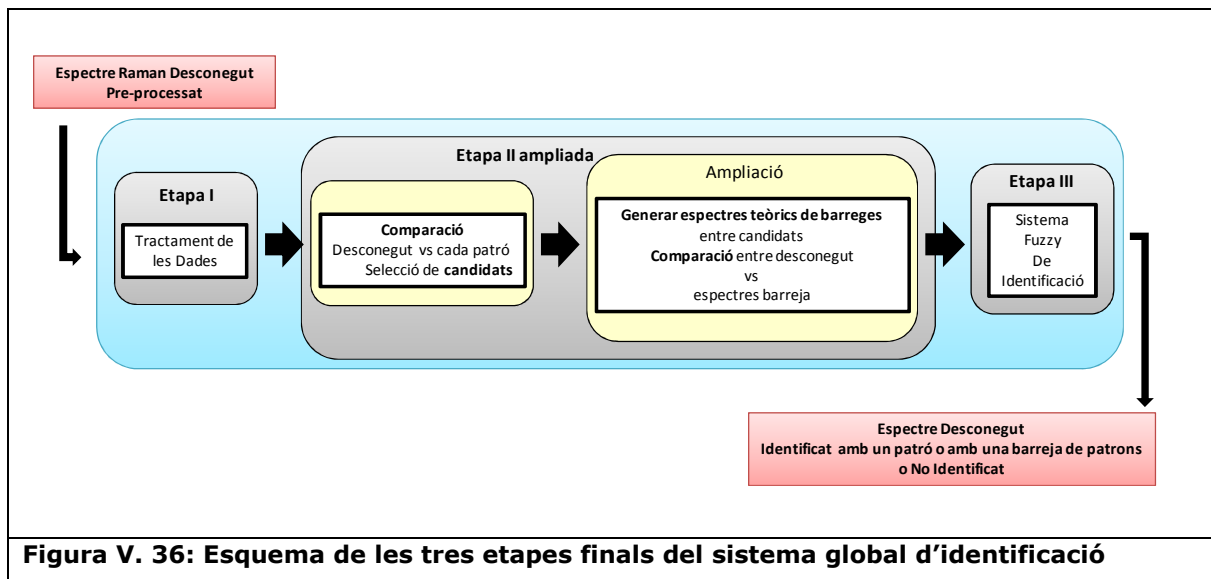


Figura V. 36: Esquema de les tres etapes finals del sistema global d'identificació

V.5.2 Exemple d'aplicació

En el apartat anterior, V.2.2.4, s'ha presentat un exemple on l'espectre Raman desconegut es generava sumant directament dos patrons, $Desc_N = P_1 + P_3$, i el sistema d'identificació identificava l'espectre incògnit amb els patrons P1 i P3 amb un cert GI per cada un d'ells tal que $GI_{P_3} = 53.4\%$ i $GI_{P_1} = 20.4\%$. Aquest seria un exemple corresponent a la problemàtica que es vol solucionar en aquesta secció, i per això es simula de nou el mateix exemple per provar el funcionament de la metodologia plantejada.

L'espectre que s'analiza $Desc_N$ es genera a partir de la suma dels espectres patrons P_1 i P_3 abans de que aquests siguin normalitzats. Un cop generat l'espectre incògnit, es processa tal i com ho requereix el sistema, és a dir, es normalitza i s'interpol·la, i es projecta en l'espai dels k PCs obtinguts a partir de la llibreria de referència (etapa I). Seguidament s'aplica l'etapa II, que retorna com a sortida la llista de candidats LC formada en aquest cas pels patrons S_{red_1} i S_{red_3} , i les mesures dels índex de similitud entre l'espectre Unk_{red} i els espectres candidats reduïts a k Components Principals. Tenint en compte la nova etapa II, el següent pas és generar l'espectre barreja teòric S^+_{red} i aplicar els índex de similitud entre l'espectre Unk_{red} i el nou candidat S^+_{red} . Aleshores els resultats dels índex de similitud amb els espectres Raman patrons de la llista LC són:

Candidat	Mesura de la Distància	Mesura del Coeficient de Coeficients de correlació
Sred ₁	3.5330	0.6910
Sred ₃	2.2905	0.8802
S ⁺ red	0.5872	0.9910

Taula V. 6: Mesures de similitud entre Unkred i els candidats de LC'

Amb els resultats de la taula V.6 es confirma que la menor mesura de distància correspon a la ED entre Unkred i S⁺red, i també que el valor més alt del coeficient de correlació és entre Unkred i S⁺red. Amb aquests valors dels índex de similitud el sistema difús d'identificació proporciona el següents graus d'identificació:

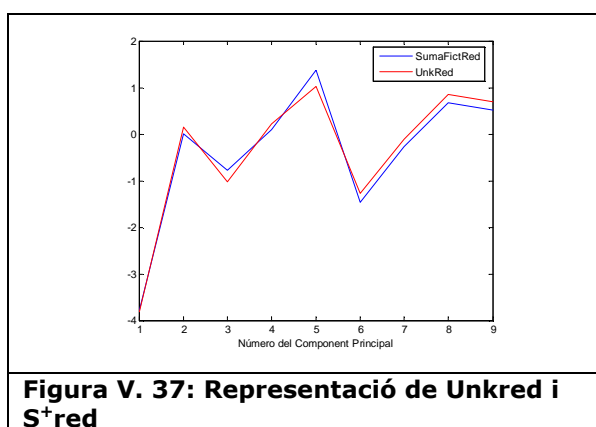
$$GI_{C1}=53.4\%$$

$$GI_{C2}=58.5\%$$

$$GI_{C3}=95.8\%$$

Així doncs, els GI finals mostren una gran diferència entre els patrons i la barreja. El sistema determina un alt percentatge de similitud, del 96%, entre el desconegut i l'espectre teòric de la barreja dels patrons 1 i 3. A més a més, la diferència entre aquest GI i els obtinguts amb els candidats dels pigments "purs" és molt alta.

Cal remarcar que el GI amb el patró_barreja no és del 100% doncs, com ja s'ha comentat, l'espectre teòric generat per comprovar si el desconegut és una barreja està format a partir dels patrons normalitzats, mentre que el desconegut d'aquest exemple es genera mitjançant la suma dels patrons inicials i normalitzant després. Aquesta diferència fa que els espectres no siguin exactament iguals, i es nota en una petita desviació de les intensitats, tal i com s'aprecia en la figura V.37.



V.6 RESUM

Al llarg d'aquest capítol s'han anat especificant els diferents paràmetres de disseny del sistema d'identificació que aporta aquesta tesi. Com a trets importants cal destacar el fet que el sistema s'ha plantejat com la concatenació de tres etapes, cada una amb objectius clars i ben definits. També cal remarcar que s'utilitzen dues mètriques per quantificar la similitud entre els espectres, de manera que s'assoleix una comparació més global i completa per valorar la seva similitud. La lògica *fuzzy* es presenta com la millor opció per valorar el concepte de semblança a partir dels valors numèrics obtinguts amb els índex de similitud. Per últim recordar que tot i que en un principi només es contemplava la opció d'identificar espectres de pigments "purs", finalment, i arrel de l'experiència en analitzar la pigmentació d'obres d'art, s'ha decidit ampliar el marc del sistema i proposar una solució per la identificació de barreges.

Al llarg de les tres etapes no és necessària la intervenció de l'analista, tot i que, un cop es disposa de la hipòtesi formulada per el sistema sobre la identitat de la mostra, expressada en forma de percentatge (GI), l'analista haurà de confirmar la identificació del pigment (o pigments en el cas d'una barreja) i la fiabilitat en el resultat.

Aquest sistema es planteja principalment com una ajuda en la tasca que realitza l'analista i per tant, els seus resultats s'haurien de comparar amb la probabilitat que té un analista en equivocar-se. Per una altra banda, si els espectres són de bona qualitat, un analista experimentat no tindria perquè equivocar-se, però per contra si necessitaria un temps de resposta, temps i cerca que el sistema li estalvia

CAPÍTOL VI:

APLICACIÓ DEL SISTEMA D'IDENTIFICACIÓ D'ESPECTRES RAMAN DE PIGMENTS ARTÍSTICS. CASOS EXPERIMENTALS.

Un cop establert el disseny del sistema d'identificació proposat en aquest treball de tesi i provat el seu comportament en un entorn de simulació, es mostren alguns resultats obtinguts amb exemples espectres Raman experimentals provinents de pigments artístics.

VI.1 DEFINICIÓ DE LA LLIBRERIA ESPECTRAL DE REFERÈNCIA

Tal i com s'ha repetit en el capítol anterior, l'elecció de la llibreria espectral de referència resulta decisiva a l'hora d'optimitzar el funcionament del sistema automàtic d'identificació. Així la identificació del pigment analitzat depèn en gran mesura de com s'ha escollit la llibreria de referència. Si els patrons no s'escullen adequadament, a partir de la informació disponible sobre l'obra analitzada, és lògic que no s'obtinguin resultats significatius. Per tant, quan es seleccionen els pigments que s'usaran com a patrons de referència és recomenable considerar l'entorn, és a dir l'obra i les seves característiques, dels pigments que es volen analitzar. És a dir, resulta de gran ajut i facilita l'estudi el disposar d'informació sobre les obres d'art, informació que permeti fer una selecció acurada i amb criteri dels pigments patrons. En concret resulta apropiat tenir en compte criteris com el color, la data, l'origen o la suposada autoria de l'obra analitzada.

En aquest capítol que té com a principal objectiu mostrar el funcionament del sistema en un entorn experimental de mesures Raman, es presenten diversos exemples on les

llibreries espectrals de referència s'han format adaptant-se a cada un dels casos plantejats.

VI.2 RECONeixEMENT DE PIGMENTS CORRESPONENTS A UNA PALETA BÀSICA

L'any 2004 en el laboratori Raman de la UPC es va analitzar un quadre (figuraVI.1) on es va detectar entre d'altres pigments el pigment Blau de Prússia, un pigment que es va començar a utilitzar en pintura a partir de l'any 1730. Un temps més tard aquesta mateixa obra es va subhastar com a una obra del pintor flamenc David Teniers "el jove" . Aquest pintor va néixer a Ambers l'any 1610 i va morir a Brussel·les el 1690 i per tant, tenint en compte les dates de l'aparició del pigment Blau de Prússia, és molt poc probable que fos ell realment l'autor de l'obra. Així doncs els estudis historicoartístics realitzats sobre l'obra no van poder detectar que es tractava d'una falsificació. Aquest exemple posa de manifest com és d'important poder aplicar tècniques objectives en el anàlisi i en l'estudi d'obres d'art i com la identificació dels pigments que hi apareixen permeten obtenir, entre d'altres, informació que pot arribar a detectar falsificacions.



Figura VI. 1: Quadre subhastat com a obra del pintor flamenc David Teniers

Un dels principals interessos d'estudiar la pigmentació d'una obra pictòrica és poder documentar-la de manera que es pugui determinar l'època de realització i la seva possible autoria. Acomplir aquest objectiu és possible ja que per la gran majoria de pigments es troba documentada la data en la que es va començar a utilitzar (*antequam*) i, si ja no s'utilitza quan va caure en desús (*postquam*). Així, tot pigment pot ser relacionat amb un franja d'utilització temporal acotada, el que permet estimar el període de realització d'una obra. Identificar un pigment modern en una obra que se suposa del segle XV pot significar que ens trobem davant d'una falsificació o bé que l'obra en qüestió ha sigut retocada / restaurada en els últims anys.

En aquest exemple es proposa aplicar el sistema d'identificació automàtica emprant una llibreria de referència formada amb els colors bàsics d'una paleta (blanc, groc, vermell i blau), escollint per cada una d'aquestes tonalitats un pigment antic i un de modern⁷⁰. Tenint en compte el que s'ha comentat sobre les falsificacions i les restauracions, disposar d'un grup de pigments de referència en els que trobem els colors principals i per cada color dos casos d'èpoques diferents resulta una opció que podria ajudar a detectar possibles retocs en l'obra o fins i tot trobar contradiccions en la seva datació.

VI.2.1 Descripció de la llibreria espectral de referència

En aquest escenari, els espectres Raman dels pigments patrons simulen el que seria una paleta bàsica clàssica i una més contemporània. Cal destacar que tots els espectres Raman de l'exemple s'han mesurat en el laboratori d'espectroscòpia Raman de la UPC on es té una base de dades d'uns 250 pigments.

Tonalitat Blanca

- Blanc de Plom: $[2\text{PbCO}_3(\text{OH})_2]$, Carbonat Bàsic de Plom

Aquest pigment és considerat el pigment blanc més important i es tracta d'un dels pigments artificials més antics. El primer cop que se'n va tenir notícia va ser cap a l'any 300 a.C, i des de aleshores és mencionat en tots les catàlegs de pigments⁷⁰. Fins a meitat del segle XIX va ser l'únic pigment blanc utilitzat en pintura a l'oli, i es va seguir utilitzant tot i l'aparició de nous blancs.

- Anatasa: TiO_2 , Diòxid de Titani o blanc de Titani

L'Anatasa és un pigment que prové d'una cristal·lització especial del Blanc de Titani⁷⁰. Va aparèixer en pintura després de la primera Guerra Mundial i es va deixar d'utilitzar per ser tòxic i per l'aparició del Rútil l'any 1939.

Tonalitat Groga

- Groc de Nàpols: $Pb_3(SbO_4)$, Antimoni de Plom.

La procedència i antiguitat d'aquesta combinació de Plom i Antimoni anomenada groc de Nàpols o també groc d'Antimoni són dubtoses, tot i que es pot quasi bé afirmar que fins el segle XVII no va ser utilitzada com a pigment⁷⁰. En les pintures del segle XVII la seva presència és pràcticament nul·la, mentre que en els del segle XVIII hi apareix molt sovint. Avui en dia el groc de Nàpols no s'utilitza en la tècnica de la pintura artística degut al perill que comporta per la salut.

- Groc de Crom: $PbCrO_4$, Cromat de Plom.

El Groc de Crom va ser presentat per primer cop aproximadament l'any 1805, però no va ser fins 10 anys més tard que es va començar a fabricar en grans quantitats en forma de pigment. Al segle XIX el groc de Crom ja estava comunament estès com a color però va començar a caure en desús a partir de l'últim terç del segle XIX quan se'l va substituir per compostos de Cadmi.

Tonalitat Vermella

- Vermelló: HgS , Sulfur de Mercuri.

Aquest compost existeix com a mineral (cinabri) des de l'antiguitat, i era molt popular en l'antiga Xina i Egipte on es creu que va ser utilitzat en la pintura artística fins el segle XVI. Ara bé, la seva versió sintètica que data del segle VIII en les referències europees, és la que típicament es fa servir des de fa molts segles. A principis del segle XX aquest pigment va ser desplaçat pel vermell de Mart.

- Vermell de Mart: Fe_2O_3 Tri-Òxid de Ferro

El pigment vermell de Mart és un dels pigments de Mart que van aparèixer durant el segle XVIII i que es sintetitzaven mitjançant la precipitació en aigua de sals de Ferro amb un compost alcalí. Aquesta família de pigments rep el seu nom en referència al deu romà de la guerra a qui se li associa com a metall el ferro. Els pigments anomenats de Mart es caracteritzen per ser un grup de pigments amb el gra molt pur i fi i que retenen els colors molt vius⁷¹.

Tonalitat Blava

- Atzurita: $2CuCO_3Cu(OH)_2$, Carbonat bàsic natural de Coure amb contingut d'aigua de cristallització.

L' Atzurita es va començar a utilitzar com a material pictòric en l'antic Egipte i va ser el pigment blau més important en la pintura europea durant l'Edat Mitja i el Renaixement. En obres posteriors també es pot trobar tot i que amb el temps, el blau ultramar natural (que prové del mineral Lapis Lazuli), pren més protagonisme. A partir del segle XIX,

l'Atzurita cau en desús i és substituït de la paleta europea pel Blau de Prússia, inventat al segle XVIII.

- Blau ultramar sintètic: $\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_4\text{S}_{2-4}$, Sulfosilicat de Sodi i Alumini.

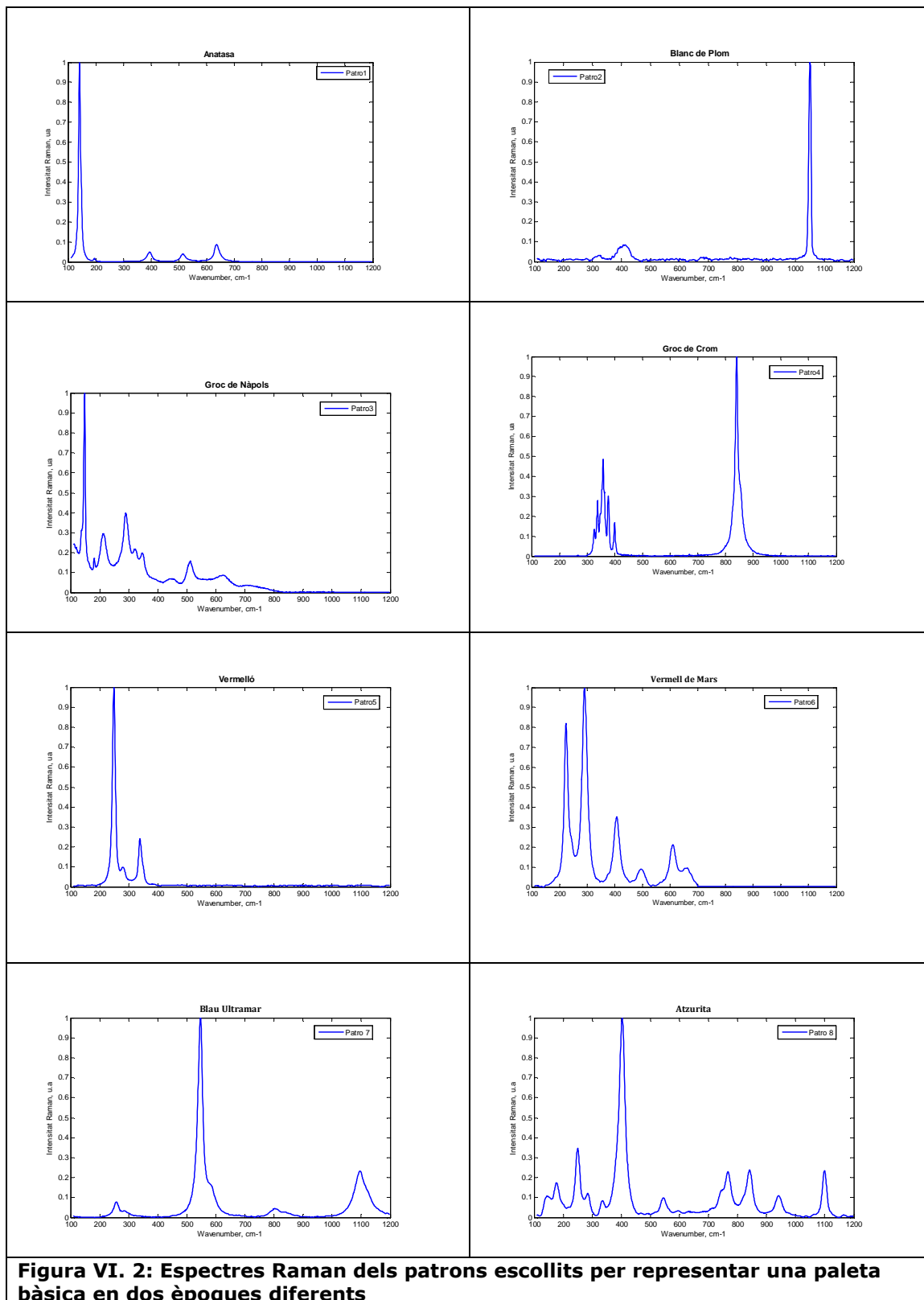
Guimet⁷¹ va ser el primer en sintetitzar-lo a França l'any 1828, i a partir de 1830 va estar disponible comercialment. Aquest pigment modern forma part d'un dels grups de pigments més importants i indispensables tant en la pintura al oli, com al tremp o en l'aquarel·la. La seva aparició va permetre substituir el blau ultramar natural que prové del mineral *Lapis Lazuli*, una barreja complexa de roca, poc abundant i per tant molt cara. En efecte, la seva composició química és molt similar a la del blau ultramar natural i per això va ser ràpidament adoptat pels pintors europeus, sobretot a partir del segle XIX, de tal manera que aconseguien el mateix efecte que amb el natural però a menor preu.

Tots aquests pigments han tingut i alguns encara tenen una forta presència en el món de la pintura artística, i per tant, són habituals en les obres artístiques, sent per tant els més identificats en els anàlisis que es duen a terme en el laboratori Raman de la UPC.

VI.2.1.1 Espectres Raman patrons definits en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats

De totes les mesures Raman d'aquests 8 pigments patrons disponibles en el laboratori Raman de la UPC, s'han seleccionat les de millor qualitat. Tenint en compte les posicions de les seves bandes Raman, la finestra espectral de mesura escollida ha de $[110\text{cm}^{-1} \ 1100\text{cm}^{-1}]$.

S'homogeneïtzen els espectres Raman interpolant-los i normalitzant-los tal i com s'ha descrit en el Capítol V, de manera que un cop tractats els espectres són vectors de $N=1089$ punts, d'intensitats entre 0 i 1. A continuació, en la figura VI.2 es representen els 8 espectres Raman patrons d'aquest exemple, en el seu format original, és a dir en l'espai dels números d'ona i un cop han sigut processats (normalitzats i interpolats).



La taula VI.1 recull les posicions de les principals bandes Raman dels 8 espectres patrons.

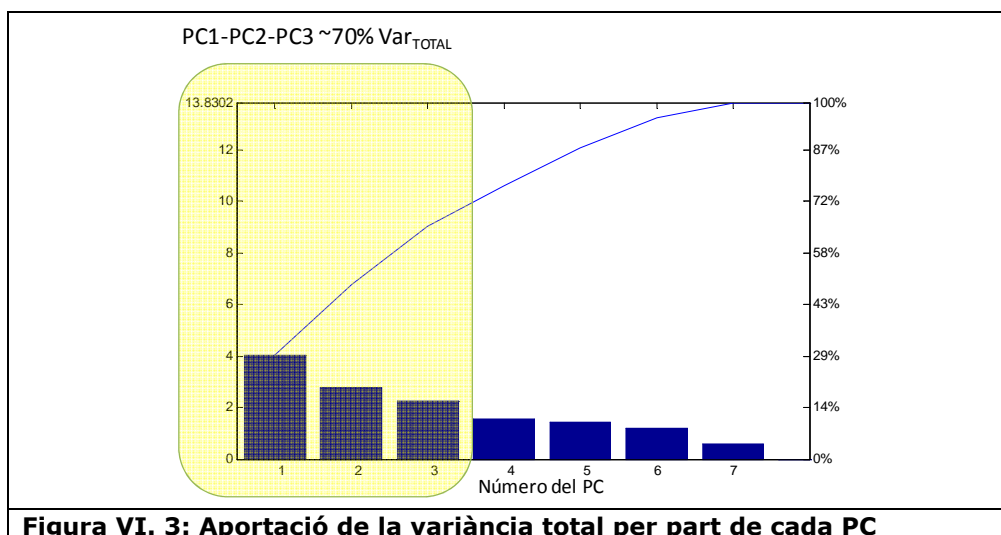
Patrò	Posició de la banda fonamental	Bandes secundàries
Anatasa (Patrò 1)	141cm ⁻¹	396 cm ⁻¹ 517 cm ⁻¹ 639 cm ⁻¹
Blanc de Plom (Patrò 2)	1050 cm ⁻¹	409 cm ⁻¹
Groc de Nàpols (Patrò 3)	148 cm ⁻¹	212 cm ⁻¹ 322 cm ⁻¹ 347 cm ⁻¹ 510 cm ⁻¹
Groc de Crom (Patrò 4)	841 cm ⁻¹	338 cm ⁻¹ 377 cm ⁻¹
Vermelló (Patrò 5)	255 cm ⁻¹	290 cm ⁻¹ 344 cm ⁻¹
Vermell de Mart (Patrò 6)	291 cm ⁻¹	224 cm ⁻¹ 407 cm ⁻¹ 610 cm ⁻¹
Blau Ultramar (Patrò 7)	548 cm ⁻¹	581cm ⁻¹ 801 cm ⁻¹ 1096 cm ⁻¹
Atzurita (Patrò 8)	401 cm ⁻¹	247 cm ⁻¹ 770 cm ⁻¹ 840 cm ⁻¹ 940 cm ⁻¹

Taula VI. 1: Posicions de les principals bandes dels espectres Raman patrons de l'exemple

Per comoditat s'etiqueta l'espectre Raman de cada pigment de referència amb un número, del Patrò 1 al Patrò 8 tal i com es mostra en la taula VI.1.

VI.2.1.2 ACP dels patrons

Tal i com s'acaba de veure, la llibreria espectral de referència està formada per 8 espectres Raman de 1089 punts cada un. Aquesta volum de dades es redueix mitjançant l'Anàlisi per Components Principals. Tal i com ja sabem, amb l'ACP s'obté la llibreria de referència expressada en un espai definit per 7 ($k=7$) noves variables (PCs). De totes aquestes noves variables, les 3 que més variància aporten, PC₁, PC₂ i PC₃, permeten definir un espai que recull el 70% de la informació total de la llibreria espectral (figura VI.3).



En el nou espai dels 7 Components Principals, cada espectre Raman patrò P_i queda perfectament definit per un vector, $S_{red,i}$, de 7 coordenades (scores), tal i com es mostra en la figura VI.4.

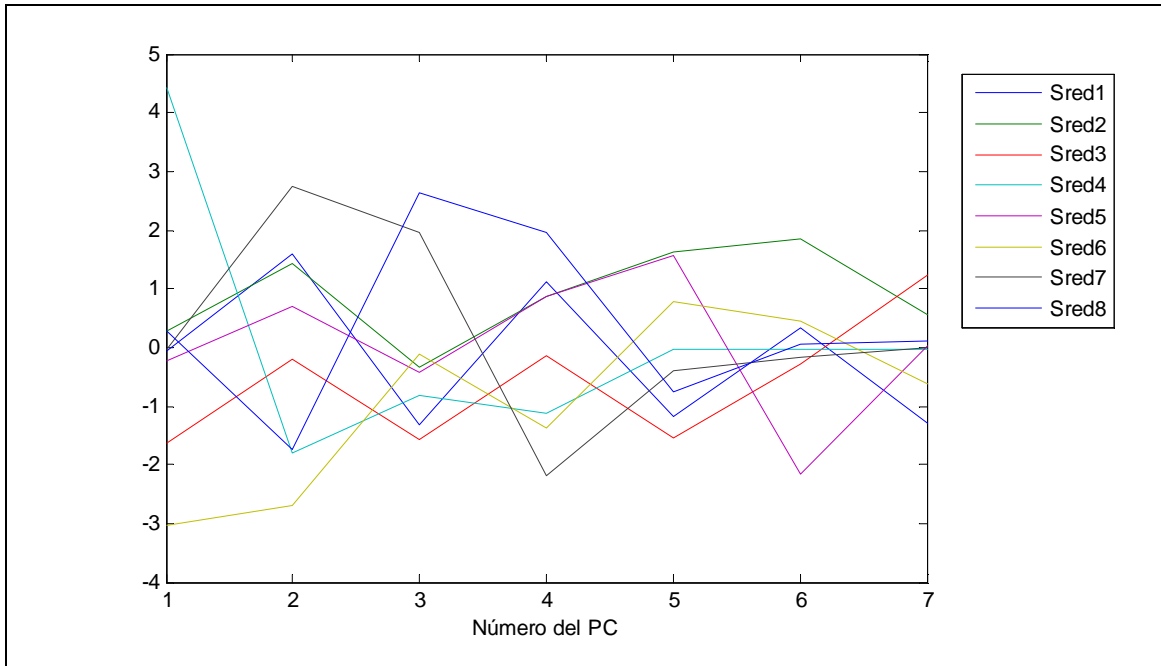


Figura VI. 4: Espectres patrons expressats en el espai dels 7 Components Principals

En la figura VI.5 es representen els espectres patrons en l'espai de 3 dimensions PC₁-PC₂-PC₃ que tot i ser una representació limitada al 70% de la informació total, permet intuir les relacions entre ells.

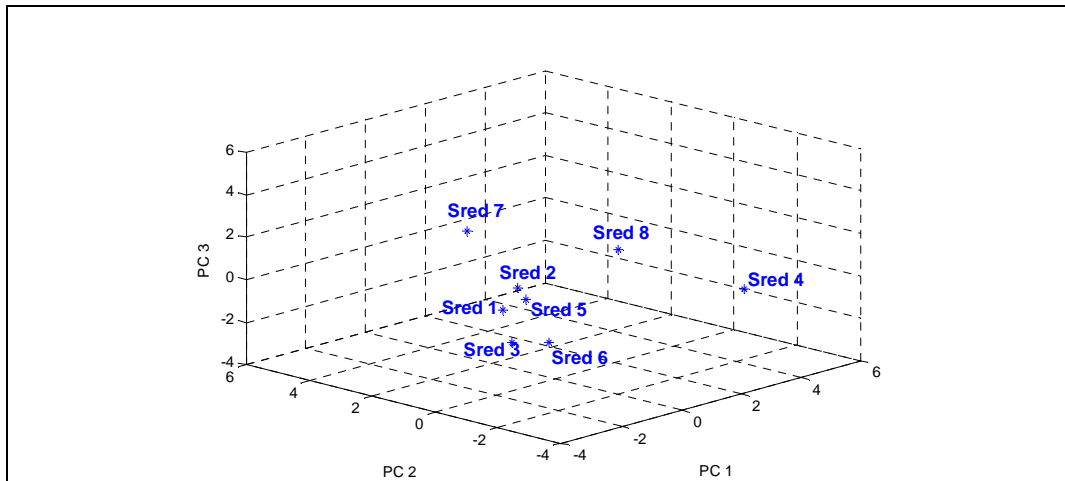


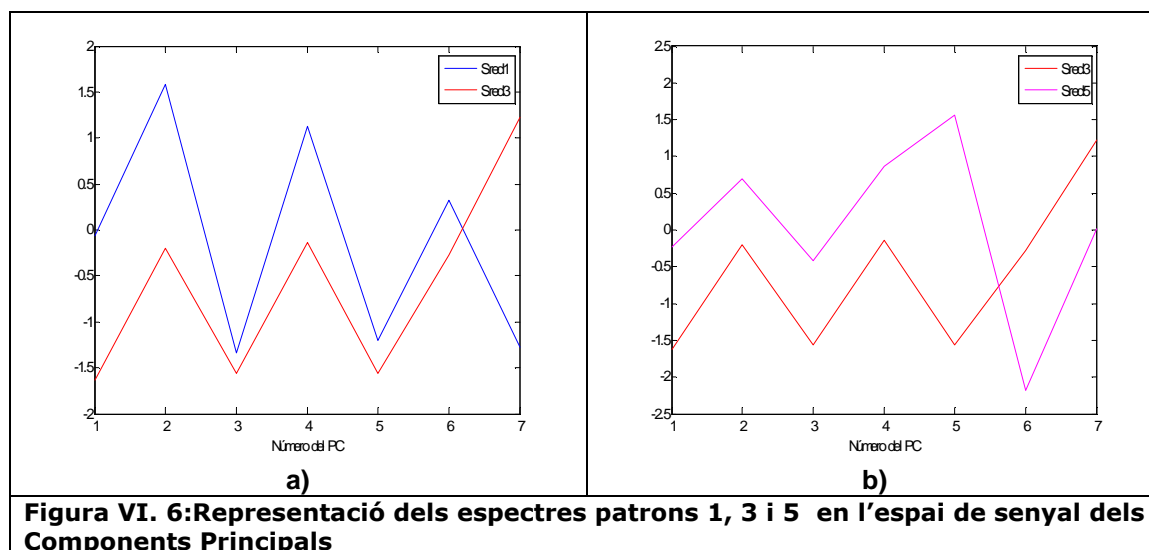
Figura VI. 5: Representació dels espectres Raman patrons en l'espai de senyal definit pels tres primers Components Principals

Per tal de poder aplicar la selecció de candidats cal obtenir els llinars $D_{minbase}$ i $C_{maxbase}$ definits en el Capítol V. Amb aquesta llibreria espectral els valors que s'obtenen són:

- $D_{minbase} = ED(Sred_1, Sred_3) = 3.75$ (entre el patró Anatasa i el patró Groc de Crom)

- $C_{maxbase}=(S_{red5}, S_{red3})=0.33$ (entre el patró Groc de Nàpols i el patró Vermelló)

Cal remarcar que els dos llindars s'obtenen entre patrons diferents. Aquesta circumstància és deguda al que s'ha vist en el Capítol V, que la distància i la correlació estimen la similitud dels espectres tenint en compte criteris diferents. Així, tal i com es veu en la figura VI.6, mentre que els patrons S_{red1} i S_{red3} tenen els scores dels 7 PCs molt propers, sobretot pel PC_3 , PC_4 , PC_5 i PC_6 , els espectres S_{red5} i S_{red3} comparteixen més la seva forma global.

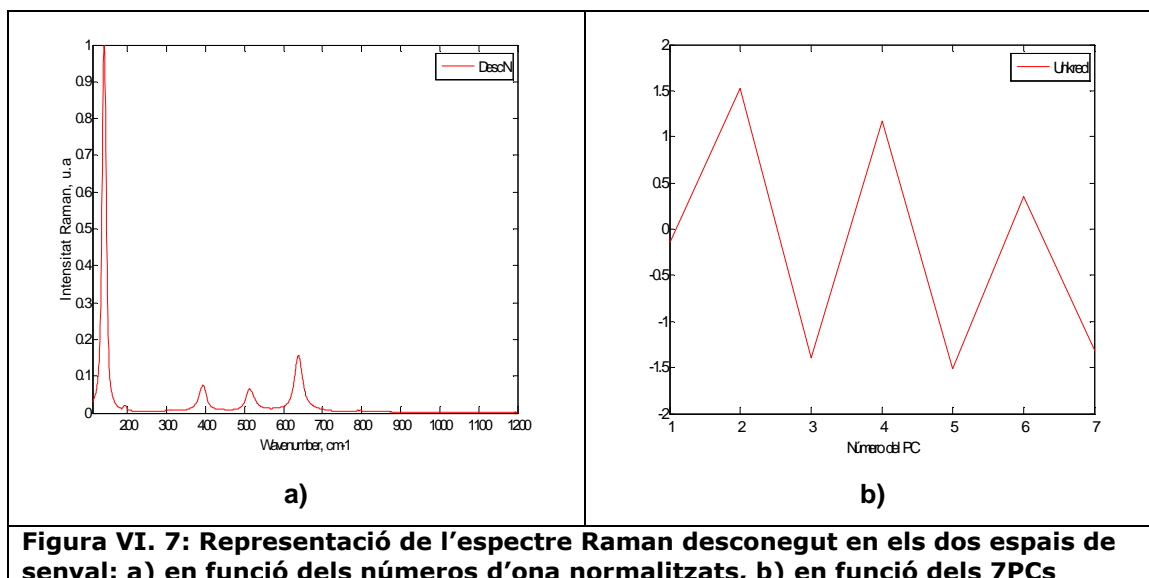


VI.2.2 Exemples experimentals

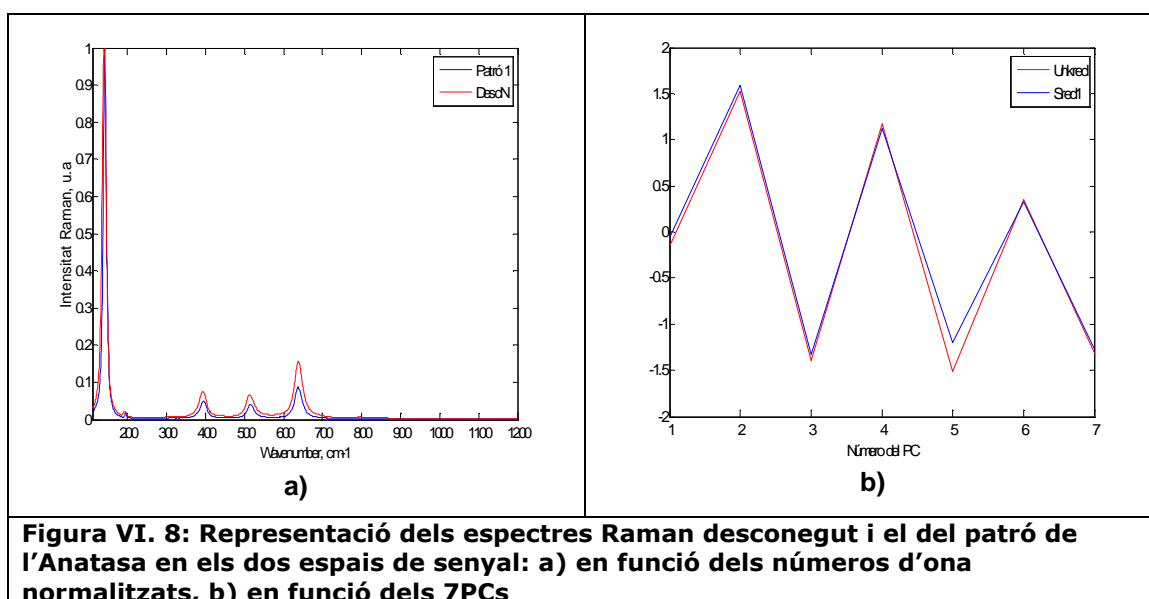
En aquest apartat es presenten alguns exemples experimentals on s'analitzen diferents espectres Raman de pigments artístics presents en obres d'art provinents tant de col·leccions privades com de museus i analitzades en el laboratori Raman de la UPC.

Exemple 1

En el següent exemple s'analitza l'espectre Raman de la figura VI. 7.



El sistema determina que el pigment desconegut correspon al pigment Anatasa. La fiabilitat en aquesta identificació amb una fiabilitat alta del 86.0%. En la figura VI.8 es representen els dos espectres Raman en els dos espais de senyal.



En aquest cas la inspecció visual dels espectres acredita la solució que proposa el sistema automàtic. Tal i com es pot veure, les bandes Raman dels dos espectres $Desc_N$ i P_1 coincideixen exactament en la seva posició i per tant no hi ha dubte de que es tracta del mateix espectre. En el espai de senyal dels PCs la coincidència és quasi perfecte, la diferència que existeix entre $Unkred$ i $Sred_1$ és deguda a que en el seu format original els espectres Raman presenten una certa variació en les intensitats de les bandes. Cal recordar que en una situació així, on els espectres es diferencien únicament per les intensitats, la mesura de correlació no es veu pràcticament efectada,

en aquest cas val 0.96 quan el màxim és 1, però si la de distància (0.93 quan el mínim és 0).

Exemple 2

En l'exemple anterior s'ha posat de manifest com efecte en la identificació de l'espectre Desc_N la variació en les intensitats de les seves bandes Raman respecte a les del patró que li correspon. De manera intuïtiva es pot pensar que la diferència en les intensitats efecte de manera més pronunciada a la similitud entre els espectres Raman quantes més bandes tinguin o com més amples siguin. El resultat hauria de ser doncs un GI entre els espectres més baix. El següent exemple serveix per corroborar aquesta hipòtesi. En aquest segon exemple es prova sistema per tal d'identificar l'espectre que es mostra en la figura VI.9.

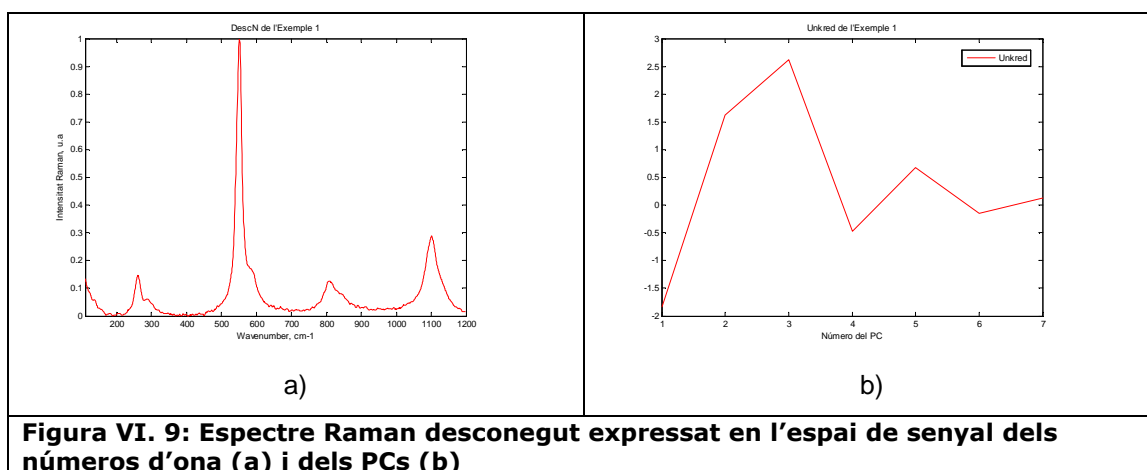


Figura VI. 9: Espectre Raman desconegut expressat en l'espai de senyal dels números d'ona (a) i dels PCs (b)

El resultat que proporciona el sistema és que l'espectre Raman desconegut pot ser identificat amb el pigment Blau Ultramar amb una fiabilitat del 72.3%. Per tal de validar el resultat es fa una inspecció visual dels dos espectres representant conjuntament per una banda els espectres Unkred i Sred₇, i per una altra banda Desc_N i P₇ (figura VI.10).

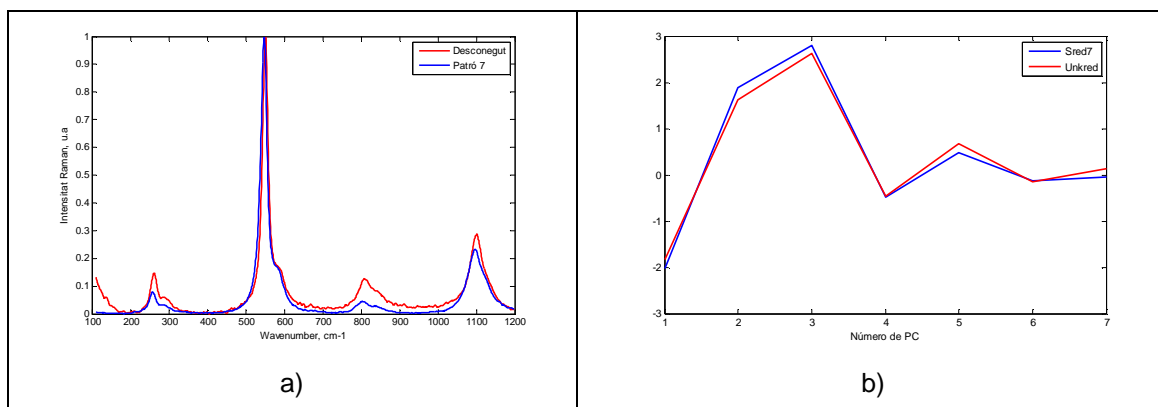


Figura VI. 10: Representació dels espectres Raman desconegut i patró de l' Ultramar en els dos espais de senyal: a) en funció dels números d'ona normalitzats, b) en funció dels 7PCs

Gràcies a les gràfiques s'aprecia la gran coincidència, sobretot en la forma, dels dos espectres (molt clara per Unkred i Sred₇) i també en la posició i perfil de les bandes espectrals (Desc_N i P₇). La diferència que existeix entre ambdós espectres és de nou la intensitat de les seves bandes Raman, diferència que efecte sobretot a la mesura de la distància. Els valors que s'obtenen dels índexs de similitud són 1.38 per ED_{FC}(Unkred, Sred₇) i 0.94 per la Cε(Unkred, Sred₇). Aquest resultat mostren com el valor de la distància s'allunya considerablement del valor mínim 0 i s'apropa a la dminbase. La correlació per contra retorna un valor no tan allunyat del valor màxim 1.

El grau d'identificació que proporciona el sistema a la seva sortida, i la figura VI.10 permeten afirmar sense dubte que el pigment desconegut correspon al pigment Blau Ultramar.

Exemple 3

En aquest exemple es presenten els resultats obtinguts en el anàlisi de l'espectre Raman de la figura VI.11.

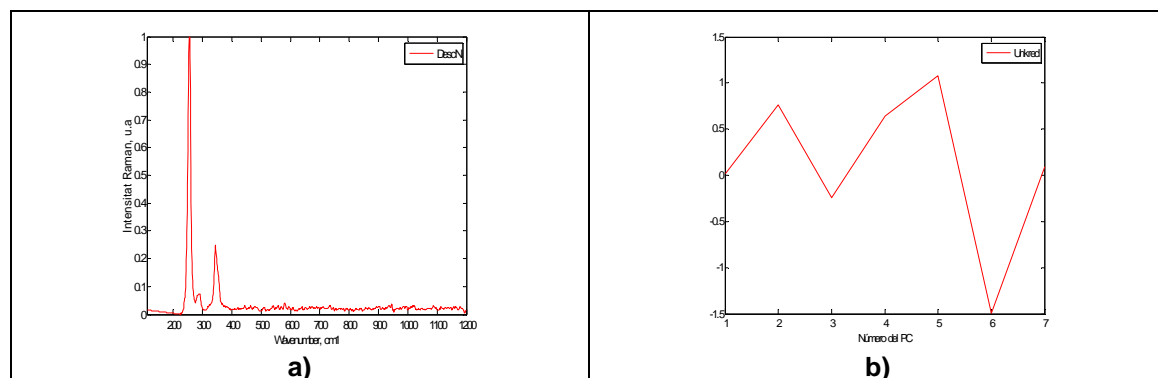


Figura VI. 11: Representació de l'espectre Raman Desconegut a) en funció dels números d'ona normalitzats, b) en funció dels 7PCs

En aquest cas el sistema determina que l'espectre desconegut pot ser identificat amb el patró del pigment Vermelló amb una grau de fiabilitat GI del 54.1%. En aquest cas el valor del GI és considerablement més baix que en els exemples anteriors. La representació d'aquests dos espectres Raman es recull en la figura VI.12.

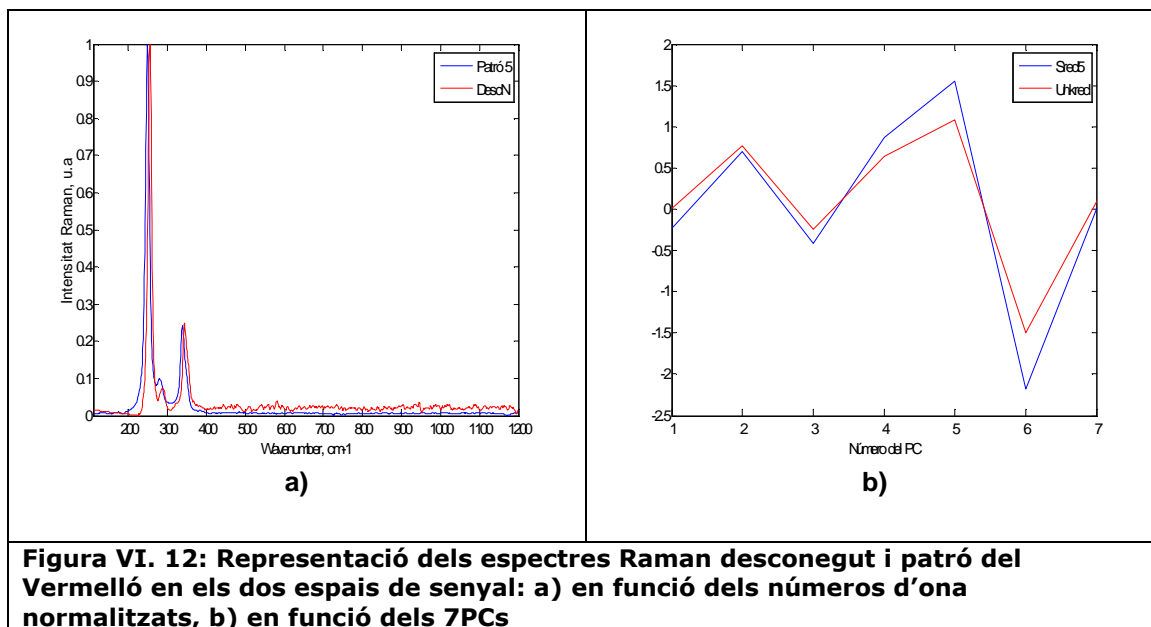


Figura VI. 12: Representació dels espectres Raman desconegut i patró del Vermelló en els dos espais de senyal: a) en funció dels números d'ona normalitzats, b) en funció dels 7PCs

A partir de la inspecció visual dels dos espectres Raman, es pot veure com la BRFⁱⁱⁱ de l'espectre desconegut Desc_N coincideix amb la del patró del Vermelló però les dues bandes estan desplaçades 6 cm⁻¹: la BFR del patró està centrada a 249 cm⁻¹ mentre que la del desconegut a 255 cm⁻¹ (veure Figura VI.13). El desplaçament també efecte a les bandes Raman secundàries (338 cm⁻¹ pel patró i 344 cm⁻¹ pel Desc_N) .

ⁱⁱⁱ BRF: Banda Raman Fonamental

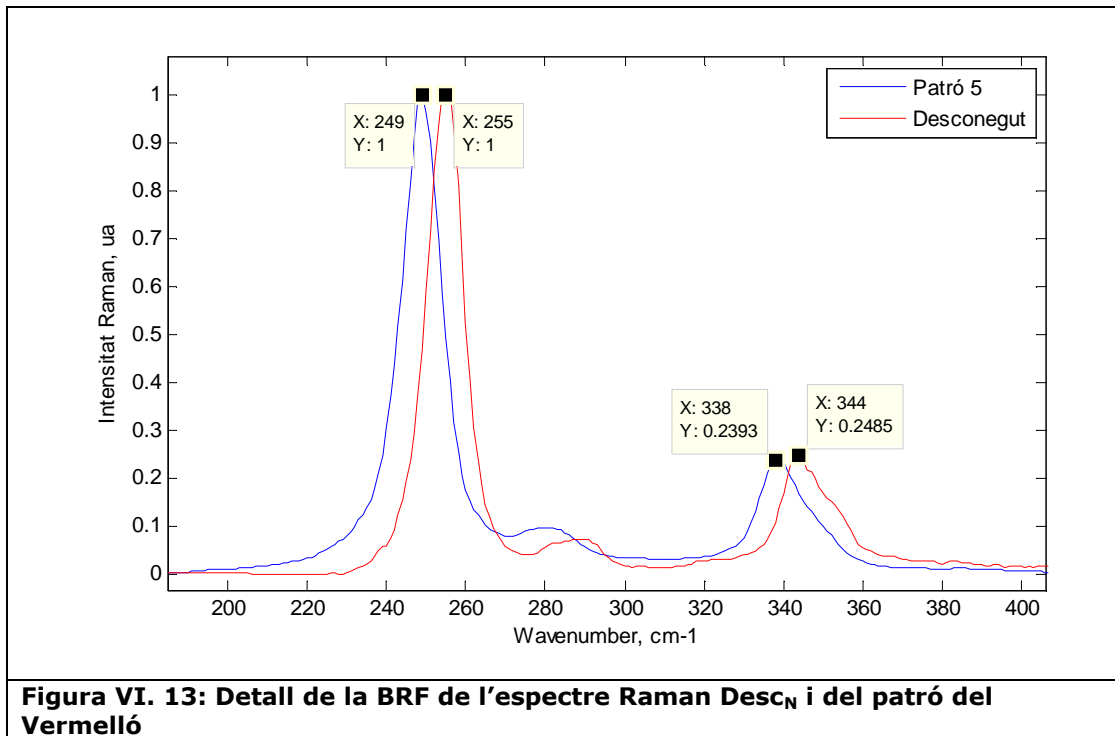


Figura VI. 13: Detall de la BRf de l'espectre Raman Desc_N i del patró del Vermelló

Aquest desplaçament de 6cm^{-1} efecte al valor del grau de fiabilitat que passa a ser de tant sols el 54%.

En aquest punt cal destacar que un desplaçament de 6cm^{-1} entre les bandes dels dos espectres seria suficient perquè un sistema d'identificació que es basés en la comparació de la posició de les bandes Raman no reconegués els espectres com iguals. En aquest sentit el sistema que es proposa resulta més robust i és capaç de valorar la similitud global de tots dos espectres.

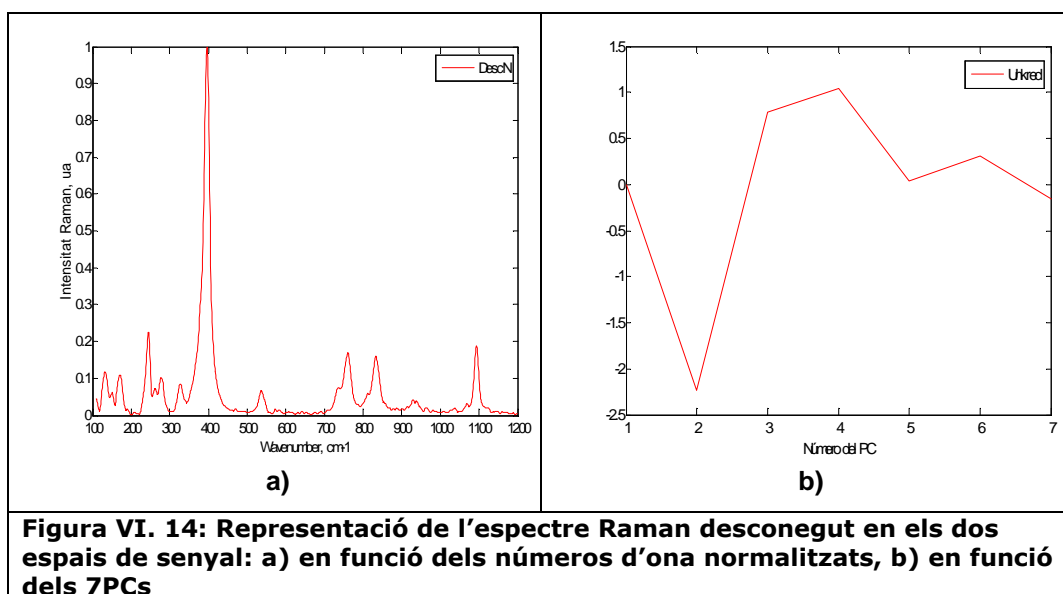
Si s'observen els valors dels índexs de similitud entre Unk_{red} i S_{red_5} es pot comprobar com un cop més la mesura de distància és més sensible a les diferències entre els espectres, en aquest cas provocades per un desplaçament de les bandes espectrals. Les mesures són:

$$ED_{FC}(Unk_{red}, S_{red_5}) = 2.24 \text{ i } C\epsilon(Unk_{red}, S_{red_5}) = 0.66$$

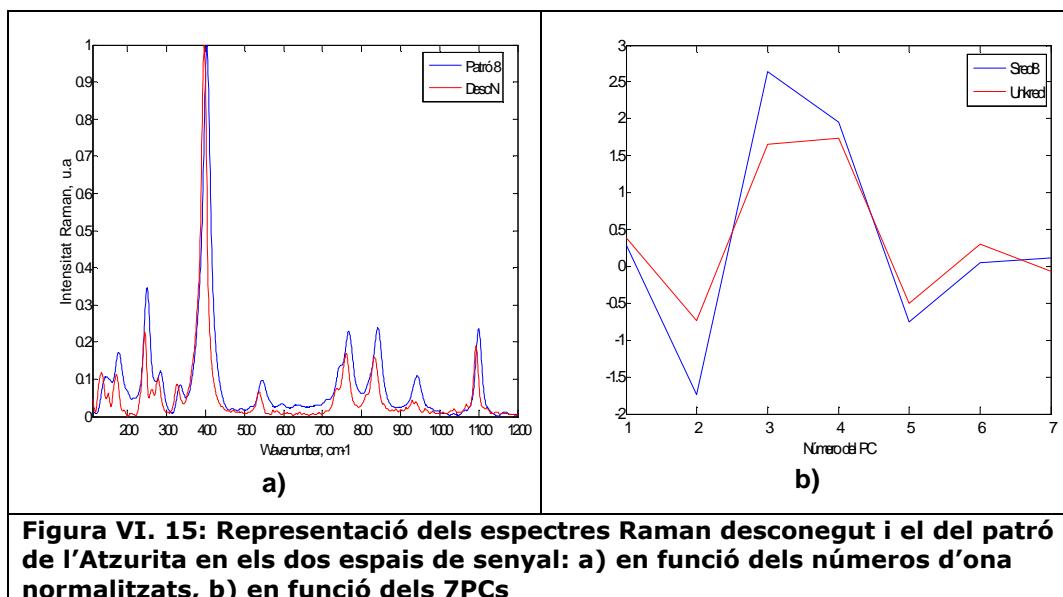
Si comparem aquests valors amb els de l'exemple anterior podem veure com en aquest cas la distància ha augmentat més significativament que no el que ha disminuït el coeficient de correlació. És a dir, els índexs de similitud detecten més diferències entre aquest espectre incògnita i el seu patró corresponent que pels espectres de l'exemple anterior. Aquest fet mostra que el sistema valora més negativament el fet que els espectres estiguin desplaçats que no pas una variació en les intensitats.

Exemple 4

En aquest exemple es presenta la identificació de l'espectre de la figura VI.14 que tal i com es veu és un espectre amb forces bandes Raman.



El sistema identifica l'espectre incògnita amb el patró del pigment Atzurita, i quantifica la seguretat en la identificació amb un GI del 64.7%.

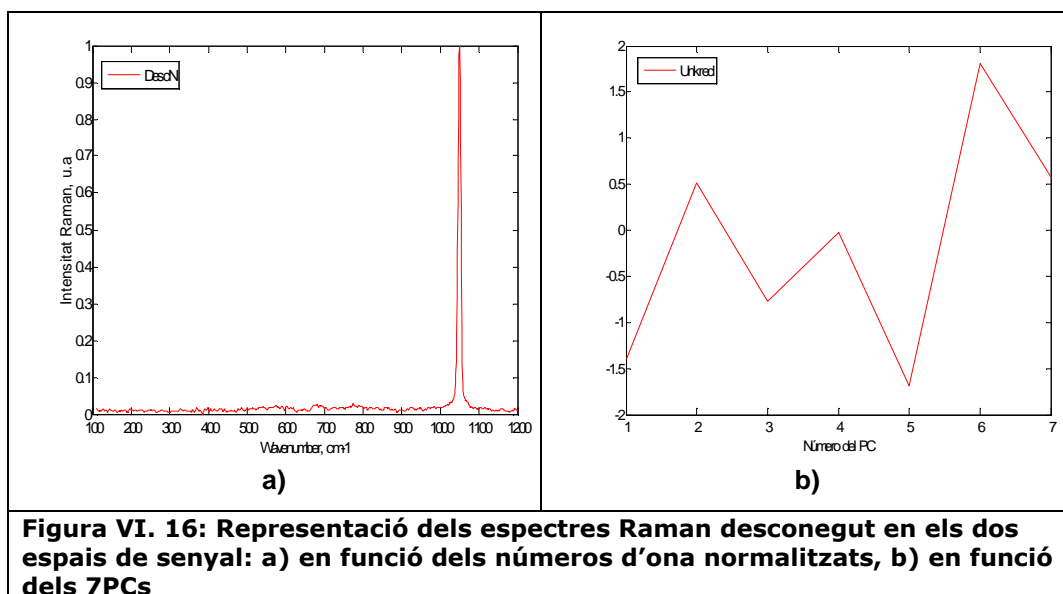


L'observació dels dos espectres, tant en el espai del números d'ona (figura VI.15_a) com en el dels PCs (figura VI.15_b) permet comprovar que el sistema ha actuat de manera correcta. La disminució en la seguretat de la identificació és deguda principalment a la a variació en les posicions de les bandes, però també ha efectet la diferència en les intensitats de les bandes dels dos espectres. Aquestes diferències es

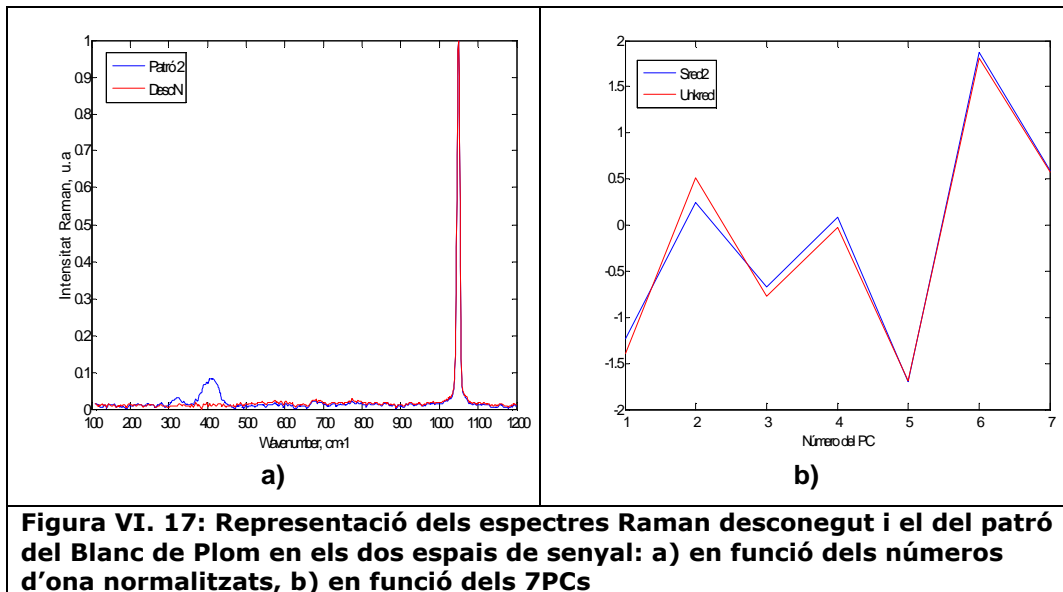
tradueixen en una variació entre les expressions dels dos espectres en el espai dels 7PCs, diferència que recullen les mesures dels índexs de similitud i en conseqüència també el valor del GI que baixa fins a un valor del 64%.

Exemple 5

En aquest cinquè exemple es pot veure com afecte el fet que una banda dèbil pròpia de l'espectre no sigui visible en la mesura Raman analitzada. L'espectre Raman que s'analitza és el de la figura VI.16, que conté, tal i com es pot veure, una sola banda centrada a 1050cm^{-1} .



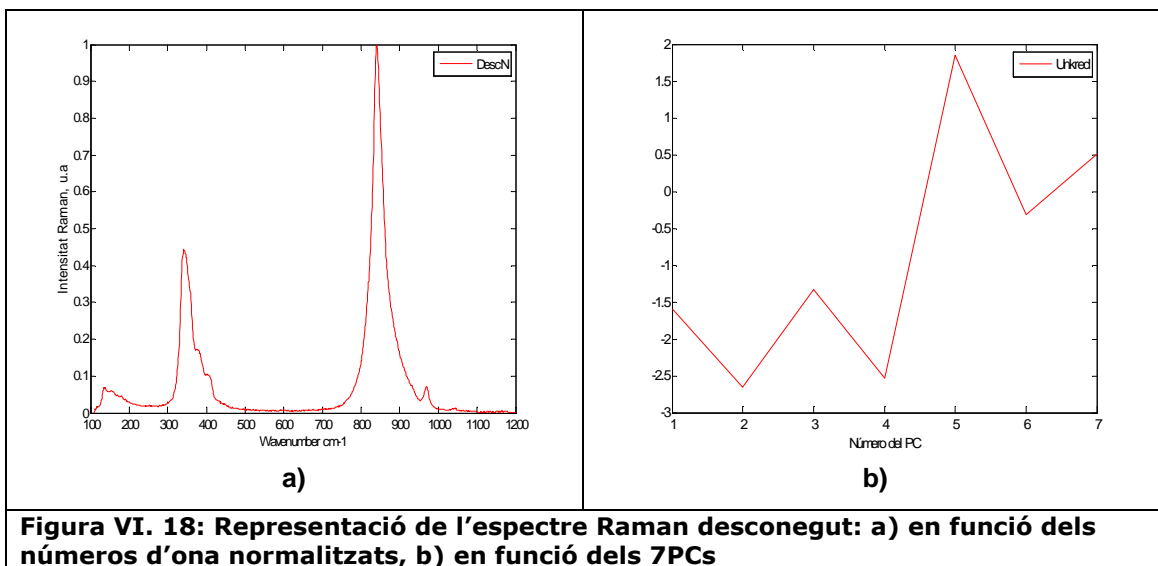
El sistema determina que el pigment incògnita correspon al pigment Blanc de Plom amb una seguretat en el reconeixement molt alta, del 96.8%. L'espectre Raman del patró 2 té la BRF centrada a 1050cm^{-1} i una banda secundària d'intensitat dèbil situada a 409cm^{-1} (veure figura VI.17). Aquesta última banda diferencia l'espectre Raman desconegut del patró assignat. La "desparició" de la banda dèbil en el espectre incògnita provoca que els espectres Unkred i Sred₂ no siguin exactament iguals, i per això no s'obté un GI màxim.



Exemple 6

En l'exemple que es presenta a continuació es planteja un cas on algunes de les bandes secundàries de l'espectre Desc_N no es poden distingir clarament. Es tractaria d'un cas semblant al de l'exemple anterior, encara que en aquest exemple les bandes no desapareixen del tot.

L'espectre Raman que el sistema ha d'identificar és el de la figura VI.18 on es pot veure que la BRF està centrada a 841cm⁻¹ i que conté un conjunt de bandes secundàries localitzades al voltant dels 341cm⁻¹.



El resultat del sistema és que es tracta del pigment Groc de Crom. La fiabilitat de la identificació resulta ser d'un 65.1%. Per tal de veure la relació entre els dos espectres,

l'incògnita i el patró 4, es representen ambdós espectres conjuntament en els dos espais de senyal (figura VI.19).

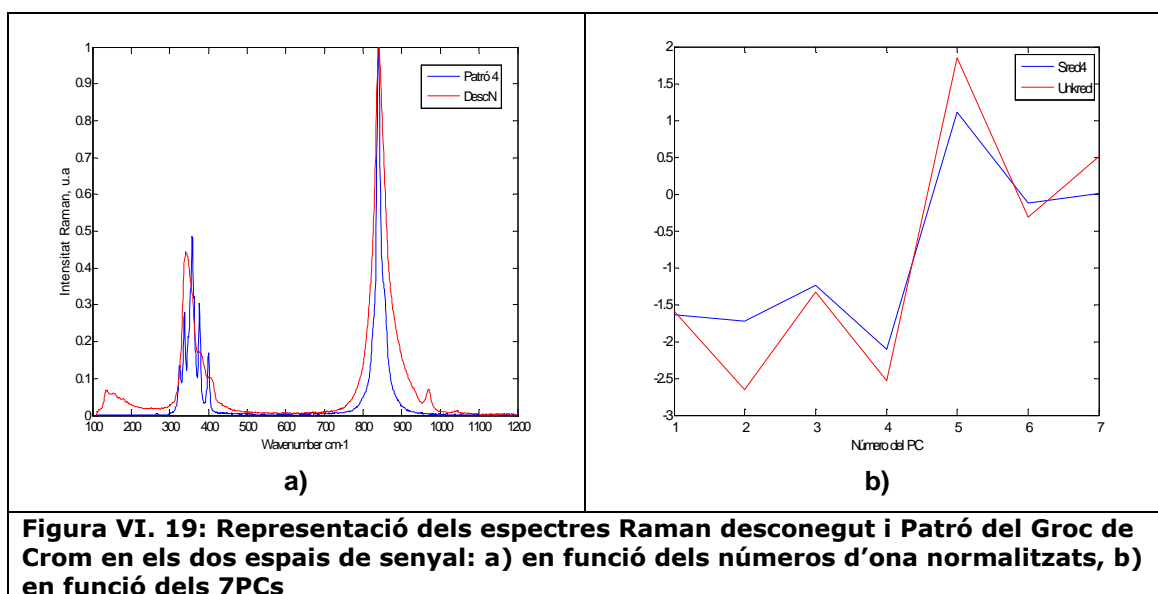


Figura VI. 19: Representació dels espectres Raman desconegut i Patró del Groc de Crom en els dos espais de senyal: a) en funció dels números d'ona normalitzats, b) en funció dels 7PCs

En la figura VI.19_b s'aprecia com els espectres Unkred i Sred₄ són sensiblement diferents, més en els valors de les intensitats que en la forma. De fet, si s'examinen els espectres Raman en el seu format inicial es pot apreciar com en l'espectre incògnita les bandes secundàries situades a 341cm⁻¹, que estan molt pròximes les unes de les altres, no són tan clarament distingibles com les del patró. Per una altra banda, les BRF dels dos espectres coincideixen en posició però no en amplada. Un cop més, les diferències en la forma global de les bandes Raman dels dos espectres en qüestió queda també plasmada en les seves expressions en el espai dels PCs. Efectivament, existeix una variació en Unkred respecte Sred₄ que fa disminuir la seguretat en la identificació.

Exemple 7

L'espectre a identificar és el de la figura VI.20. Tal i com es pot veure l'espectre Raman Desc_N presenta dues bandes molt intenses a 844cm⁻¹ i 1055cm⁻¹, i un grup de bandes secundàries al voltant dels 360cm⁻¹.

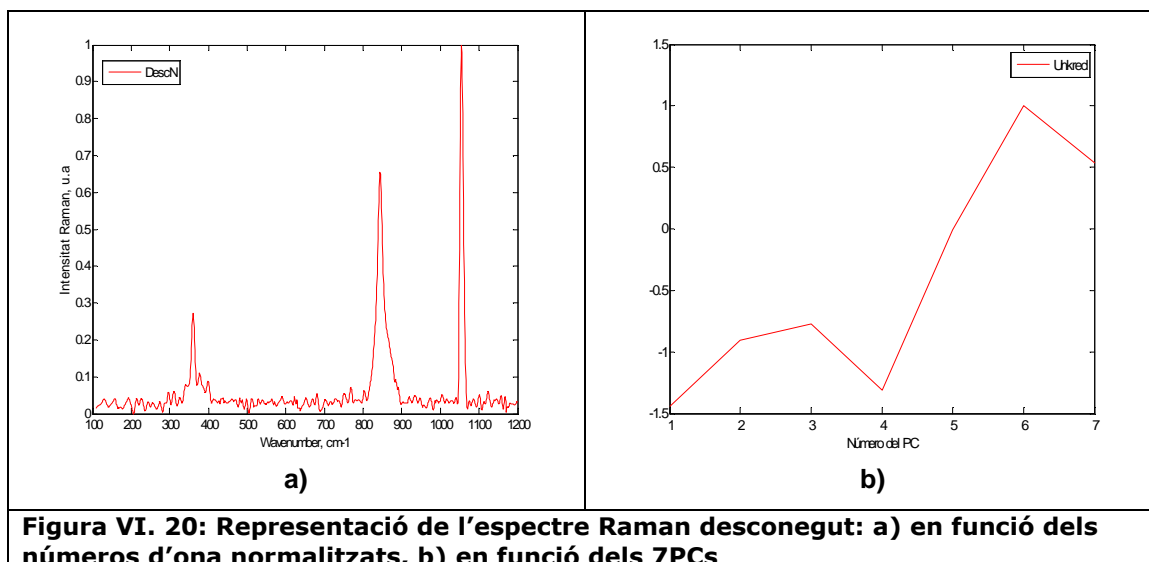


Figura VI. 20: Representació de l'espectre Raman desconegut: a) en funció dels números d'ona normalitzats, b) en funció dels 7PCs

En aquest cas el sistema reconeix dos possibles candidats entre tots els patrons, que podrien correspondre al pigment incògnita, que són el patró del Blanc de Plom (S_{red_2}) i del Groc de Crom (S_{red_4}). Aleshores, donada la configuració del sistema, es planteja la opció de que la mostra correspongui a una barreja dels dos candidats. De fet, a partir de la figura VI.21_a es pot veure com cada una de les bandes de l'espectre $Desc_N$ correspon, a part d'un cert desplaçament, a cada una de les bandes fonamentals dels dos patrons candidats.

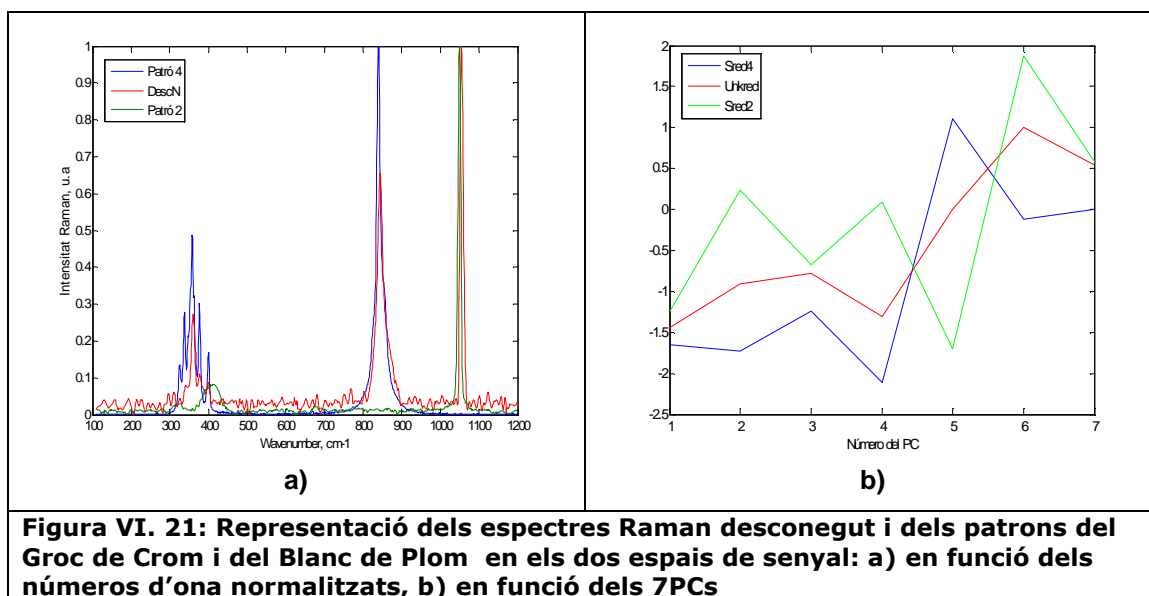


Figura VI. 21: Representació dels espectres Raman desconegut i dels patrons del Groc de Crom i del Blanc de Plom en els dos espais de senyal: a) en funció dels números d'ona normalitzats, b) en funció dels 7PCs

Com que s'ha complert la condició que fa que el sistema valori si la mostra analitzada és una barreja, el sistema genera l'espectre S^+_{red} que representa de manera fictícia el que seria l'espectre de la barreja dels patrons Blanc de Plom i Groc de Crom tal i com

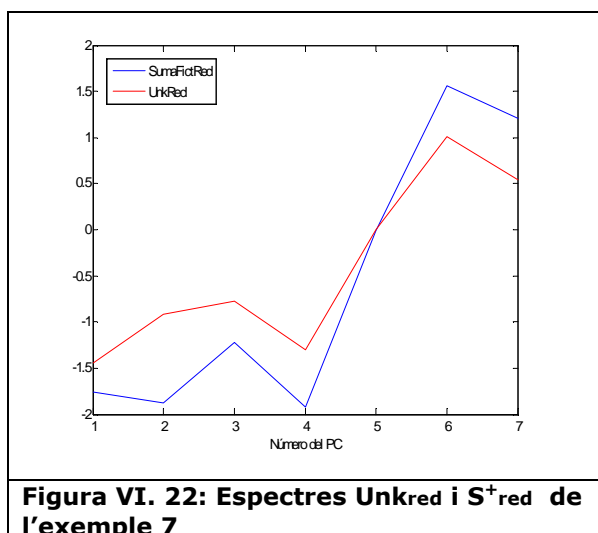
s'ha explicat en el Capítol V. Els graus de fiabilitat que retorna el sistema són aleshores:

$GI_{Sred_9}=69.3\%$

$GI_{Sred_2}=22.7\%$

$GI_{S^+red}=67.3\%$

Per tant, el màxim GI el troba amb el patró del Groc de Crom tot i que la diferència amb el grau per la barreja és molt petita. En la figura VI.22 es pot veure com els espectres $Unkred$ i S^+red són molt similars.



Si s'examinen els resultats recolzant-se també en la inspecció visual dels espectres, es pot veure com la BRF de l'espectre $Desc_N$ que correspon al Blanc de Plom està desplaçada 5 cm^{-1} respecte a la del patró 2, i per això el s'obté un GI més baix (22%) amb aquest patró (veure figura VI.23). Aquest desplaçament efecte també a la quantificació de l'espectre amb la barreja i d'aquí que el GI amb l'espectre barreja fictícia sigui lleugerament menor al del $Sred_9$.

