



INAOE

Reconocimiento de Picos y Eliminación de Ruidos de Espectros Raman de Muestras Químicas y Biológicas

Por

José Benito Ruiz Carbajal

Lic. Cs. Físico Matemática

Tesis sometidas como requisito parcial para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ESPECIALIDAD EN ÓPTICA

En el

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Agosto-2012

Tonantzintla, Puebla

Asesorado por:

Dr. Jorge Castro Ramos Dr. Mauricio Ortiz Gutiérrez

©INAOE 2012

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias en su totalidad o en partes de esta tesis



RESUMEN

En este trabajo de tesis se obtienen espectros de muestras químicas y biológicas utilizando la técnica de Espectroscopia Raman. Los espectros experimentales obtenidos presentan varios tipos de ruido y existe la necesidad de disminuir o eliminar la mayoría de ellos, para posteriormente realizar un estudio detallado de las muestras. El primer tipo de ruido que se elimina en estos espectros es la fluorescencia de la muestra, el segundo ruido tratado es el ruido de disparo el cual es atenuado mediante el empleo de filtros pasa bajo (de Butterworth, Chebyshev, Kalman, etc.). De manera adicional se asignan picos de intensidad de los espectros obtenidos con una base de comercial de prueba; la metodología desarrollada fue implementada en Visual C.

SUMMARY

In this thesis, spectra of chemical and biological samples were obtained by using the Raman spectroscopy technique. Many kinds of noises were presented in the experimental spectra which requires diminish or eliminate it to analyzed them in a posterior study. The first noise eliminated was the fluorescence of the samples, the second noise treated was the shot noise which was attenuated by using pass band filters (Butterworth, Chebyshev, Kalman, etc.). Additionally assignment of peaks was done by employing a trial data base. All of this methodology was implemented in Visual C program.

Agradecimientos

Agradezco muy especialmente a mi amada y querida esposa, porque de no haber sido por ella no hubiera logrado llegar hasta aquí, Gracias por comprenderme, entenderme y apoyarme todo el tiempo GABY.

A mi hermano Miguel Ángel y a mi suegra Martha Alicia Pérez Soto por apoyarme económicamente el tiempo que duraron los cursos propedéuticos y el tiempo que duró la espera de la Beca CONACyT.

Al Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) por brindarme la oportunidad de forjarme como Investigador en sus instalaciones.

A los profesores que me impartieron materias, ya que tuve la oportunidad de aprender gran conocimiento de ellos.

Al Dr. Jorge Castro Ramos por haberme asesorado y asignado un tema de tesis y al Dr. Mauricio Ortiz Gutiérrez por permitir la coasesoría de mi tesis.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios y observaciones encaminados a mejorar esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado mediante la beca otorgada.

Dedicada

Dedico este trabajo de tesis especialmente a mi Amada y querida Esposa NANCY GABRIELA AVALOS PÉREZ, por estar siempre a mi lado, por aconsejarme, por apoyarme incondicionalmente, por soportar los tiempos de escases que tuvimos durante el tiempo que duró este proceso y sobre todo, por creer siempre en mí.

Mil Gracias Gaby.

Índice General

Resumen	I
Abstract	I
Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Índice de Figuras	VII
Índice de Tablas	XI
Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Estado del arte	1
1.2. Antecedentes	2
1.3. Objetivos específicos	4
1.4. Objetivos general	5
1.5. Posible aplicaciones	5
1.6. Organización de la tesis	6
Referencias del capítulo	7
Capítulo 2: Marco Teórico	8
2.1. Espectroscopia Raman	8
2.1.1. Aplicaciones de la espectroscopia Raman	12
2.2. Espectros Raman	13
2.3. Ruido en espectroscopia Raman	13
2.3.1. Ruido generado por la muestra	14
2.3.2. Ruido generado por la instrumentación	15
2.3.3. Ruido computacional	15
2.3.4. Ruido generado por fuentes externas	15
2.3.5. Ruido de disparo	15

2.4. Filtros	16
2.4.1. Filtros pasa bajo	18
2.4.1.1. Filtro de Butterworth	20
2.4.1.2. Filtro de Chebyshev	20
2.4.1.3. Filtro de Bessel	22
2.4.1.4. Filtro de Kalman	23
2.5. Principio de mínimos cuadrados	24
Referencias del capítulo	27
Capítulo 3. Desarrollo de la interfaz de aplicación	28
3.1. Creación de la interfaz	28
3.2. Diseño de la interfaz de aplicación	29
3.3. Agregar variables a los controladores de eventos	32
3.4. Agregar código a la interfaz	34
Referencias del capítulo	39
Capítulo 4. Obtención de espectros Raman de muestras químicas y biológicas	40
4.1. Equipo a utilizar	40
4.2. Toma de muestras químicas	44
4.3. Toma de muestras biológicas	51
Referencias del capítulo	58
Capítulo 5. Resultados	59
5.1. Operatividad de la interfaz	59

5.2. Análisis de muestras químicas	67
5.3. Análisis de muestras biológicas	77
Capítulo 6. Conclusiones	81

Índice de Figuras

Figura 2.1. Niveles de energéticos de un átomo o molécula en el que se muestra el esparcimiento elástico o esparcimiento Rayleigh.	9
Figura 2.2. Niveles energéticos de un átomo en el que se muestra el esparcimiento inelástico (esparcimiento de Stokes y Anti-Stokes).	10
Figura 2.3. Representación grafica del filtro pasa alto.	17
Figura 2.4. Representación grafica del filtro pasa bajo.	17
Figura 2.5. Representación grafica del filtro pasabanda.	18
Figura 2.6. Filtro pasa bajo de Butterworth.	20
Figura 2.7. Filtro pasa bajo de Chebyshev de primer orden.	21
Figura 2.8. Filtro pasa bajo de Chebyshev de segundo tipo.	22
Figura 2.9. Representación gráfica que cumple con el principio de mínimos cuadrado.	24
Figura 3.1 Diseño de la interfaz.	29
Figura 3.2. Interfaz de aplicación paso a paso.	30
Figura 3.3. Agregar variables.	32
Figura 3.4. Declaración de Variables.	33
Figura 3.5. Interfaz de aplicación.	34
Figura 3.6. Diagrama de la aplicación de la interfaz.	36
Figura 4.1. Equipo utilizado para tomar los espectros Raman.	40
Figura 4.2. Diodo láser de alta potencia CleanLaze®.	41
Figura 4.3. Espectrógrafo Raman (QE65000 Configured for Raman).	42
Figura 4.4. Punta de prueba.	42
	43

Figura 4.6. Configuración interna de la punta de prueba.	43
Figura 4.7. Configuración interna del espectrógrafo (QE65000 Configured for Raman).	44
Figura 4.8. Espectro de Ranisen® sólida.	45
Figura 4.9. Espectro de Ranisen® sólido.	45
Figura 4.10. Espectro de agua limpia.	46
Figura 4.11. Espectro de Ranisen® a diferentes diluciones con agua	46
Figura 4.12. Espectro de la gasolina blanca.	47
Figura 4.13. Espectro del aguarrás sintético.	47
Figura 4.14. Espectro de Ranisen® a diferentes diluciones con gasolina blanca.	48
Figura 4.15. Espectro de la Ampicilina sólido.	48
Figura 4.16. Espectro de diferentes diluciones con agua de la Ampicilina.	49
Figura 4.17. Espectro de la Aspirina Sólida.	49
Figura 4.18. Espectro de diferentes diluciones con agua de la Aspirina.	50
Figura 4.19. Espectros de diferentes diluciones de la solución inyectable Hidroxocobalamina.	50
Figura 4.20a. Parte externa del cuero de pollo.	51
Figura 4.20b. Espectro de la parte exterior del cuero de pollo.	51
Figura 4.21a. Parte interna del cuero del pollo.	52
Figura 4.21b. Espectro de la parte interior del cuero de pollo.	52
Figura 4.22a. Parte externa de la pechuga de pollo.	52
Figura 4.22b. Espectro de la parte externa de la pechuga de pollo.	52
Figura 4.23a. Parte interna de la pechuga de pollo.	53
Figura 4.23b. Espectro de la parte interna de la pechuga del pollo.	53
Figura 4.24a. Grasa de pollo con recubrimiento.	53
Figura 4.24b. Espectro de la grasa con recubrimiento.	53

Figura 4.25a. Grasa de pollo sin recubrimiento.	54
Figura 4.25b. Espectro de la grasa de pollo sin recubrimiento.	54
Figura 4.26a. Parte externa del hígado de pollo.	54
Figura 4.26b. Espectro de la parte exterior del Hígado de pollo.	54
Figura 4.27a. Parte interna del hígado de pollo.	55
Figura 4.27b. Espectro de la parte interior del hígado.	55
Figura 4.28a. Parte externa de la molleja de pollo.	55
Figura 4.28b. Espectro de la parte exterior de la molleja de pollo.	55
Figura 4.29a. Parte interna de la molleja de pollo.	56
Figura 4.29b. Espectro de la parte interna de la molleja de pollo.	56
Figura 4.30a. Parte interna del hueso blando de pollo.	56
Figura 4.30b. Espectro de la parte interna del hueso blando de pollo.	56
Figura 4.31a. Parte externa del hueso duro del pollo.	57
Figura 4.31b. Espectro de la parte externa del hueso blando del pollo.	57
Figura.4.32a. Parte externa del hueso duro del pollo.	57
Figura 4.32b. Espectro de la parte externo del hueso duro del pollo.	57
Figura 4.33a. Parte interna del hueso de pollo.	58
Figura 4.33b. Espectro de la parte interna del hueso duro de pollo.	58
Figura 5.1. Aplicabilidad del botón X e Y.	60
Figura 5.2. Espectro Raman de los valores normalizados.	60
Figura 5.3. Valores de las constantes del polinomio seleccionado.	61
Figura 5.4. Valor de la desviación estándar.	62
Figura 5.5 Ajuste por polinomios.	62
Figura 5.6. Resta de los datos originales normalizados y el ajuste por polinomios.	63
Figura 5.7. Filtrado de la señal.	63
Figura 5.8. Reconocimiento de Picos.	64
Figura 5.9. Opción Graficar.	65
Figura 5.10. Opción Ajustar.	66

Figura 5.11. Opción Filtrar.	66
Figura 5.12. Interfaz de Aplicación.	67
Figura 5.13. Espectro de la Ranisen (muestra sólida).	68
Figura 5.14. Espectro de la Ranisen Sólida sin ruido por fluorescencia.	69
Figura 5.15. Gráfica de la Ranisen sólida sin ruido por fluorescencia y filtrada.	69
Figura 5.16. Picos de intensidad de la Ranisen sólida.	70
Figura 5.17. Espectro de la Ranisen sólida diluida con 20 gotas de agua.	70
Figura 5.18. Espectros de la Ranisen diluida con 20 y 22 gotas de agua.	71
Figura 5.19. Espectro de la Ranisen diluida con 20, 22, y 24 gotas de agua.	72
Figura 4.20. Espectro de la Ranisen diluida con 20, 22, 24 y 26 gotas de agua.	72
Figura 5.21. Espectro de la Ranisen sólida y la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.	73
Figura 5.22. Espectro de agua (Marca comercial).	74
Figura 5.23. Picos de intensidad de la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.	74
Figura 5.24. Picos de la Ranisen diluida con 20 y 22 gotas de agua.	75
Figura 5.25. Picos de la Ranisen diluida con 20, 22 y 24 gotas de agua.	75
Figura 5.26. Picos de intensidad de la Ranisen sólida y la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.	76
Figura 5.27. Picos de intensidad del espectro del agua.	77
Figura 5.28. Espectro de la parte interna y externa de la pechuga de pollo con el menor ruido posible de fluorescencia y de disparo.	78
Figura 5.29. Picos de la parte interior y exterior de la pechuga de pollo.	79
Figura 5.30. Espectros de la parte interna y externa del huso blando de pollo.	79
Figura 5.31. Picos de la parte interna y externa del hueso blando de pollo.	80

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Datos medidos	24
Tabla 3.1. Configuración de las propiedades de los controles.	30

Capítulo 1

Introducción

En la naturaleza, existe una gran cantidad de ruido, como el ruido acústico producido por las ondas sonoras de distintas frecuencias, el ruido producido por alguna fuente externa no deseada, el ruido generado por la misma instrumentación utilizado en el análisis de las muestras, entre otros.

En este trabajo de tesis, estaremos considerando como ruido cualquier señal óptica, acústica o electrónica no deseada que se mezcla con la señal que estaremos transmitiendo.

1.1 Estado del arte

En la actualidad, existen muchas técnicas para caracterizar materiales (Físicos, Químicos y Biológicos entre otros). Pero, todas estas técnicas presentan una señal ruido [1], el cual es generado por varias causas, una de ellas es el ruido generado por la misma instrumentación que se utiliza en la caracterización de materiales [2].

Por lo anterior, surge la necesidad de desarrollar una técnica que sea confiable y que ayude a eliminar gran parte de éste ruido. Esto es con la finalidad de obtener una mejor caracterización de cualquier material.

Una de las técnicas más utilizada es la caracterización de muestras por espectroscopia Raman, debido a que es una técnica óptica no invasiva y proporciona información sobre la composición química molecular de una muestra [1]. En los espectros Raman, los ruidos más comunes que se pueden observar son: El ruido de disparo (shot noise) que esta relacionado con la naturaleza aleatoria de la luz, el ruido generado por la muestra que incluye emisiones ópticas no deseadas, entre ellas la fluorescencia y fosforescencia entre otras, el ruido computacional el cual consiste en la digitalización de la señal de salida del detector [2].

Después de eliminar el ruido de los espectros Raman, es necesario asignar y reconocer picos de intensidad. La asignación y el reconocimiento de estos picos ayuda a determinar la composición química de la muestra a analizada, así como también, nos determina el porcentaje de los elementos que componen el material a analizado. Para el reconocimiento de picos, debemos de buscar los puntos máximos del espectro libre de ruidos y posteriormente asignarle a estos puntos un pico de intensidad.

En la literatura, podemos encontrar muchos trabajos en donde aplican diferentes técnicas sobre la eliminación de todo y cada uno de los ruidos presentes en los espectros Raman, así como también la asignación de picos de intensidad, en particular en este trabajo de tesis eliminaremos o disminuirémos el ruido por fluorescencia, el ruido de disparo y se reconocerán picos de intensidad.

1.2 Antecedentes

En 2001 Thomas J. Vickers, Ronald E. Wambles, Jr. Y Charles K. Mann proponen métodos para la eliminación de ruido de la fluorescencia por ajustes polinómicos, que consiste en realizar un ajuste de un espectro Raman (de una

composición de materiales químicos) utilizando el principio de mínimos cuadrados y posteriormente restar este ajuste al espectro original [3].

En 2005 Un Jeong Kim, Clascidia A. Furtado, Xiaoming Liu, Gugang Chen y Peter C. Eklund siguieron paso a paso la fabricación de nanotubos mediante la técnica de espectroscopia Raman. Una vez terminada la fabricación de los nanotubos, procedieron a eliminar el ruido por fluorescencia de los espectros Raman obtenidos, para ello, primero hicieron un ajuste por polinomios y posteriormente le restaron este ajuste a los espectros originales [4].

En 2006 A.M. Macdonald y P.Wyeth tomaron un espectro Raman de un espécimen de pintura (que data de 1750) de acuarela roja con plomo pintada sobre manta con el propósito de detectar picos de intensidad y reconocer los tipos de pigmentos, para ello, primero eliminaron el ruido producido por la fluorescencia utilizando la técnica de photobleaching y posteriormente realizaron el proceso de reconocimiento de picos [5].

En 2007 Jianhua Zhao, Harvey Lui y Haishan Zeng publicaron un trabajo en donde tomaron espectros de un material biológico (piel de antebrazo y mejilla) utilizando la espectroscopia Raman y proponen un método para eliminar el ruido del espectro, este método consiste en eliminar los picos del espectro y realizar un ajuste multipolinómico del espectro resultante, posteriormente recuperan el espectro original y lo restan con el ajuste obtenido [1].

En 2007 Alex Cao, Abhilash K. Pandya, Gulay K. Serhatkulu, Rachel E. Weber, Houbail Dai, entre otros, publicaron un trabajo, el cual se ha considerado que es la mejor técnica para eliminar el ruido de fluorescencia hasta la fecha. A este método le llamaron minmax y consiste en utilizar ajuste de dos polinomios del espectro Raman a estudiar y posteriormente, seleccionar los mínimos de estos ajustes y restarlo al espectro original. Para demostrar la técnica, inyectaron ratones con un alto grado de malignidad mamarias (líneas de células tumorales). De 10 a 15 días después se tomaron

espectros Raman, y al aplicar la técnica minmax lograron eliminar el ruido por fluorescencia [6].

En 2010 A. E. Villanueva Luna, J. Castro Ramos, S. Vazquez Montiel, A. Flores Gil, J. A. Delgado Atencio y E. Orozco Guillen utilizaron una técnica para eliminar el ruido por fluorescencia de espectros Raman de algunas muestras Químicas y Biológicas (hueso de pollo, cerdo, vaca y algunas drogas), la cual se basa en la teoría de ondas, con ajustes por polinomios de orden n [7].

En 2011 Ishan Barman, Chae Ryon Kong, Gajendra P. Singh Y Ramachandra R. Dasari suministraron glucosa por vía oral y tomaron espectros Raman de los antebrazos de voluntarios humanos para ver la tolerancia de la glucosa de los voluntarios, posteriormente, eliminaron el ruido por fluorescencia de estos espectros utilizando ajustes por mínimos cuadrados de polinomios y resta de espectroscopia Raman desplazado (SSRS), obteniendo buenos resultados [8].

En los trabajos anteriormente mencionados, podemos observar una gran variedad de técnicas propuestas para la eliminación de ruidos, muchas de ellas han arrojado buenos resultados, pero aún existe la problemática del procesamiento de estas técnicas, por lo que, este trabajo de tesis, se requiere implementar una interfaz que tenga la capacidad de eliminar el ruido producido por la fluorescencia y asignar picos de espectros Raman, por lo cual, los objetivos específicos y general de esta tesis ya pueden ser definidos.

1.3 Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este trabajo de tesis se presentan como sigue:

- Desarrollar un algoritmo en Visual C++ que grafique un espectro Raman.

- Implementar para eliminar o reducir el ruido de fluorescencia por ajuste de polinomios utilizando el principio de mínimos cuadrados.
- Desarrollar un algoritmo en Visual C++ que reduzca o elimine el ruido de fluorescencia de un espectro Raman.
- Implementar una técnica para eliminar o reducir el ruido de disparo utilizando filtros pasa bajos.
- Desarrollar un algoritmo en Visual C++ que elimine el ruido de disparo de espectros Raman.
- Implementar una técnica de que reconozca picos de intensidad de espectros Raman.
- Desarrollar un algoritmo en Visual C++ que reconozca picos de intensidad de espectros Raman.

1.4 Objetivo general

Crear una interfaz de aplicación y un algoritmo de procesamiento de datos que tenga la capacidad de graficar, eliminar o disminuir ruidos por fluorescencia, ruido de disparo, y reconozca picos de intensidad de espectros Raman.

1.5 Posibles aplicaciones

Crear una interfaz mas compleja que tenga la siguiente capacidad:

- Tomar un espectro Raman ya sea químico, biológico o de cualquier material.
- Realizar el proceso de eliminación de ruidos.
- Reconocer picos de intensidad.
- Comparar estos picos con una base de datos previamente creada.
- Crear una base de datos de muestras nuevas.

- Asignarle un valor porcentaje a cada elemento que componga el material analizado.
- Asignarle una longitud de onda a cada pico reconocido.
- Que tenga la capacidad de dar los resultados en número de onda, longitud de onda, etc.

1.6 Organización de la tesis

Para dar un mejor entendimiento de los conceptos que se abordan en este trabajo de tesis, se organizó de la siguiente manera.

- En el capítulo 2, se explica los conceptos básicos de espectroscopia Raman, espectros Raman, ruido en espectroscopia Raman, tipos de filtros y principios de mínimos cuadrados.
- En el capítulo 3, se describe la creación de una interfaz de aplicación en Visual C++, el diseño de la interfaz y se describe la codificación del algoritmo que le dará aplicabilidad a la interfaz.
- En el capítulo 4, se describe el equipo experimental que se utilizó en este trabajo de tesis y se dan los espectros experimentales que se obtuvieron de muestras químicas y biológicas utilizadas.
- En el capítulo 5, se muestran los resultados de la eliminación de ruido generado por la muestra, la eliminación de ruido de disparo, la asignación y reconocimientos de picos de intensidad, los cuales se realizaron con la interfaz de aplicación creada.
- En el capítulo 6, se presentan las conclusiones de este trabajo de tesis y los aspectos a tratar en un trabajo futuro.

Referencias del capítulo

- [1] Jianhua Zhao, Harvey Lui, David Mclean, and Haishan Zeng, “Automated Autofluorescence Background Subtraction Algorithm for Biomedical Raman Spectroscopy”, *Applied Spectroscopy*, **61**, 1225-1232, (2007).
- [2] TESIS, Adrián Eugenio Villanueva Luna, “Obtención de espectros de la piel mediante espectroscopia Raman”.
- [3] Thomas j. Vickers, Ronald E. Wambles, jr., y Charles K. Mann, *Applied Spectroscopy*, **55**, 389-393, (2001).
- [4] Un Jeong Kim, Clascidia A. Furtado, Xiaoming Liu, Gugang Chen y Peter C. Eklund, “Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes” *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15437-15445, (2005).
- [5] A.M. Macdonald y P. Wyeth, “On the use of photobleaching to reduce fluorescence background in Raman spectroscopy improve the reliability of pigment identification on painted textiles”, *Journal of Raman spectroscopy*, **37**, 830-835, (2006).
- [6] Alex Cao, Abhilash K. Pandya, Gulay K. Serhatkulu, Rachel E. Weber, Houbeil Dai, Jagdish S. Thakur, Vaman M. Naik, Ratna Naik, Gregory W. Auner, Raja Rabah and D. Carl Freeman, “A robust method for automated background subtraction of tissue fluorescence”, *journal of Raman spectroscopy*, **38**, 1199-1205, (2007).
- [7] A. E. Villanueva Luna, J. Castro Ramos, S. Vazquez Montiel, A. Flores Gil, J. A. Delgado Atencio y E. Orozco Guillen, *Optical memory and neural networks (information optics)*, “Fluorescence and noise subtraction from Raman spectra by using wavelets”, **19**, 310-317, (2010).
- [8] Ishan Barman, Chae Ryon Kong, Gajendra P. Singh Y Ramachandra R. Dasari, “Effect of photobleaching on calibration model development in biological Raman spectroscopy”, *Jordan of biomedical optics*, **16**, 011004-1—011004-10, (2011).

Capítulo 2

Marco Teórico

Debido a que en este trabajo de tesis, se requieren tomar espectros por la técnica de espectroscopia, eliminar o disminuir los ruidos que presentan estos espectros y reconocer picos de intensidad. A lo largo de este capítulo se dará a conocer los principios y la teoría básica necesaria que nos ayudará a entender y comprender los conceptos que se estarán utilizando en este trabajo de tesis. Se definirá el concepto de espectro Raman, espectroscopia Raman, principio de mínimos cuadrados, filtros, filtros pasa bajos, entre otros.

2.1 Espectroscopia Raman

De manera general, la espectroscopia Raman se define como el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética (luz) y la materia, en esta interacción hay absorción y emisión de energía radiante. A la radiación electromagnética se le atribuye el cambio de energía en las transiciones de los electrones de unos niveles atómicos a otros. La espectroscopia estudia en que frecuencia o longitud de onda una sustancia puede absorber o emitir energía en forma de cuanto de luz.

Siendo la espectroscopia un tema de carácter general, nosotros nos concentraremos en la “espectroscopia Raman”, que es una técnica

espectroscópica de alta resolución usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los rotatorios y vibratorios entre otros [1,2,3].

La espectroscopia Raman está basada en el esparcimiento inelástico, conocida como esparcimiento Raman de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de la luz visible, infrarrojo cercano, o en el rango ultravioleta cercano [1,2,3].

Cuando los fotones de la luz láser interactúa con las moléculas de un material (un medio), pueden ocurrir tanto el esparcimiento elástico como el esparcimiento inelástico, esta última se puede presentar como esparcimiento de Stokes o esparcimiento anti-Stokes.

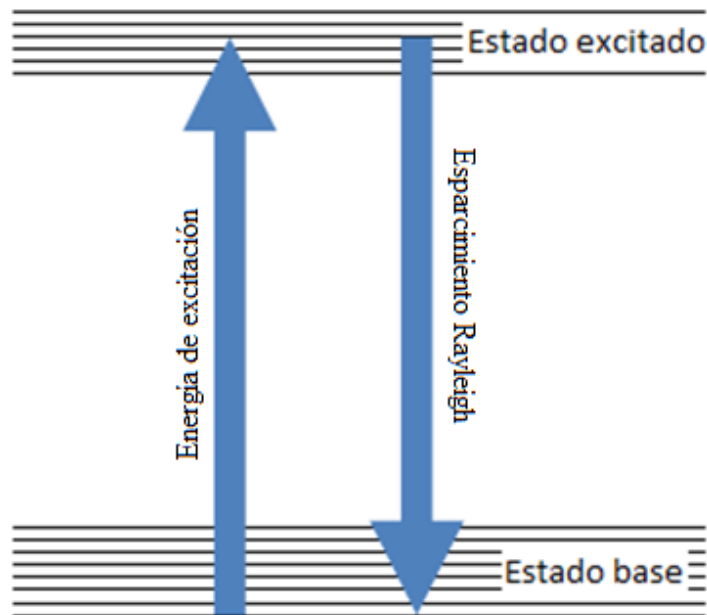


Figura 2.1. Niveles de energéticos de un átomo o molécula en el que se muestra el esparcimiento elástico o esparcimiento Rayleigh.

El esparcimiento elástico (también conocida como esparcimiento de Rayleigh) ocurre cuando los fotones de la luz láser interactúan con la nube de electrones de los enlaces de las moléculas del medio, excitando dicha molécula. Durante esta interacción la molécula es excitada del estado base

fundamental al estado excitado, posteriormente, decae del estado excitado al estado base inicial. Este proceso se muestra en la figura 2.1.

Como resultado de esta interacción, el fotón emitido, tiene la misma longitud de onda, es decir, tiene la misma energía y la misma frecuencia que el fotón incidente.

En cambio, el esparcimiento inelástico (o esparcimiento Raman) ocurre cuando los fotones de la luz láser excita la molécula del medio llevando dicha molécula del estado base al estado excitado, posteriormente, los fotones decaen del estado excitado a un estado base mayor (esparcimiento Raman Stokes) o menor (esparcimiento Raman Anti-Stokes) al estado base inicialmente como se muestra en la figura 2.2.

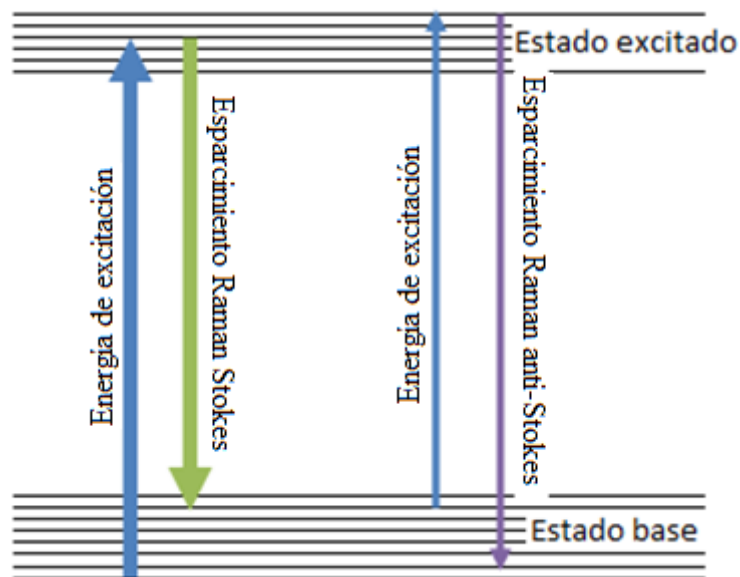


Figura 2.2. Niveles energéticos de un átomo en el que se muestra el esparcimiento inelástico (esparcimiento de Stokes y Anti-Stokes).

Como resultado de esta interacción, el fotón emitido, presenta un cambio en la longitud de onda, es decir, presenta un cambio en la energía y en la frecuencia que la del fotón incidente.

Cuando la luz incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica en la molécula, este efecto provoca un momento dipolar eléctrico oscilante inducido, que actúa como fuente de radiación, originando los esparcimientos Rayleigh y Raman. Este esparcimiento está dirigida en todas las direcciones, excepto en la propia dirección del dipolo. La máxima intensidad del esparcimiento de Rayleigh (I_{\max}), se da a un ángulo de 90° con respecto al eje del dipolo. Para cualquier otra dirección se cumple que [4] la intensidad de la radiación esparcida después de la de la interacción con la molécula esta dada por

$$I(\theta) = I_{\max} \text{sen}^2 \theta. \quad (1)$$

La magnitud del momento dipolar eléctrico inducido esta dado por [4]

$$\bar{P} = \alpha \bar{E}, \quad (2)$$

donde α es la polarizabilidad de la molécula y es función de las coordenadas normales de vibración (Q_k), por lo que se puede escribir como [4]

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \Lambda, \quad (3)$$

pero si consideramos solo el primer orden, tenemos que

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k = \alpha_0 + \sum_k \alpha' Q_k. \quad (4)$$

Si suponemos, un movimiento armónico simple, es decir

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(2\pi\nu_k t), \quad (5)$$

donde Q_{k_0} es la amplitud de la coordenada normal y considerando que el campo eléctrico oscila con la frecuencia de radiación incidente ν_0 , entonces [4]

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \sum_k \alpha' E_0 Q_{k_0} \cos(2\pi\nu_0 t) \cdot \cos(2\pi\nu_k t), \quad (6)$$

o bien

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \sum_k \alpha' Q_{k_0} [\cos 2\pi t(\nu_0 + \nu_k) + \cos 2\pi t(\nu_0 - \nu_k)], \quad (7)$$

donde

$\alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$, representa el esparcimiento de Rayleigh,

$\frac{1}{2} E_0 \sum_k \alpha' Q_{k_0} \cos 2\pi t(\nu_0 - \nu_k)$, representa el esparcimiento de Stokes y

$\frac{1}{2} E_0 \sum_k \alpha' Q_{k_0} \cos 2\pi t(\nu_0 + \nu_k)$, representa el esparcimiento anti-Stokes.

2.1.1 Aplicaciones de la espectroscopia Raman

En la rama de la química, la espectroscopia Raman proporciona una huella digital de la molécula que puede ser identificada (la región de huella digital de las moléculas orgánicas es en el rango de $500-2000\text{cm}^{-1}$) [2,3].

En la medicina, la espectroscopia Raman se utiliza para el seguimiento en tiempo real de las mezclas de gases respiratorios y de la anestesia durante la cirugía [2,3].

En física de estado sólido, la espectroscopia Raman se utiliza para caracterizar los materiales, medir temperatura y encontrar la orientación cristalográfica de una muestra entre otras cosas [2,3].

La espectroscopia Raman se puede utilizar para descubrir la falsificación de medicamentos sin necesidad de abrir su embalaje interior y para monitorización no invasiva de tejido biológico [2,3].

2.2 Espectros Raman

Los espectros Raman son la representación gráfica del esparcimiento inelástico producido por la excitación de un material con un haz láser y normalmente son expresados en número de ondas (desplazamiento Raman), que tienen unidades de longitudes recíprocas, pero en ocasiones es común encontrar espectros Raman expresados en longitud de onda, que tienen unidades de longitud [3].

Si se requiere convertir de longitud de onda a número de ondas, se deberá utilizar la siguiente fórmula

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_e} - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (8)$$

donde $\Delta\omega$ es el desplazamiento Raman expresado en número de ondas, λ_e es la longitud de onda de excitación y λ es la longitud de onda del espectro Raman. Usualmente el número de onda en el espectro Raman se representa por cm^{-1} . Pero como la longitud de onda es expresada en nanómetros (nm), entonces la ecuación 8, se puede escribir como [2,3]

$$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_e(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda(\text{nm})} \right) \times 10^7 \frac{(\text{nm})}{(\text{cm})}. \quad (9)$$

2.3 Ruido en espectroscopia Raman

En el estudio de espectros Raman, se pueden considerar 5 diferentes tipos de ruidos que a continuación se enuncian [4]:

- Ruido generado por la muestra (Fluorescencia).
- Ruido generado por la instrumentación.
- Ruido computacional.

- Ruido generado por fuentes externas.
- Ruido de disparo (Shot noise).

En este trabajo de tesis nos enfocaremos a eliminar el ruido de disparo y el ruido generado por la muestra.

2.3.1 Ruido generado por la muestra (Fluorescencia)

En la naturaleza, existen materiales que tienen la capacidad de absorber la luz en una longitud de onda y emitir en otra longitud. A estos materiales se les conoce como Fluoróforos, por su capacidad de fluorecer [5].

En la microscopia multifotónica utilizan estos materiales para la detención de tumores en tejidos vivos. Esta técnica consiste en inyectar un tipo de fluoróforo (el cual tiene la capacidad de adherirse en los tumores) a una rata de laboratorio, posteriormente, se incide un haz láser de una longitud de onda para excitar al fluoróforo y este fluorece a otra longitud de onda más larga, la cual es recolectada con un sensor para reconstruir la imagen en 3D de los tejido que se puede considerar como tumores [5].

En el estudio de muestras químicas y biológicas de materiales usando la técnica de espectroscopia Raman, se requiere tomar espectros Raman de una material con el menor ruido posible para la determinación de picos de intensidad y así determinar la composición de dicho elemento. Por lo que el fenómeno de fluorescencia se presenta como un ruido generado por la muestra.

En muchos trabajos, se ha logrado la eliminación de ruido por fluorescencia utilizando ajustes por polinomios de estos espectros.

En la mayoría de las muestras líquidas, se puede observar que después de eliminar el ruido por fluorescencia, aún está presente el ruido conocido como ruido de disparo.

2.3.2 Ruido generado por la instrumentación

Este tipo de ruido depende específicamente de la instrumentación empleada en el análisis, por ejemplo del detector, que puede detectar el ruido térmico y el ruido de lectura, entre otros [4].

2.3.3 Ruido computacional

Este tipo de ruido se genera al introducir en una computadora la información que se obtiene del detector en el proceso de graficado de estos datos [4].

2.3.4 Ruido generados por fuentes externas

Este tipo de ruido se genera cuando el detector no solo registra la intensidad de la luz generada por la muestra, si no también, detecta luz de alguna fuente externa de la instrumentación, por ejemplo, una lámpara y la luz del sol entre otros [4].

2.3.2 Ruido de disparo

Este tipo de ruido es inevitable en las mayorías de las muestras, principalmente en muestras líquidas.

El ruido de disparo, es un tipo de ruido electrónico que se presenta cuando un número finito de partículas que transportan energía, es suficientemente pequeño para dar lugar a fluctuaciones estadísticas apreciables en una medición. Este ruido es tanto mayor cuanto mayor sea el valor promedio de la intensidad del haz de excitación [4].

Este tipo de ruido se puede modelar como un proceso de Poisson. Las fluctuaciones de corrientes tienen una desviación estándar dada por

$$\sigma_i = \sqrt{2qI\Delta f} , \quad (10)$$

donde q es la carga elemental del electrón, I es la corriente promedio a través del dispositivo y Δf es el ancho de banda que tiene unidades de Hertzios. Si se hace circular esta corriente de ruido a través de un resistor (R), la potencia obtenida esta dada por

$$P = 2qI\Delta fR . \quad (11)$$

El ruido de disparo es un tipo de ruido que se puede atenuar utilizando un filtro pasa bajo o pasa alto según sea el caso.

2.4 Filtros

Los filtros son redes que permiten o detienen el paso de un determinado grupo de frecuencias. La frecuencia de corte es la que delimita que frecuencias van a pasar o se van a atenuar por el filtro [6].

Existen tres principales tipos de filtros

- Filtros pasa bajo.
- Filtros pasa alto.
- Filtros pasabanda.

Para un filtro pasa alto pasaran únicamente las frecuencias altas y se atenuarán las frecuencias bajas, su representación gráfica se muestra en la figura 2.3.

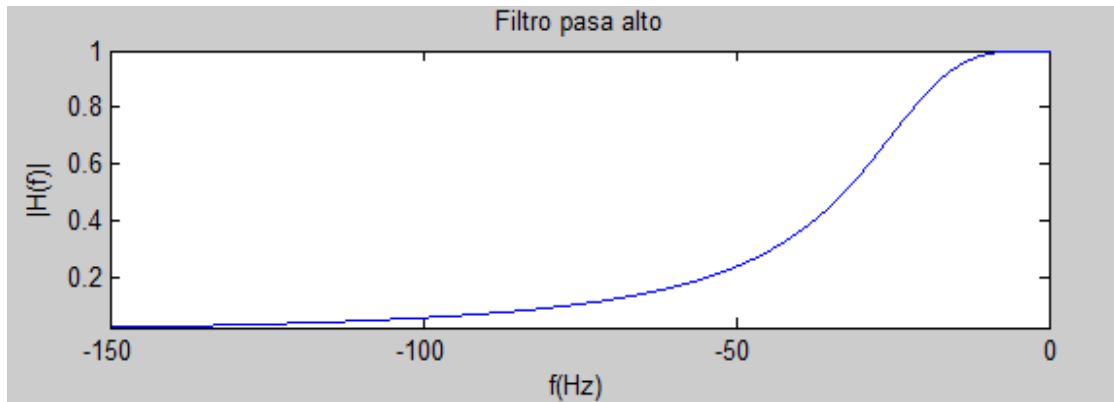


Figura 2.3. Representación grafica del filtro pasa alto.

Para un filtro pasa bajo pasaran únicamente las frecuencias bajas y atenuará las frecuencias altas, su representación gráfica se muestra en la figura 2.4.

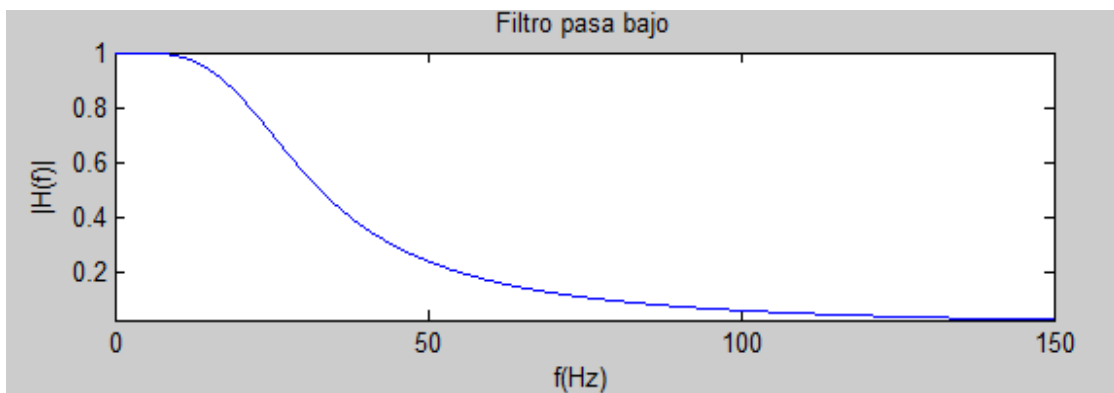


Figura 2.4. Representación grafica del filtro pasa bajo.

Para un filtro pasabanda pasaran las frecuencias que se encuentran entre un filtro pasa bajo y un filtro pasa alto, su representación gráfica se muestra en la figura 2.5 [6,7].

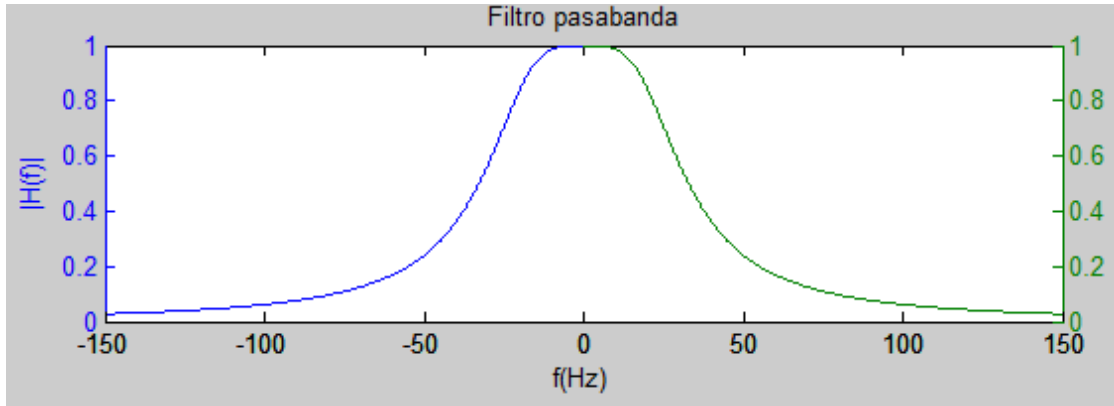


Figura 2.5. Representación grafica del filtro pasabanda.

La espectroscopia Raman es una técnica en donde están directamente relacionadas las frecuencias bajas, por lo tanto, los filtros que nos van a interesar estudiar en este trabajo de tesis son los filtros pasa bajos los cuales se definirán a continuación.

2.4.1 Filtros pasa bajo

Los filtros pasa bajo permiten el paso de las frecuencias más bajas, es decir, permite el paso de las frecuencias que están por debajo de la frecuencia de corte y atenúa las frecuencias altas [6,8].

Para un filtro pasa bajo de primer orden la función de transferencia corresponde a [6,8]

$$H(\omega) = k \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\omega_c}}, \quad (13)$$

donde la constante k representa la ganancia del filtro (a lo largo de este trabajo de tesis estaremos considerando k=1), ω es la frecuencia del filtro, ω_c es la frecuencia de corte del filtro (es decir, es el valor en frecuencia para el cual la amplitud de la señal de entrada se atenúa en 3dB) y [6,8]

$$\frac{1}{1 + \frac{\omega}{\omega_c}}, \quad (14)$$

es la función de transferencia, $H(\omega)$, la cual determina el comportamiento del filtro.

Para un filtro pasa bajo de segundo orden la función de transferencia esta dada por [6,8]

$$H(s) = K \frac{\omega_0^2}{s^2 + 2\xi\omega_0s + \omega_0^2}, \quad (15)$$

donde ω_0 es la frecuencia natural del filtro, K representa la ganancia del filtro (para este trabajo de tesis consideremos $K=1$), $s = j\omega$ y ξ es el factor de amortiguamiento de éste [6,8].

El desarrollo de un filtro de orden uno a un filtro de orden n se puede realizar siguiendo el procedimiento que se muestra en el apéndice A (este desarrollo se describe para un filtro de orden dos).

Dentro de los filtros pasa bajo existen varios tipos de filtros, como los que a continuación se en listan [6,8]:

1. Filtro de Butterworth.
2. Filtro de Chebyshev tipo 1.
3. Filtro de Chebyshev tipo 2.
4. Filtro de Bessel.

El filtro Kalman es un filtro promediador y no tiene nada que ver con los filtros pasa bajo, se utilizara en este trabajo para efecto de comparación con los filtros pasa bajos.

2.4.1.1 Filtro de Butterworth

Los filtros de Butterworth son los filtros electrónicos más básicos y fueron diseñados para producir su respuesta lo más plana posible (con mínimas ondulaciones) hasta la frecuencia de corte. El filtro de primer orden de Butterworth es el filtro más básico, su representación gráfica se muestra en la figura 2.6 y esta representado por la ecuación 16 [7],

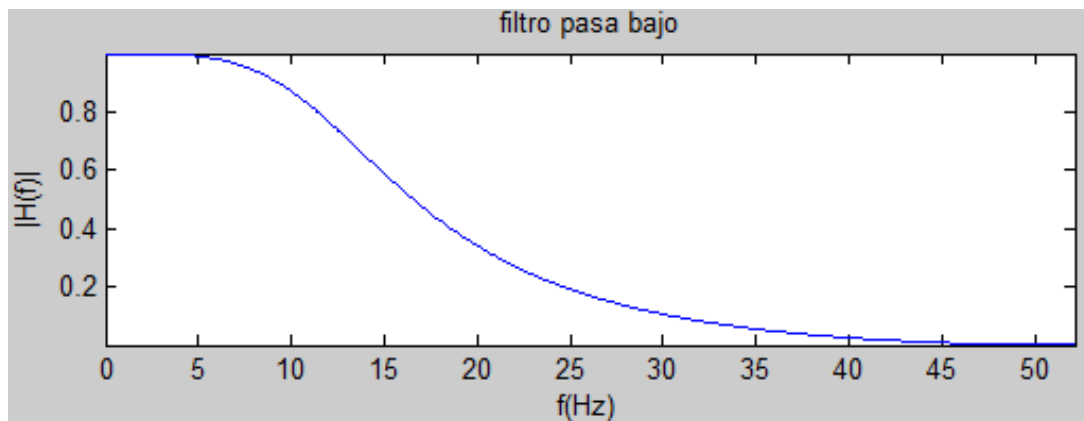


Figura 2.6. Filtro pasa bajo de Butterworth.

$$|H(f)|^2 = \frac{1}{1 + (f / f_c)^{2N}}, \quad (16)$$

donde N es el orden del filtro, f_c es la frecuencia de corte y f es la frecuencia analógica compleja ($f = j\omega$) [6].

2.4.1.2 Filtro de Chebyshev

Los filtros de Chebyshev son un tipo de filtro con los cuales se consigue una caída de la respuesta de frecuencia mas pronunciadas en frecuencias bajas, debido a que permite un rizado en algunas de sus bandas (paso o rechazo) [9].

El filtro de Chebyshev de tipo 1 son filtros que únicamente tienen polos, presentan un rizado en la banda de pasante y presentan una caída monótona en la banda de rechazo, su representación gráfica se muestra en la figura 2.7 y su respuesta en frecuencia esta dada por [9]

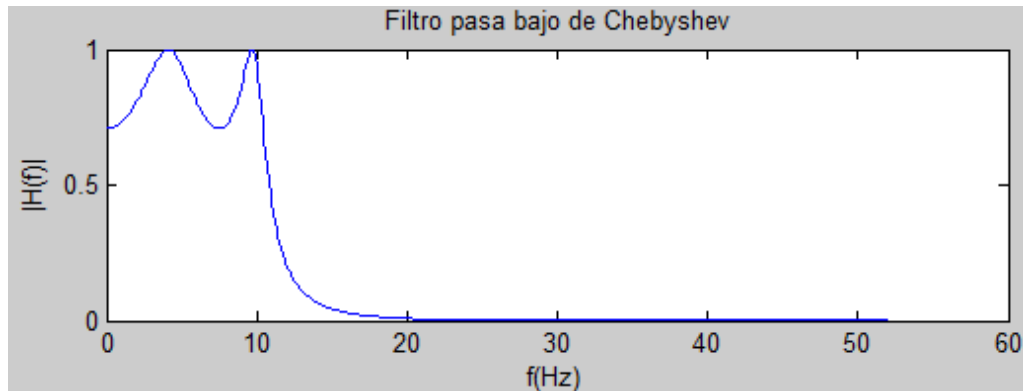


Figura 2.7. Filtro pasa bajo de Chebyshev de primer orden.

$$|H(f)|^2 = \frac{1}{1 + \varepsilon^2 T_N^2\left(\frac{f}{f_c}\right)}, \quad \text{para } 0 \leq \varepsilon \leq 1, \quad (17)$$

donde N es el orden del filtro, ε determina el rizado máximo, f_c es la frecuencia de corte, f es la frecuencia analógica compleja ($f = j\omega$) y $T_N(x)$ es el polinomio de Chebyshev de orden N (ver apéndice B), que se define como [9]

$$T_{N+1} = 2 \cdot x \cdot T_N(x) - T_{N-1}(x) \quad \text{con } T_0(x) = 1 \quad \text{y } T_1(x) = x. \quad (18)$$

En estos filtros la frecuencia no dependen de N y el módulo de su frecuencia oscila (rizada) entre 1 y

$$\frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon^2}}. \quad (19)$$

Los filtros de Chebyshev de tipo II presentan ceros y polos, su rizado es constante en la banda de rechazo y presentan una caída monótonica en la

banda pasante, su representación gráfica se muestra en la figura 2.8 y su respuesta en frecuencia esta dada por [9]

$$|H(f)|^2 = \frac{1}{1 + \varepsilon^2 \frac{T_N^2(f_s / f_c)}{T_N^2(f_s / f)}}, \quad \text{para } 0 \leq \varepsilon \leq 1. \quad (20)$$

En un diagrama de circunferencia unidad, los polos estarían en una elipse y los ceros sobre el eje imaginario [9].

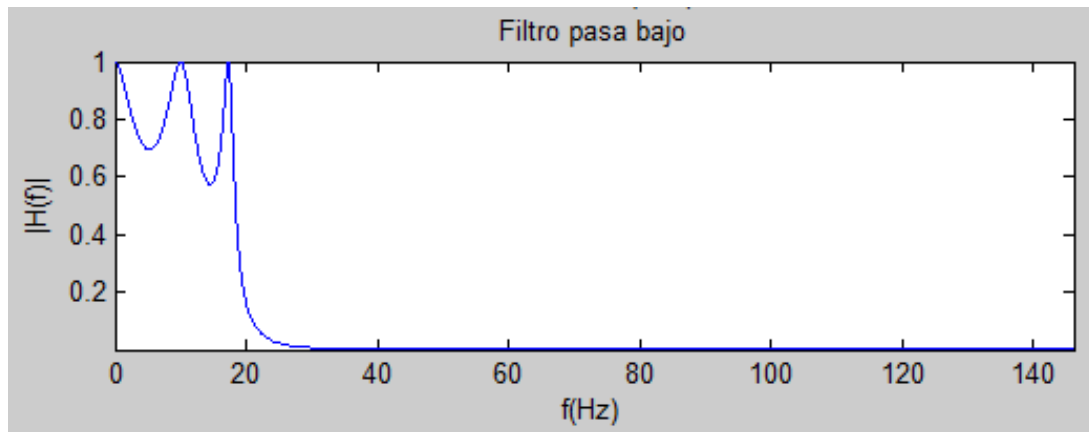


Figura 2.8. Filtro pasa bajo de Chebyshev de segundo tipo.

2.4.1.3 Filtro de Bessel

Son filtros que únicamente tienen polos. Están diseñados para tener una fase lineal en las bandas pasantes, por lo que no distorsionan las señales; por el contrario tienen una mayor zona de transición entre las bandas pasantes y no pasantes [10].

Su respuesta en frecuencia es:

$$H(s) = \frac{1}{\sum_{k=0}^N a_k \cdot s^k}. \quad (21)$$

donde N es el orden del filtro y el denominador es un polinomio de Bessel, cuyos coeficientes son [10]:

$$a_k = \frac{(2N-k)!}{2^{N-k} \cdot k! \cdot (N-k)!}, \text{ con } k=0, 1, 2, \dots, N, \quad (22)$$

o bien, en forma recursiva tenemos que

$$B_N(s) = (2N-1) \cdot B_{N-1}(s) + s^2 \cdot B_{N-2}(s), \quad (23)$$

donde $B_0(s) = 1$ y $B_1(s) = s + 1$ (ver apéndice C).

2.4.1.4 Filtro de Kalman

Este filtro es un algoritmo que fue creado para poder identificar el estado no medible de un sistema dinámico lineal. Pero también sirve para filtrar cuando el sistema esta sometido a ruido [11].

Para determinar el cálculo, supongamos primero que tenemos un caso de tiempo discreto, entonces se tiene que [11]

$$x_{k+1} = A_k x_k + B_k u_k + w_k, \quad (24)$$

$$z_k = C_k x_k + v_k, \quad (25)$$

donde w_k es ruido de valor promedio igual a cero, con Varianza Q_k y v_k es ruido de valor promedio igual a cero, con Varianza R_k [11].

Si suponemos un caso de tiempo continuo tenemos que

$$\frac{d}{dx} x(t) = A(t)x(t) + B(t)u(t) + w(t), \quad (26)$$

$$z(t) = C(t)x(t) + u(t), \quad (27)$$

donde $w(t)$ es ruido de valor promedio igual a cero y con Varianza $Q(t)$, $u(t)$ es ruido de valor promedio igual a cero y con Varianza $R(t)$ [11].

El filtro de Kalman permite identificar el estado $x(t+dt)$ a partir de las mediciones $u(t)$, $Q(t)$, $R(t)$, $z(t)$ y las identificaciones anteriores $x(t)$ [11].

2.5 Principio de mínimos cuadrados

El principio de mínimo cuadrado consiste en encontrar la mejor línea para un conjunto de puntos dado, de tal forma que la distancia vertical entre los puntos dados y la línea recta sea mínima [12].

Tabla 2.1. Datos medidos.

X (cm)	Y (cm)
1	5
3	8
4	12
5	14
6	16
9	18
10	20
12	22
15	25
20	28
22	30
24	34
26	36
29	38
30	40

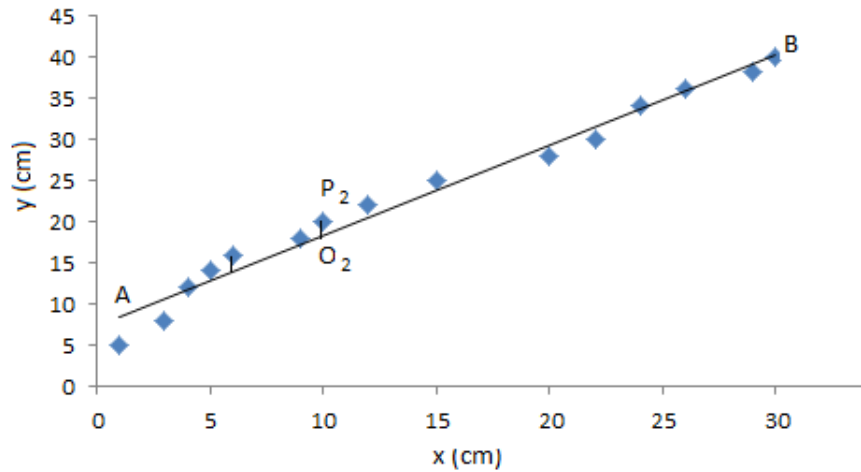


Figura 2.9. Representación gráfica que cumple con el principio de mínimos cuadrados.

Para un mejor entendimiento supongamos que tenemos un conjunto de N valores de una variable y , suponga que la medimos como una función de la variable x . El principio de mínimos cuadrados permite seleccionar la curva que más se acerque en base a las desviaciones de los puntos en dirección vertical a partir de las líneas.

Por ejemplo, supongamos que al realizar un experimento obtenemos los datos que se muestran en la tabla 1. Al graficar estos datos obtenemos la línea punteada que se muestra en la figura 2.9 [12].

Aplicando el principio de mínimos cuadrados, el cual nos dice que debemos de encontrar la mejor curva que cumpla la condición de que las distancias verticales entre la recta y cada uno de los puntos dados sea la mínima, es decir, la mejor curva será aquella que minimiza la suma de los cuadrados de las desviaciones como $\sum P_2O_2$ [12].

Matemáticamente, el principio de mínimos cuadrados está dado por

$$\sum (P_2O_2)^2 \quad (28)$$

y a partir de esto se desea obtener los parámetros, pendiente m y ordenada b , de ésta mejor línea [12].

La ecuación de la mejor línea esta dada por

$$y = mx + b. \quad (29)$$

La magnitud de la desviación P_2O_2 es el intervalo entre un valor medio y_i y el valor de y en ese punto, para el valor de x . A esta diferencia la llamamos δy_i y esta dada por [12]

$$\delta y_i = y_i - (mx_i + b), \quad (30)$$

para obtener los valores de m y b , usamos la condición

$$\sum [y_i - (mx_i + b)]^2 = \text{mínimo}, \quad (31)$$

o bien

$$\sum [y_i - (mx_i + b)]^2 = M \quad (32)$$

y la condición para que sea mínimo es [12]

$$\frac{\partial M}{\partial m} = 0 \text{ y } \frac{\partial M}{\partial b} = 0, \quad (33)$$

por lo tanto (ver apéndice D)

$$m = \frac{N \sum (x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (34)$$

y

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum (x_i y_i)}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (35)$$

Por lo anterior, tenemos los valores de las constantes de la línea que mejor se ajusta a nuestros datos, ahora es necesario definir como se correlacionan estos datos. El coeficiente de correlación o de regresión lineal (R) nos dice que tan bueno es nuestro ajuste. Este coeficiente de correlación se muestra en la ecuación 36 y su valor se encuentra entre 0 y 1, si R esta entre 0.9 y 1 tenemos una correlación buena y si R es menor a 0.3, se considera que no hay correlación, para los demás valores se considera que la correlación no es buena (ver apéndice E)

$$R = \frac{\left(\sum_{j=1}^N (x_j y_j) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \sum_{j=1}^N (x_j) \right)}{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^N (x_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N x_j \right)^2 \right)} \sqrt{\left(\sum_{j=1}^N (y_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N y_j \right)^2 \right)}} \quad (36)$$

2.6 Asignación de picos de intensidad

La espectroscopia Raman es una técnica de vibración molecular; de tal manera, si consideramos que una molécula está compuesta por n átomos, entonces esta tiene 3n grados de libertad, seis de los cuales son de traslación y rotación de la molécula misma. Esto permite que se tengan 3n-6 grados de

libertad vibracional. Los modos vibracionales son usualmente dados por nombres descriptivos como “estiramiento”, “flexionamiento”, “tijereo”, “mecimiento” y “torcimiento”. La asignación de los picos de intensidad correspondiente a modos vibracionales se describe al notar que los enlaces covalentes de las moléculas no son rígidos, son más bien parecidos a resortes que pueden ser estirados, encogidos y flexionados. A temperaturas ordinarias, estos enlaces vibran en una diversidad de maneras y las energías vibracionales de las moléculas pueden ser asignadas a niveles cuánticos de la misma manera como sus estados electrónicos.

Por ejemplo, en espectroscopia de infrarrojo, la ecuación que describe los mayores factores que influyen en la frecuencia γ ($\gamma = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz, λ es la longitud de onda emitida) de estiramiento de un enlace covalente entre dos átomos de masa m_1 y m_2 es dada por:

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (37)$$

La constante de fuerza k es proporcional a la intensidad de ligamiento del enlace covalente entre las masas m_1 y m_2 . Por ejemplo, un enlace doble C=N es dos veces mas fuerte que un solo enlace C-N. Algunas frecuencias de absorción para enlaces X-H de estiramiento son mostradas en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Frecuencias de absorción.

Frecuencias de estiramiento para absorción infrarroja				
B-H 2400 cm ⁻¹	C-H 3000 cm ⁻¹	N-H 3400 cm ⁻¹	O-H 3600 cm ⁻¹	F-H 4000 cm ⁻¹
Al-H 1750 cm ⁻¹	S-H 2570 cm ⁻¹	Cl-H 2890 cm ⁻¹	As-H 2150 cm ⁻¹	Br-H 2650 cm ⁻¹

En general no todas las líneas espectrales son fáciles de describir por lo que de manera usual se recurre a una base de datos para obtener la naturaleza de enlace de los diferentes compuestos que se encuentran en la naturaleza.

A lo largo de este capítulo, se ha descrito la teoría, fundamentos, condiciones y fórmulas necesarias que nos permitirán disminuir o eliminar el ruido de un espectro Raman que se obtendrán de un arreglo experimental. Ahora es necesario crear una interfaz con un algoritmo que haga uso de esta teoría y lleve el proceso de eliminación o disminución de ruidos y reconocimiento de picos de intensidad.

Referencias del capítulo

- [1] Libro, Eugene D. Olsen, Métodos ópticos de análisis 334.
- [2] www.espectrometria.com/espectrometra_raman.
- [3] es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_Raman.
- [4] Tesis, Adrián Eugenio Villanueva Luna, Obtención de espectros de la piel mediante espectroscopia Raman.
- [5] Libro, Tuan Vo-dinh, Biomedical photonics.
- [6] es.wikipedia.org/wiki/Filtro_pasa_bajo.
- [7] Libro, Marco Vinicio Muñoz Badilla, Jhymer Rojas Vásquez, Metrología e instrumentación: manual de laboratorio 59.
- [8] Libro, Lucio Flórez C., Señales y sistemas: una aproximación al laboratorio 60.
- [9] es.wikipedia.org/wiki/Filtro_de_Chebyshev.
- [10] es.wikipedia.org/wiki/Filtro_de_Bessel.
- [11] es.wikipedia.org/wiki/Filtro_de_Kalman.
- [12] Libro, William Mendenhall, Introducción a la probabilidad y estadística 505.

Capítulo 3

Desarrollo de la Interfaz de Aplicación

A lo largo de este trabajo de tesis se ha dado la teoría básica y necesaria que rige la técnica de espectroscopia Raman, filtraje, eliminación de ruido y reconocimiento de picos. Ahora es necesario crear una herramienta computacional y un algoritmo que nos facilite la utilización de este material.

Durante este capítulo, se dará a conocer el proceso de creación de una interfaz de aplicación y un algoritmo de procesamiento de datos que haga uso de toda la teoría anteriormente expuesta.

3.1 Creación de la interfaz

Para la creación de la interfaz de aplicación y del algoritmo de procesamiento de datos se utilizó el programa Visual C++ 6 y se siguieron los siguientes pasos [1]

1. Del programa Visual C++, se selecciono File - New - project - MFC AppWizard (exe).
2. Posteriormente seleccioné la opción MFC (siglas en ingles Microsoft Foundation Classes) - MFC Application y se le dio a la interfaz el nombre Maquina.
3. La interfaz se creó como una interfaz Dialog Basic.

4. Finalmente se desactivó ActiveX Control debido a que no era necesario la utilización de esta opción y todas las demás opciones se dejaron igual (por default).

Hasta aquí ya se ha creado la interfaz, ahora tenemos que diseñarla para después agregarle funcionalidad a los botones de eventos.

3.2 Diseño de la Interfaz de aplicación

Para diseñar la interfaz se seleccionó del panel Wolspace Resource Maquina resources-Dialog y finalmente se dio doble clic en IDD_MAQUINA_DIALOG, como se muestra en la figura 3.1 [1].

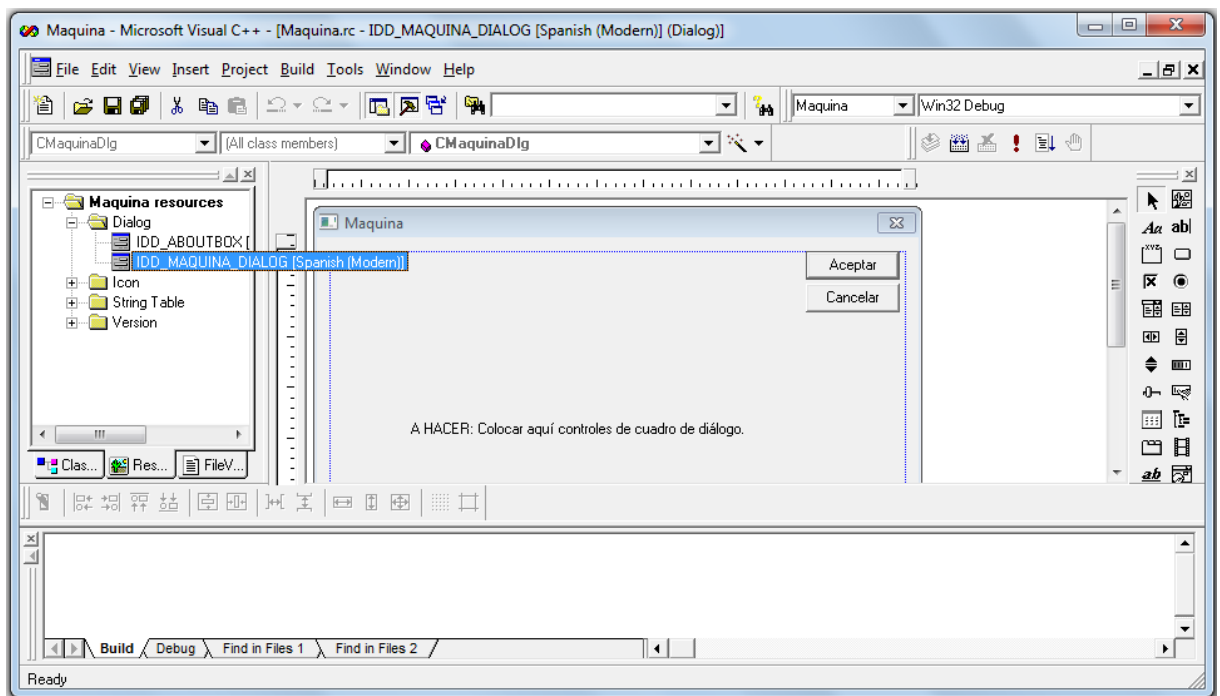


Figura 3.1 Diseño de la interfaz.

Debido a que necesitamos que nuestra interfaz tenga la capacidad de realizar un ajuste de polinomios utilizando el principio de mínimos cuadrados, un

filtrado de la señal ajustada y finalmente que reconozca picos. Se diseñó la interfaz que se muestra en la figura 3.2.

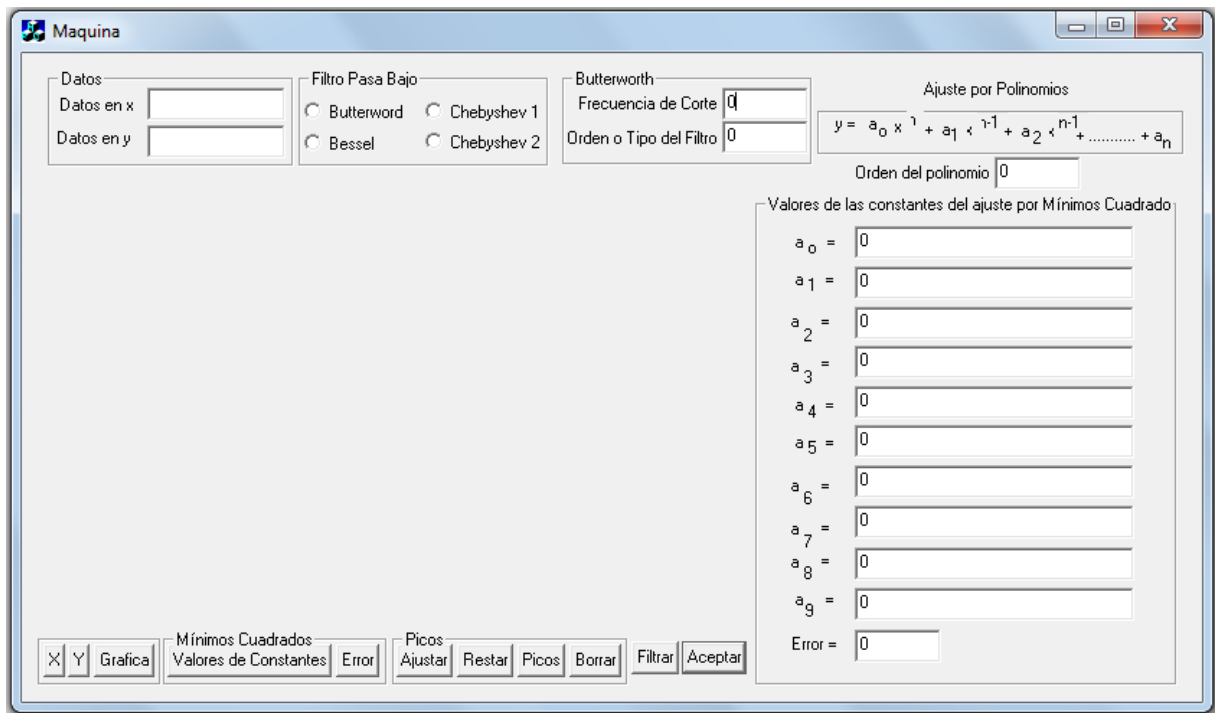


Figura 3.2. Interfaz de aplicación paso a paso.

Hasta aquí, ya se ha creado y diseñado la interfaz, ahora se deben configurar las propiedades de control de acuerdo a la tabla 2 [1].

Tabla 3.1. Configuración de las propiedades de los controles.

Objeto	Propiedades	Valor
Static Text	ID	IDC_STATIC
	Caption	Ajuste por Polinomios
Static Text	ID	IDC_STATIC
	Caption	$y = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n$
Button1	ID	ICD_CORDX
	Caption	&X
Button2	ID	IDC_CORDY
	Caption	&Y
Button3	ID	IDC_CONSTANTES
	Caption	&Valores de Constantes

Button4	ID	IDC_ERROR
	Caption	&Error
Button5	ID	IDC_AJUSTAR
	Caption	&Ajustar
Button6	ID	IDC_RESTAR
	Caption	&RESTAR
Button7	ID	IDC_PICOS
	Caption	&Picos
Button8	ID	IDC_BORRAR
	Caption	&Borrar
Button9	ID	IDC_FILTRAR
	Caption	&Filtrar
Button10	ID	IDOK
	Caption	Aceptar
Static Text	ID	IDC_STATIC
	Caption	Orden del Polinomio
Edit Box	ID	IDC_POTENCIA
Edit Box	ID	IDC_VALORA
Edit Box	ID	IDC_VALORB
Edit Box	ID	IDC_VALORC
Edit Box	ID	IDC_VALORD
Edit Box	ID	IDC_VALORE
Edit Box	ID	IDC_VALORF
Edit Box	ID	IDC_VALORG
Edit Box	ID	IDC_VALORH
Edit Box	ID	IDC_VALORI
Edit Box	ID	IDC_VALORJ
Edit Box	ID	IDC_VALORERROR
Static Text	ID	IDC_STATIC
	Caption	Frecuencia de Corte
Edit Box	ID	IDC_FRECORTE
Static Text	ID	IDC_STATIC
	Caption	Orden o Tipo del Filtro
Edit Box	ID	IDC_ORDEN
Radio Button	ID	IDC_RBUTTER
	Caption	Filtro Butterworth
	Group	Marcada
Radio Button	ID	IDC_RCHEBY
	Caption	Filtro Chebyshev tipo 1
Radio Button	ID	IDC_RCHEBYSHEV

	Caption	Filtro Chebyshev tipo 2
--	---------	-------------------------

Ahora que ya se ha creado y diseñado la interfaz de aplicación, debemos de dar funcionalidad a los botones de eventos creando un algoritmo de procesamiento de datos, pero antes debemos declarar las variables de los controladores.

3.3 Agregar variables a los controladores de eventos

Para declarar las variables y asociarlas con los controles de la ventana se siguieron los siguientes pasos [1]

1. Del Class Wizard, se seleccionó la ficha Member Variables, después IDC_DATOSX–Add Variable como se muestra en la figura 3.3.

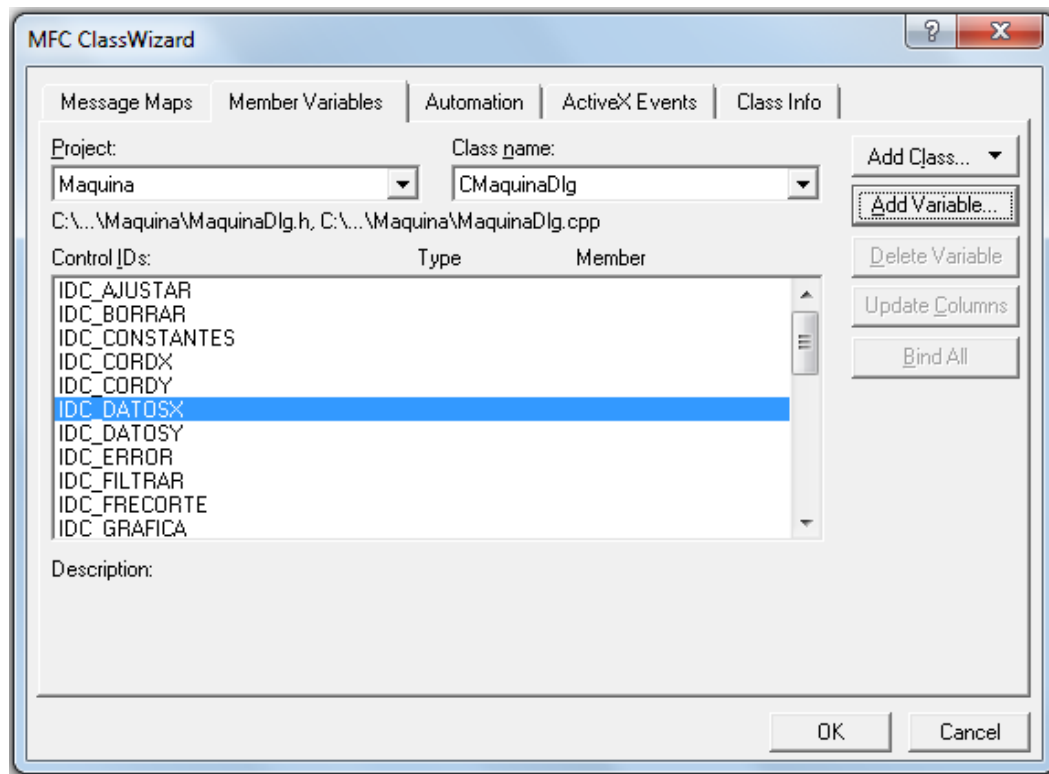


Figura 3.3. Agregar variables.

2. Finalmente se declararon las variables como se muestra en la figura 3.4 y se presionó OK para terminar.

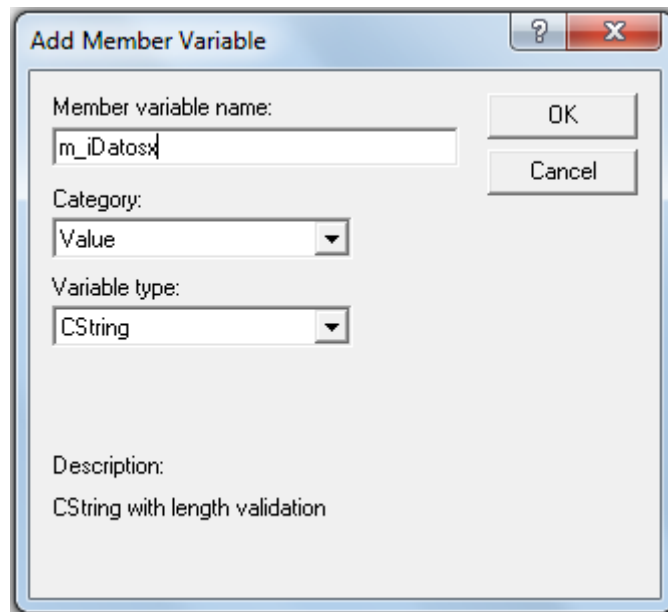


Figura 3.4. Declaración de Variables.

3. Se repite el proceso para los controles, IDC_VALORA (m_iValora), IDC_VALORB (m_iValorb), IDC_VALORC (m_iValorc), IDC_VALORD (m_iValord), IDC_VALORE (m_iValore), IDC_VALORF (m_iValorf), IDC_VALORG (m_iValorg), IDC_VALORH (m_iValorh), IDC_VALORI (m_iValori), IDC_VALORJ (m_iValorj), IDC_VALORERROR (m_iValorerror), IDC_FRECORTE (m_iFrecorte), IDC_POTENCIA (m_iPotencia), etc.

Hasta aquí ya se creó, se diseñó y se declararon las variables de la interfaz. En esta interfaz, se puede notar el procedimiento paso a paso de su funcionalidad, pero una interfaz de aplicación deberá de mostrar lo menos posible de información para no distraer su objetivo, por lo que, para efecto de aplicación, se creó la interfaz que se muestra en la figura 3.5, la cual tiene la misma funcionalidad que la interfaz que se muestra en la figura 3.2 pero en esta interfaz se muestra el proceso directo.

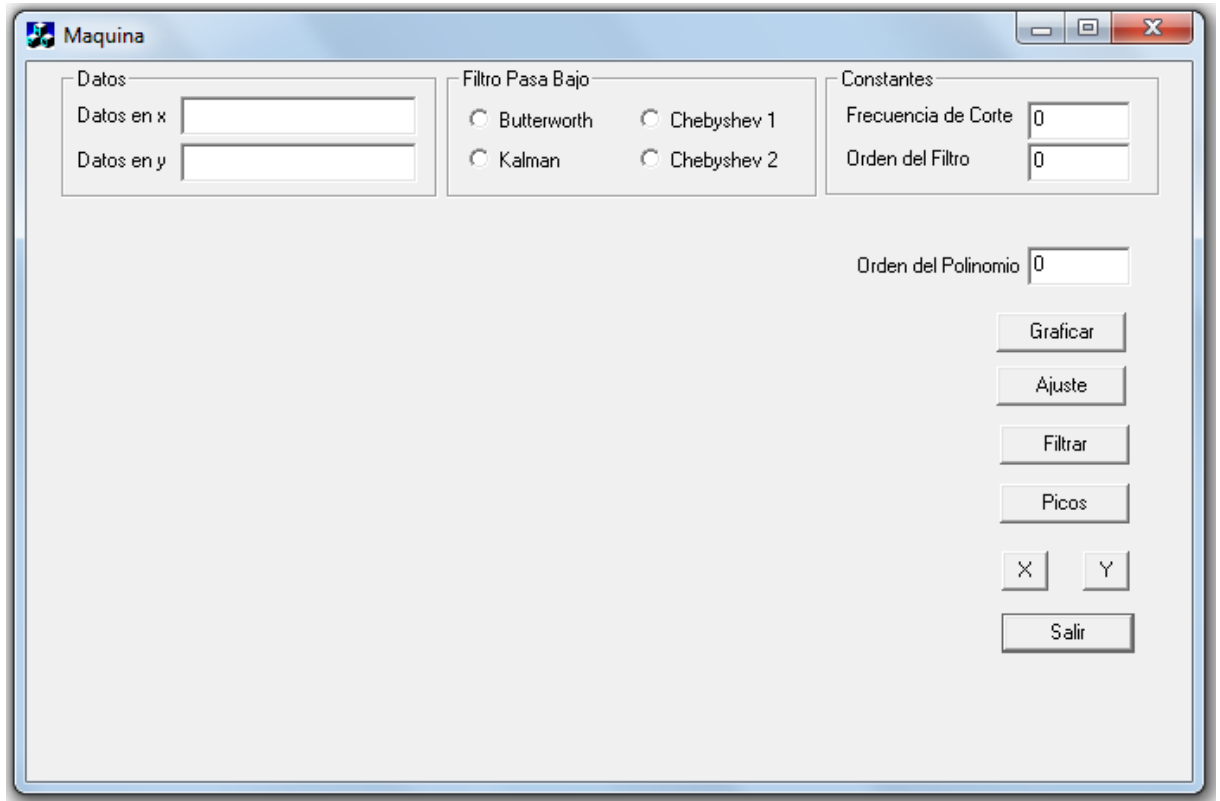


Figura 3.5. Interfaz de aplicación.

Ya que tenemos la interfaz de aplicación podemos proceder a introducir el algoritmo de procesamiento de datos el cual tendrá la capacidad de eliminar o atenuar el ruido por fluorescencia, el ruido por disparo y reconocer picos de intensidad.

3.4 Agregar código a la interfaz

Para darle una aplicación a los botones X e Y se Abrió el Class Wizard y se le agregó una función de evento al Botón IDC_CORDX dándole el nombre de OnCordx y posteriormente se editó esta función introduciendo el código que se muestra a continuación [1,2]:

```
void CMaquinDlg::OnCordx()
```

```

{
    CClientDC dlgDC(this); // Prepara la interfaz para crear un dibujo
    int i;
    for (i = 2; i < 300; i++)
    {
        dlgDC.SetPixel (i, 390, RGB(0,0,0)); // Muestra el eje x
    }
}

```

Se hizo lo mismo para el botón de eventos Y donde se le dio el nombre de OnCordy a la función de evento al botón IDC_CORDY y se introdujo el siguiente código

```

void CMaquinDlg::OnCordy()
{
    CClientDC dlgDC(this);
    int i;
    for (i = 0; i < 300; i++)
    {
        dlgDC.SetPixel (i = 2, 391 - i, RGB(0,0,0)); // Muestra el eje x
    }
}

```

El diagrama de flujo de la figura 3.6, muestra el orden y el proceso que se siguió para darle funcionalidad a los botones restantes.



Figura 3.6. Diagrama de la aplicación de la interfaz.

Para el botón Graficar, se le dio una función de eventos y se introdujo el algoritmo que se muestra en el apéndice E1. Este algoritmo consiste en los siguientes pasos [1,2]:

- Primero, es necesario hacer una llamada a los datos a graficar, los cuales deberán de estar en un archivo .dat y además deberán de estar guardados en la misma carpeta donde se encuentra la interfaz.
- Una vez que se hace la llamada de los datos, se realiza una normalización de estos datos, esto se hace con el propósito de asegurar que todo el proceso se encuentre dentro de un rango.
- Posteriormente, se procede a graficar los datos normalizados previamente.
- Finalmente, se guardan los datos normalizados en un archivo .dat, en la misma carpeta donde se encuentra la interfaz.

Para el botón Ajustar, se le dio una función de evento y se le introdujo el algoritmo que le permite realizar un ajuste por polinomios utilizando el principio de mínimos cuadrados de los datos normalizados, este algoritmo se muestra en el apéndice E2 y consiste en los siguientes pasos [2,3]:

- Primero, es necesario hacer una llamada a los datos a graficar, los cuales deberán de estar en un archivo .dat.
- Después, el operador deberá de introducir el orden del polinomio que se utilizará para ajustar.
- Luego, utiliza el orden del polinomio introducido y realiza el ajuste por polinomios, para el cual se emplea el principio de mínimos cuadrados.
- Posteriormente, realiza la resta de la función original normalizada y el ajuste por polinomios.
- Después, grafica la función que resulta al realizar la resta de los datos originales normalizados y el ajuste de polinomios.

- Finalmente, guarda los datos en un archivo .dat de esta diferencia (señal original normalizada y ajuste por polinomios) para que el operador pueda utilizarlo posteriormente.

Para el botón Filtrar, se le dio una función de eventos y se le introdujo el Algoritmo que tiene la capacidad de realizar un filtrado de la señal restada. En este proceso se tiene la opción de utilizar uno de los cuatros tipos de filtro pasa bajo que aquí se muestra. Este algoritmo se muestra en el apéndice E3 y consiste en los siguientes pasos [2]:

- Primero es necesario hacer una llamada a los datos a filtrar (estos datos son los guardados por el botón Ajustar) los cuales deberán de estar en un archivo .dat.
- Después, el operador tiene la opción de seleccionar uno de los cuatros diferentes tipos de filtros pasa bajo que se muestran en la interfaz y además puede introducir la longitud de onda de corte y el orden del filtro.
- Luego, realiza el filtrado de los datos.
- Posteriormente, muestra sobre la interfaz la gráfica de los datos ya filtrados.
- Finalmente, guarda los datos filtrados en un archivo tipo .dat.

Para el botón Picos, se le dio una función de eventos y se le introdujo el algoritmo que tiene la capacidad de detectar los puntos máximos y presentar sobre la interfaz la gráfica de estos picos. Este algoritmo se muestra en el apéndice E4 y consiste en los siguientes pasos [2]:

- Primero, es necesario hacer una llamada a los datos (estos datos son los guardados por el botón Filtrar) los cuales deberán de estar en un archivo .dat.

- Después, busca y selecciona los puntos máximos de los datos filtrados (picos).
- Luego, a estos puntos máximos se le asigna un pico de intensidad.
- Finalmente, guarda estos datos en un archivo .dat.

Una vez explicada la teoría, creado la interfaz y el algoritmo de procesamiento de datos, es necesario realizar experimentos para tomar espectros Raman con la finalidad de analizarlos y comprobar que la interfaz de aplicación y el algoritmo de procesamiento de datos funcionan adecuadamente.

Referencias del capítulo

- [1] Libro, Davis Chapman, Aprendiendo Visual C++ 6 en 21 Días, Autor, PEARSON, PRENTICE HALL.
- [2] Libro, C/C++ Como Programar, DEITEL, PEARSON Prentice Hall, Cuarta edición.
- [3] Tesis de doctorado, **Brasilia Cabrera Pérez**, Automatización de la prueba de Ronchi mediante un dispositivo opto electromecánico para la determinación del frente de onda.

Capítulo 4

Obtención de espectros Raman de muestras químicas y biológicas

Antes de verificar la aplicación de la interfaz y el algoritmo de procesamiento de datos es necesario explicar el desarrollo experimental que se siguió en este trabajo de tesis. En el cual se tomaron espectros Raman de muestras químicas y biológicas para analizarlas. En este capítulo se mostrará el desarrollo experimental que se utilizó para tomar espectros Raman de muestras biológicas y químicas y se tomarán dichas muestras.

4.1 Equipo a Utilizar

Para tomar los espectros Raman se utilizó el equipo que se muestra en la figura 4.1 [1].



Figura 4.1. Equipo utilizado para tomar los espectros Raman.

El cual consiste en un diodo láser de excitación de 785nm como el que se muestra en la figura 4.2 y tiene las siguientes especificaciones [1].

- Ruido: <math><0.5\% \text{ RMS}</math>.
- Temperatura: -10°C to 40°C .
- Estabilidad: <math><3\%</math> de pico a pico en 8 horas.
- Humedad: 5-95% sin condensador.
- Consumo de energía: 3.0 A @ 5 VDC.
- Potencia de salida (CW): $>500\text{mW}$.
- Longitud de onda: $785 \pm 0.3\text{nm}$.
- Ancho de banda espectral: 0.2nm (tipico).



Figura 4.2. Diodo láser de alta potencia CleanLaze®.

Un espectrógrafo Raman (QE65000 Configured for Raman) como el que se muestra en la figura 4.3 y que tiene las siguientes especificaciones [1]:

- Rango de la longitud de onda: 780-1000nm.
- Resolución óptica: $\sim 0.14\text{-}7.7\text{nm FWHM}$ ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$).
- Relación señal a ruido: 1000:1 (en el total de la señal).
- El ruido oscuro: 3 cuentas de RMS.
- Rango dinámico: 7.5×10^9 (del sistema), 25000:1 para una adquisición única.

- Tiempo de integración: 8 ms a 15 minutos.
- La luz parásita: <0,08% a 600 nm, el 0,4% a 435nm.
- Corrección de linealidad:> 99,8%.



Figura 4.3. Espectrógrafo Raman (QE65000 Configured for Raman).

Además, una fibra óptica para conectar el diodo láser con el espectrógrafo, una computadora (para llevar a cabo el monitoreo de los espectros) y una punta de prueba (Raman probe RIP-RPB, con una distancia focal de 7.7mm y un rango espectral de 300-3900 cm^{-1}), como la que se muestra en la figura 4.4 [1].



Figura 4.4. Punta de prueba.

El arreglo experimental que se utilizo para la obtención de espectros Raman se muestra en la figura 4.5.

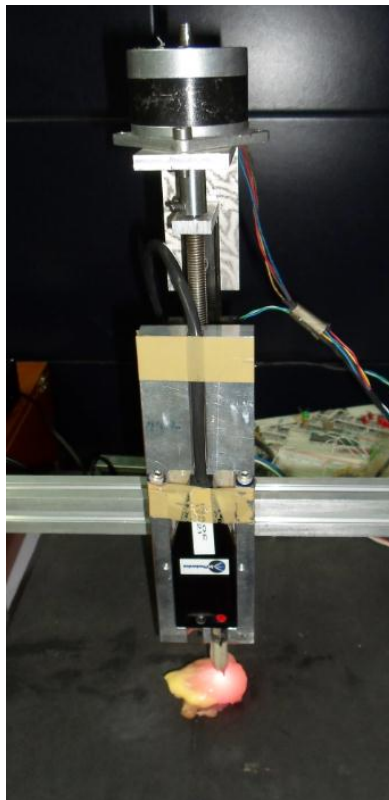


Figura 4.5. Arreglo experimental.

En la cual, se observa el haz emergente de la punta de prueba que tiene una configuración interna como la que se muestra en la figura 4.6 [1].

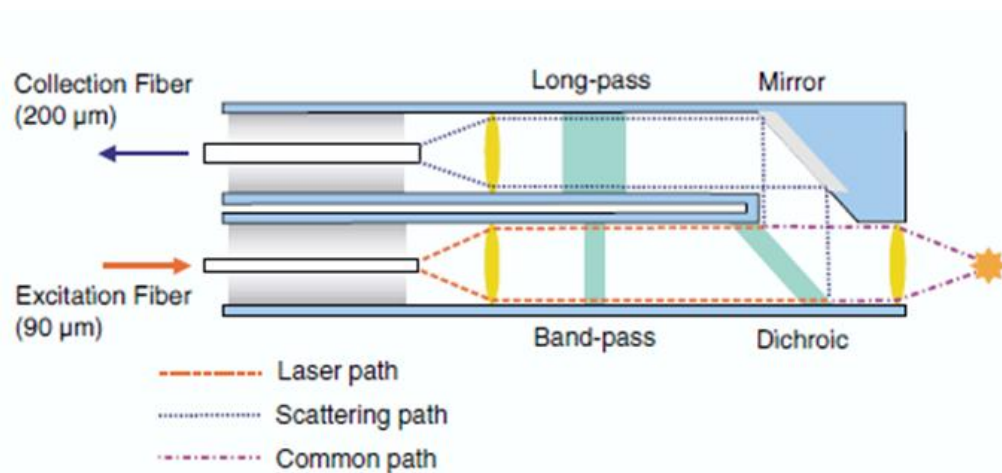


Figura 4.6. Configuración interna de la punta de prueba.

Una vez que entra el haz láser a la punta de la fibra de excitación (con un diámetro de $90\mu\text{m}$) es enfocada a la muestra (a una distancia focal aproximada de 7 mm), posteriormente la luz reflejada de la muestra entra a la fibra de colector (con un diámetro de $200\ \mu\text{m}$), en donde la luz reflejada es separada por un espejo dicroico y por un espejo pasa largo, después es enviada mediante la fibra de colector al espectrógrafo (Ver figura 4.7) [1], posteriormente, (1) pasa por una rendija de entrada fija, (2) luego, por un filtro pasa alta de absorción, (3) después, este haz es reflejado por un espejo colimador (4) hacia una rejilla (5), posteriormente es reflejado por un espejo de enfoque (6) sobre un detector con sistema de enfriado (7) y pasa a través de un filtro pasa altas (8), para finalmente enviar la información a una PC [1].

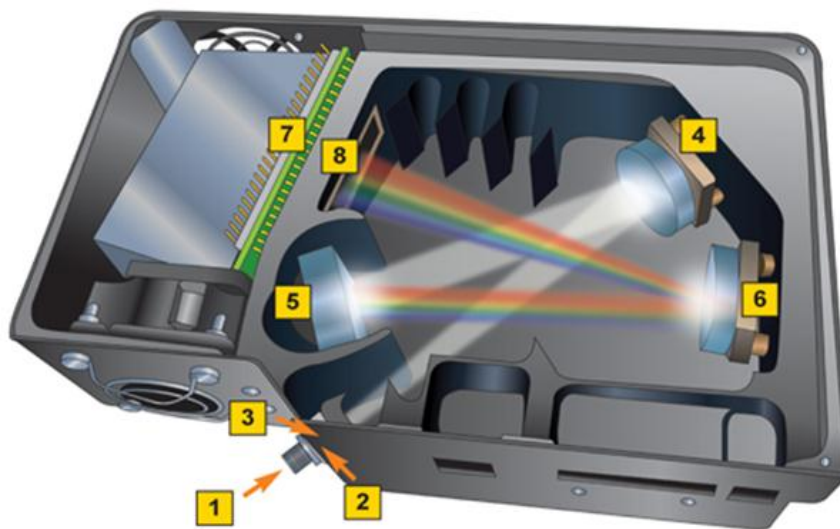


Figura 4.7. Configuración interna del espectrógrafo (QE65000 Configured for Raman).

Los espectros Raman que se tomaron en este trabajo, son los espectros de muestras químicas y biológicas, los cuales se mostraran en la siguiente sección.

4.2 Toma de muestras químicas

Para iniciar con el análisis experimental, se tomaron espectros Raman de muestras químicas, empezando con el medicamento Ranisen® (sólida) de 150mg y los resultados se muestra en la figura 4.8. En esta figura se puede observar la presencia del ruido por fluorescencia pero casi no presenta ruido de disparo.

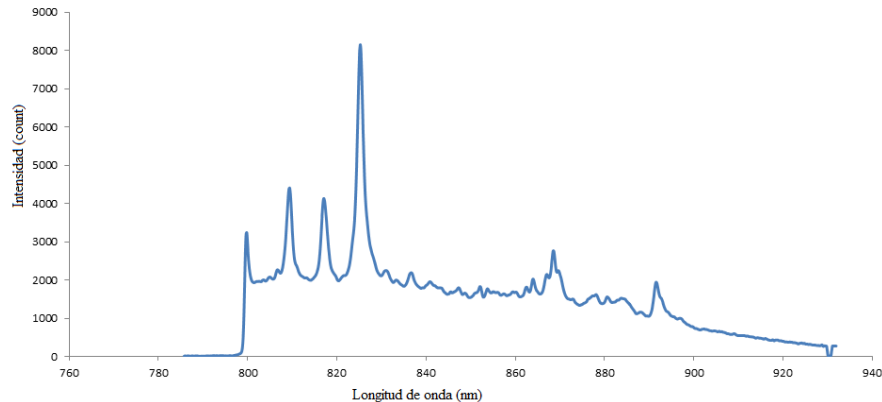


Figura 4.8. Espectro de Ranisen® sólida.

De acuerdo a la literatura, el pico que se observa en nuestros espectros a 800nm aproximadamente, es debido a la fibra óptica y no a la muestra, por lo tanto, a lo largo de este trabajo de tesis procederemos a eliminar este pico de todos nuestros espectros. En la figura 4.9, se muestra el espectro de la Ranisen sin el pico de la fibra óptica.

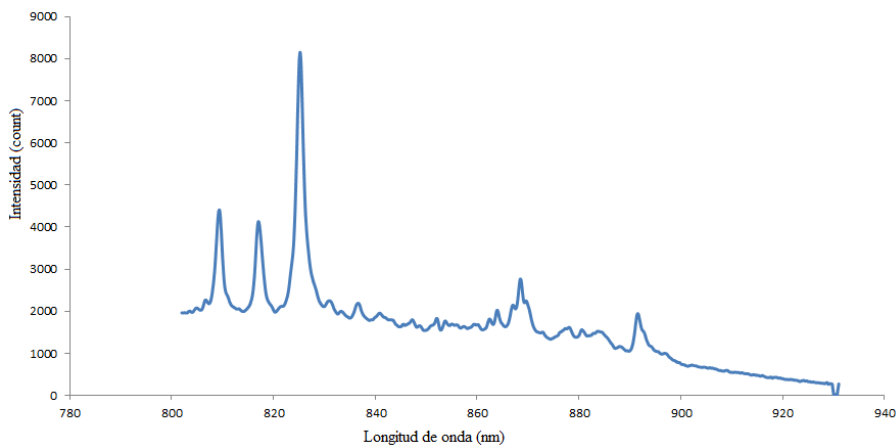


Figura 4.9. Espectro de Ranisen® sólido.

Se tomó el espectro del agua limpia y el resultados se muestran en la figura 4.10. En dicha figura también se puede observar la presencia del Ruido por Fluorescencia pero se observa muy poco ruido por disparo.

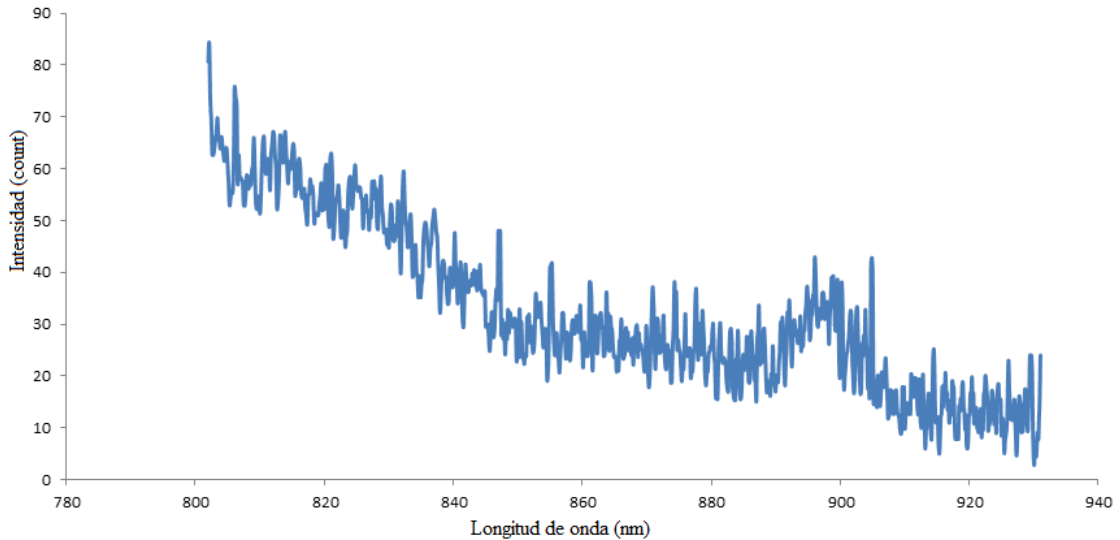


Figura 4.10. Espectro de agua limpia.

Después, se tomaron espectros del medicamento Ranisen® a diferentes diluciones con agua. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.11.

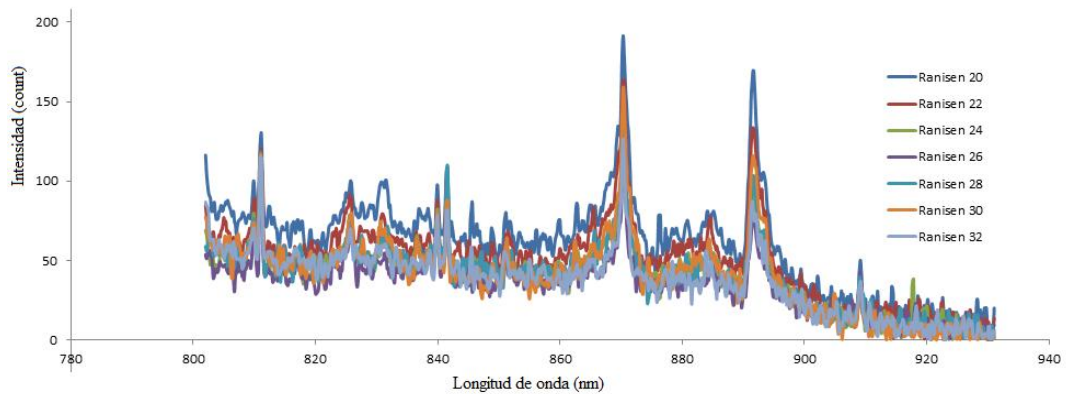


Figura 4.11. Espectro de Ranisen® a diferentes diluciones con agua.

En la cual se logra apreciar que los espectros presentan tanto ruido por fluorescencia como ruido por disparo, además se puede observar que los espectros no presentan mucha variación entre ellos.

Posteriormente, se tomó el espectro de la gasolina blanca y el aguarrás sintético. Esto fue con el propósito de observar su comportamiento respecto a la fluorescencia. En la figura 4.12, se muestra el espectro de la gasolina blanca y en la figura 4.13 se muestra el espectro del aguarrás sintético, en las cuales se puede notar la presencia tanto del ruido por fluorescencia como el ruido por disparo.

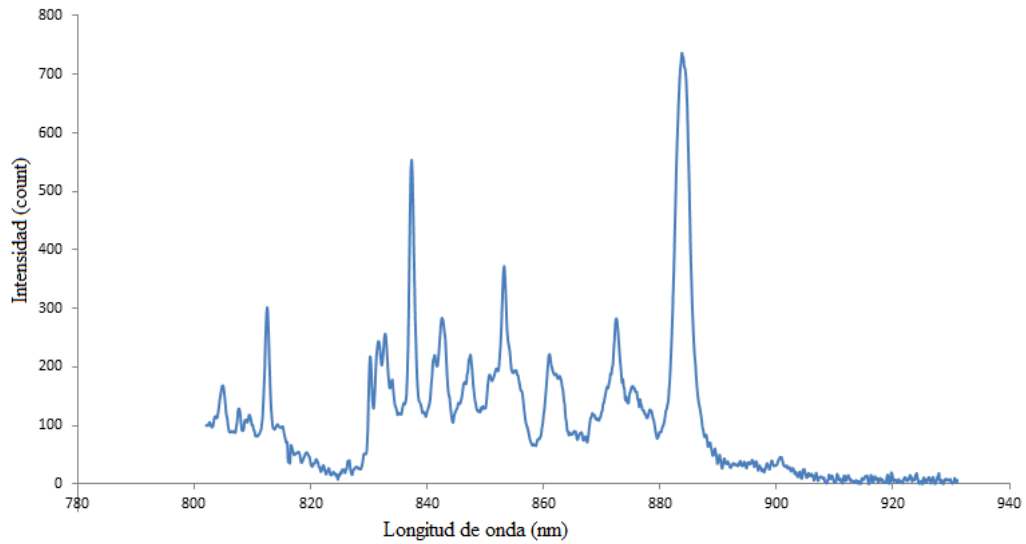


Figura 4.12. Espectro de la gasolina blanca.

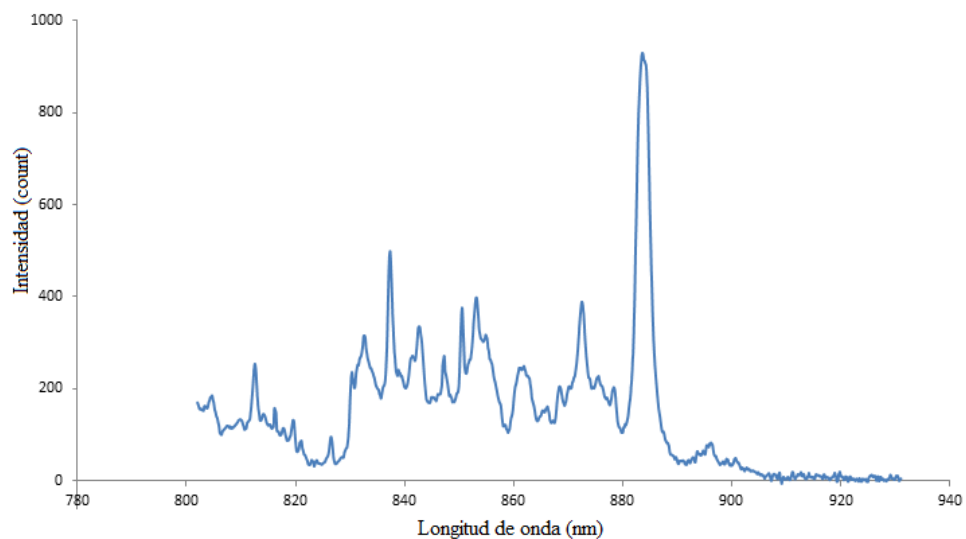


Figura 4.13. Espectro del aguarrás sintético.

Posteriormente, se tomaron espectro de la Ranisen® y se fue diluyendo con gasolina blanca a diferentes concentraciones, esto fue con la finalidad de observar su comportamiento en presencia de la fluorescencia (según la literatura, la gasolina blanca presenta una mayor fluorescencia en comparación al agua). Los espectros obtenidos se muestran en la figura 4.14.

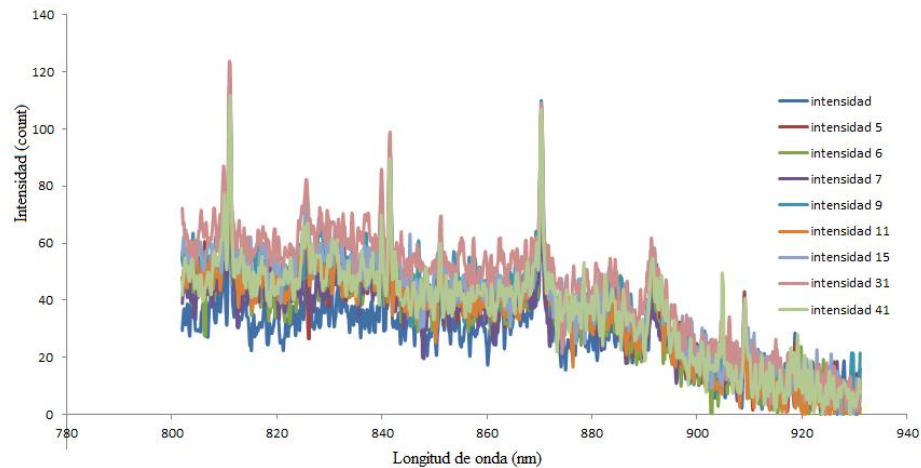


Figura 4.14. Espectro de Ranisen® a diferentes diluciones con gasolina blanca.

En esta figura se puede ver que el espectro de la Ranisen® diluida a diferentes concentraciones de gasolina blanca, varía muy poco, es decir, solo varía conforme varía la intensidad de excitación, pero los picos no presentan muchos cambios. Posteriormente, se tomó el espectro del medicamento Ampicilina sólido, el cual se muestra en la figura 4.15.

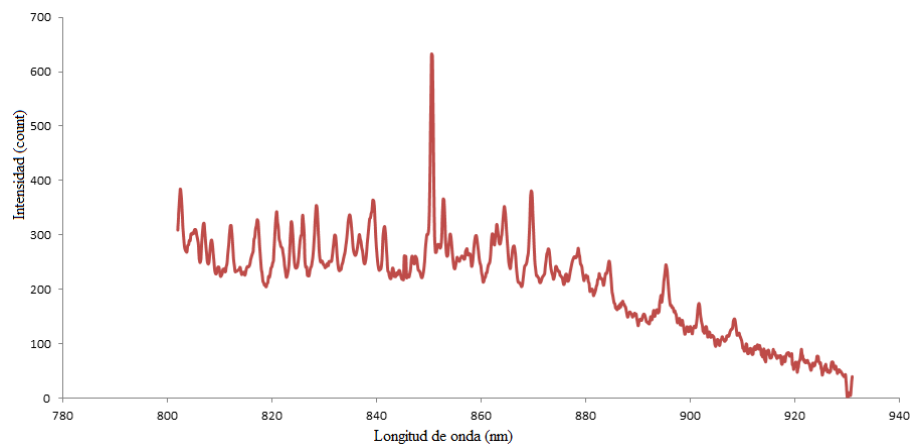


Figura 4.15. Espectro de la Ampicilina sólido.

Luego, se tomaron espectros de la Ampicilina a diferentes diluciones con agua y estos espectros se muestran en la figura 4.16.

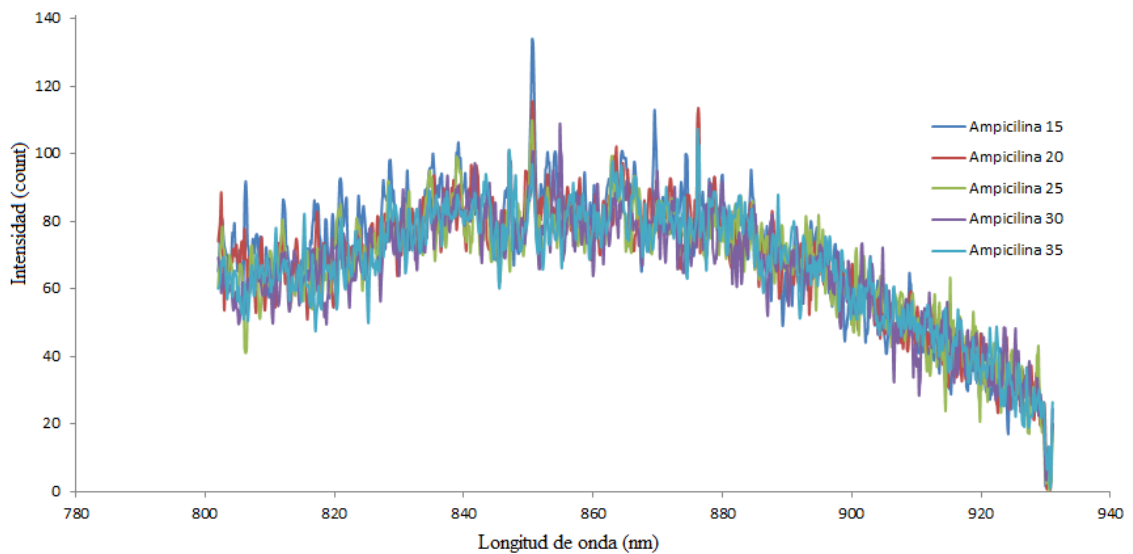


Figura 4.16. Espectro de diferentes diluciones con agua de la Ampicilina.

Después, se tomó el espectro del medicamento Aspirina, este espectro se muestra en la figura 4.17.

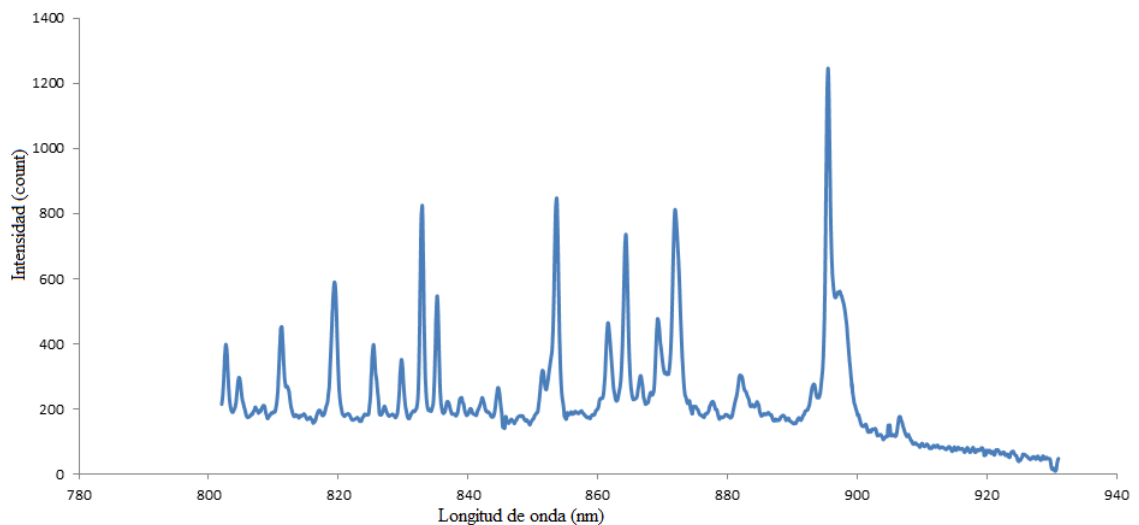


Figura 4.17. Espectro de la Aspirina Sólida.

Luego se tomaron espectros a diferentes diluciones con agua de la Aspirina y los espectros obtenidos se muestran en la figura 4.18.

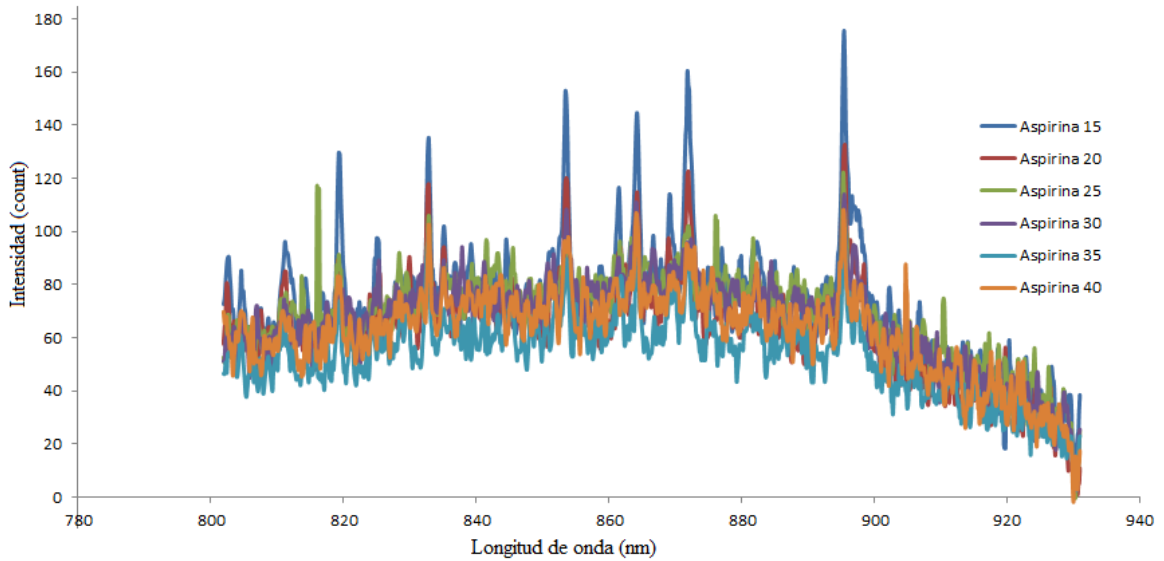


Figura 4.18. Espectro de diferentes diluciones con agua de la Aspirina.

Para finalizar el análisis de muestras químicas se tomó un espectro del medicamento Hidroxocobalamina líquida (solución inyectable de 100mcg/2ml) y posteriormente se tomaron espectros a diferentes diluciones con agua de este medicamento, los espectros obtenidos se muestran en la figura 4.19.

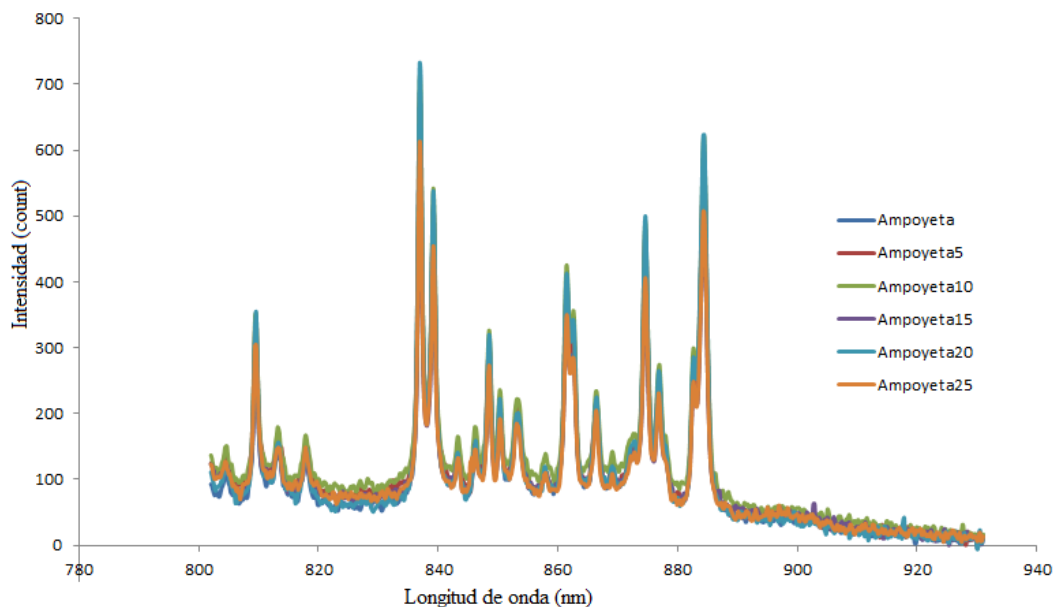


Figura 4.19. Espectros de diferentes diluciones de la solución inyectable Hidroxocobalamina.

En los espectros obtenidos de las muestras químicas se puede notar que si la muestra es sólida presenta poco ruido de disparo, pero conforme la muestra se va diluyendo con agua (o algún otro líquido) el ruido por disparo aumenta considerablemente. Ahora, es necesario tomar muestras biológicas para ver su comportamiento.

4.3 Toma de muestras biológicas

Después de analizar las muestras químicas, se procedió con el análisis de muestras biológicas. Para esta parte se consideró analizar diferentes tejidos de pollo, debido a la facilidad de obtener este material.

Iniciaremos con el análisis de la parte exterior del cuero de pollo (ver figura 4.20a). El espectro obtenido se muestra en la figura 4.20b.

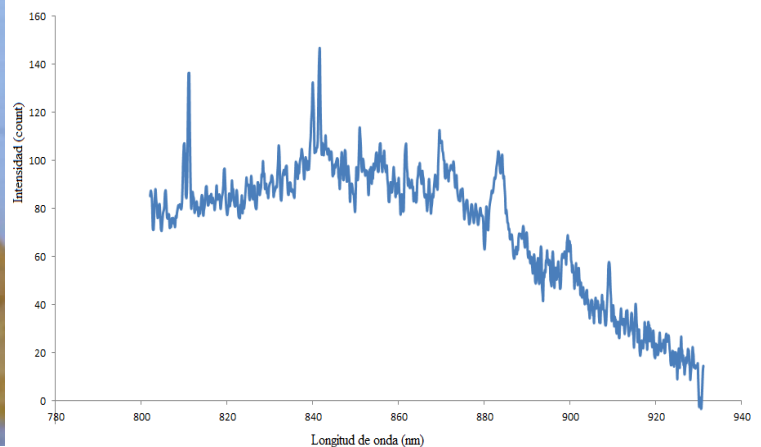


Figura 4.20a. Parte exterior del cuero de pollo.

Figura 4.20b. Espectro de la parte exterior del cuero de pollo.

Luego, se tomó un espectro de la parte interna del cuero de pollo (ver figura 4.21a) y el espectro obtenido se muestra en la figura 4.21b.



Figura 4.21a. Parte interna del cuero del pollo.

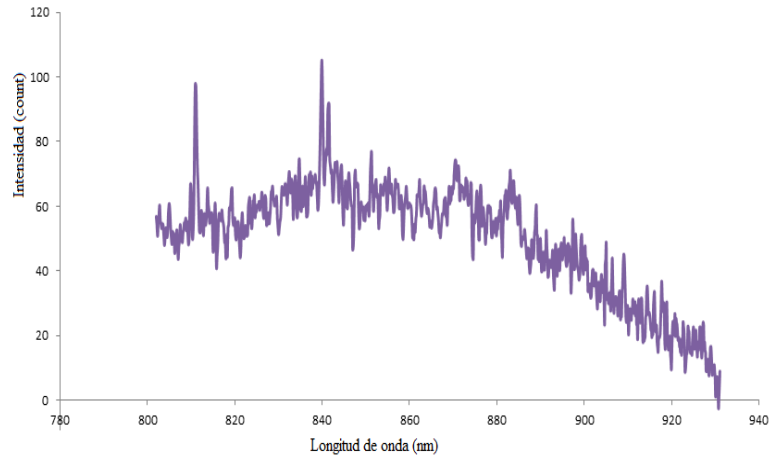


Figura 4.21b. Espectro de la parte interirna del cuero de pollo.

Posteriormente, se tomó un espectro de la parte externa de la pechuga de pollo (ver figura 4.22a) y el espectro obtenido se muestra en la figura 4.22b.

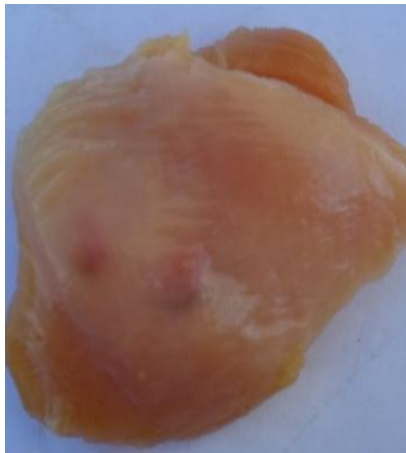


Figura 4.22a. Parte externa de la pechuga de pollo.

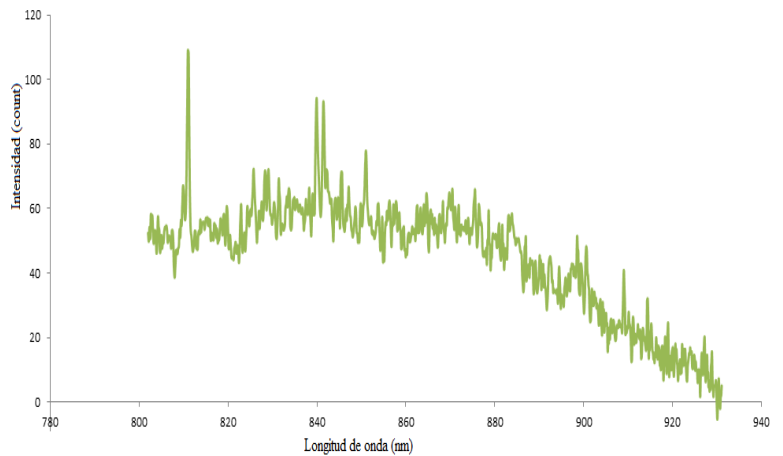


Figura 4.22b. Espectro de la parte externa de la pechuga de pollo.

De igual manera, se tomó el espectro de la parte interna de la pechuga de pollo (ver figura 4.23a) y el espectro obtenido se muestran en la figura 4.23b.

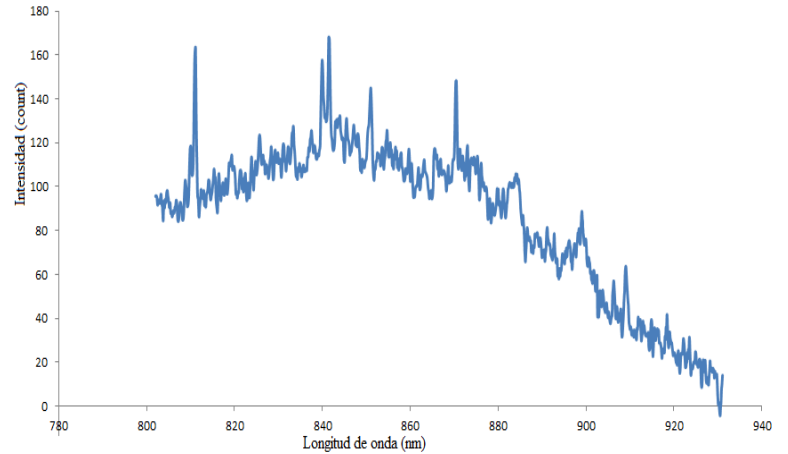


Figura 4.23a. Parte interna de la pechuga de pollo.

Figura 4.23b. Espectro de la parte interna de la pechuga del pollo.

También, se tomó el espectro de la grasa del pollo, esta grasa presentaba un tipo de recubrimiento con una tela transparente muy delgada (ver figura 4.24a). El espectro obtenido se muestra en la figura 4.24b.

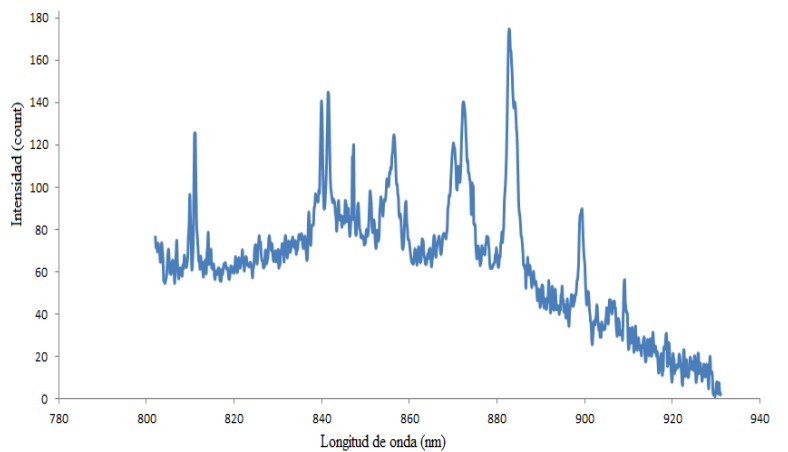


Figura 4.24a. Grasa de pollo con recubrimiento.

Figura 4.24b. Espectro de la grasa con recubrimiento.

Posteriormente, se tomó el espectro de la grasa de pollo sin recubrimiento (ver figura 4.25a), el espectro sin recubrimiento se muestra en la figura 4.25b.

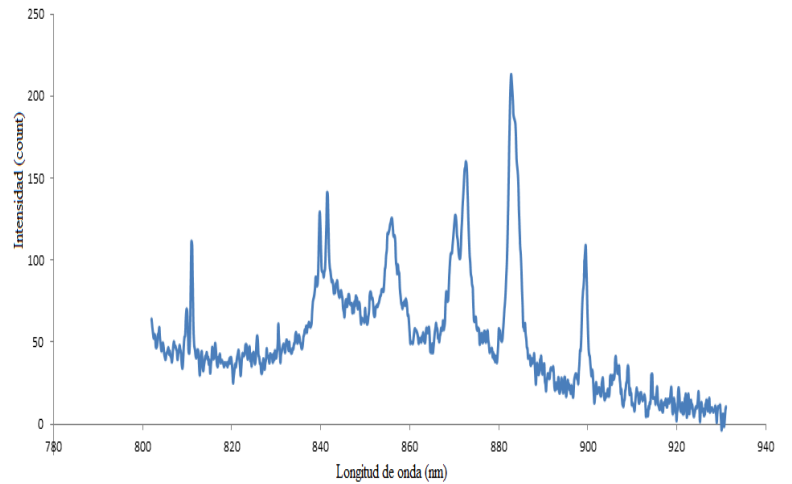


Figura 4.25a. Grasa de pollo sin recubrimiento. Figura 4.25b. Espectro de la grasa de pollo sin recubrimiento.

Luego, se tomó un espectro de la parte exterior del hígado de pollo (ver figura 4.26a) y el espectro obtenido se muestra en la figura 4.26b.

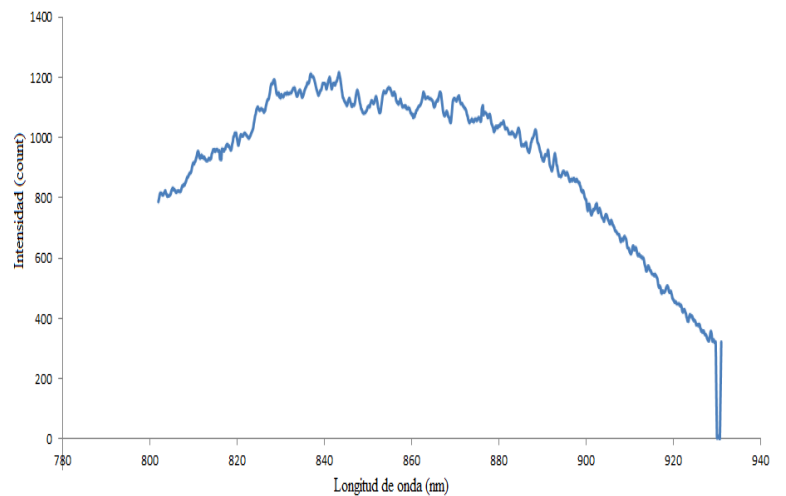


Figura 4.26a. Parte exterior del hígado de pollo. Figura 4.26b. Espectro de la parte exterior del Hígado de pollo.

También, se tomó un espectro de la parte interna del hígado de pollo (ver figura 4.27a) y el espectro obtenido se muestra en la figura 4.27b.

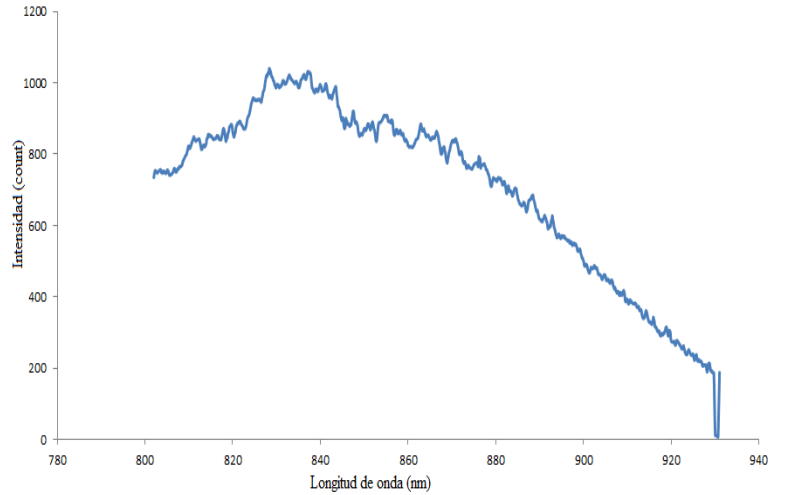


Figura 4.27a. Parte interna del hígado de pollo.

Figura 4.27b. Espectro de la parte interirna del hígado.

Después, se tomó el espectro de la parte exterior de la molleja de pollo (ver figura 4.28a) y el espectro resultante se muestra en la figura 4.28b.

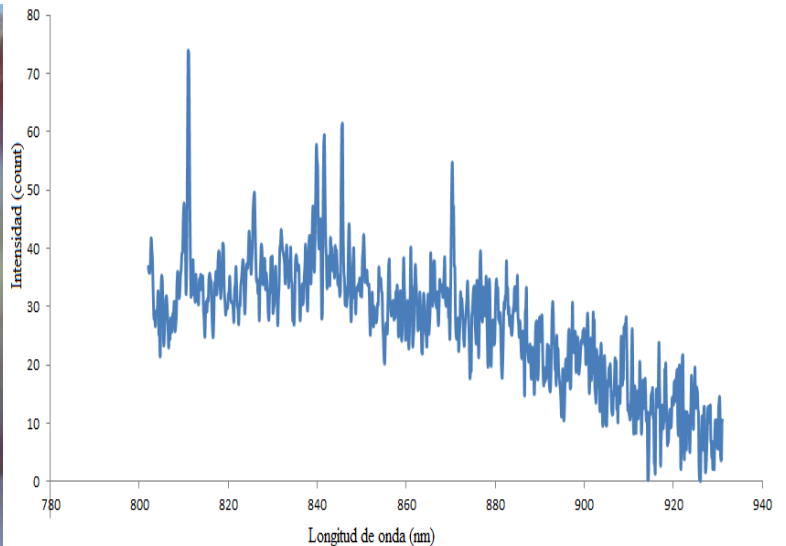
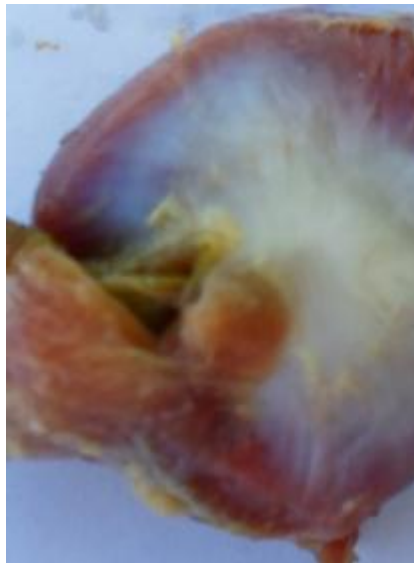


Figura 4.28a. Parte exterior de la molleja de pollo.

Figura 4.28b. Espectro de la parte exterior de la molleja de pollo.

Luego, se tomó el espectro de la parte interna de la molleja de pollo (ver figura 4.29a) y los resultados se muestran en la figura 4.29b.



Figura 4.29a. Parte interna de la molleja de pollo.

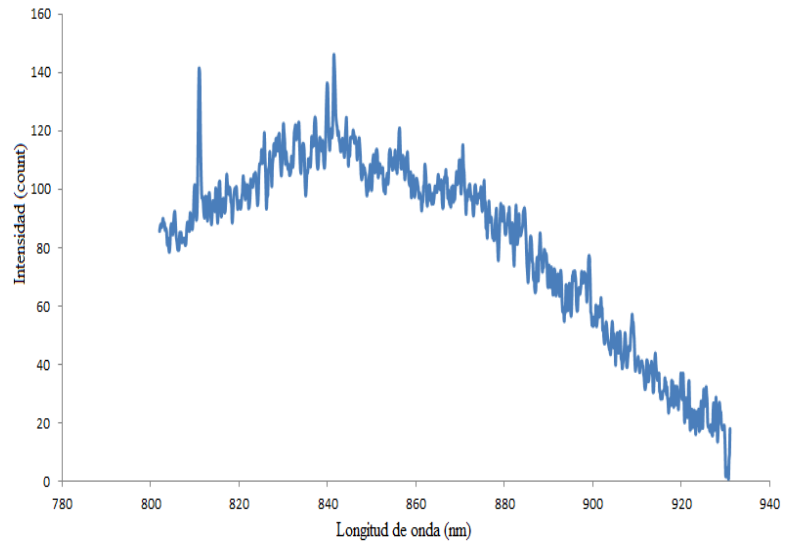


Figura 4.29b. Espectro de la parte interna de la molleja de pollo.

Posteriormente, se tomó el espectro de la parte interna del hueso blando del pollo (ver figura 4.30a) y el espectro obtenido se muestra en la figura 4.30b.



Figura 4.30a. Parte interna del hueso blando de pollo.

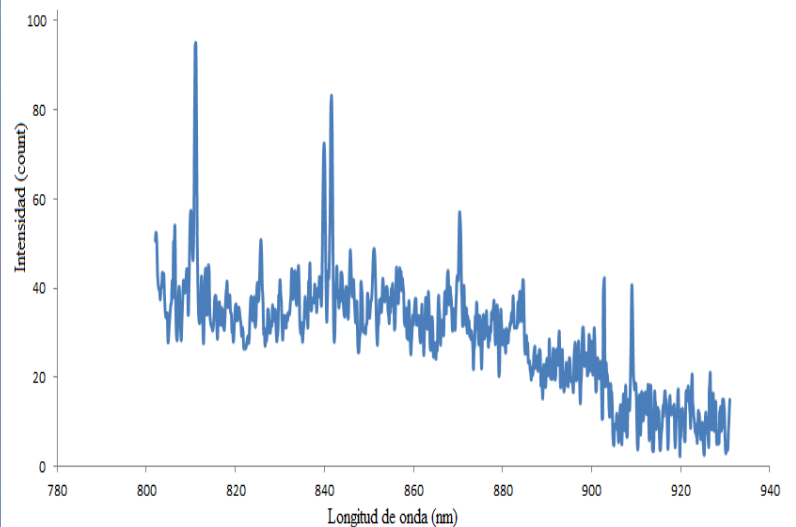


Figura 4.30b. Espectro de la parte interna del hueso blando de pollo.

Luego, se tomó el espectro de la parte externa del hueso blando del pollo (ver figura 4.31a) y el espectro obtenido se muestra en la figura 4.31b.

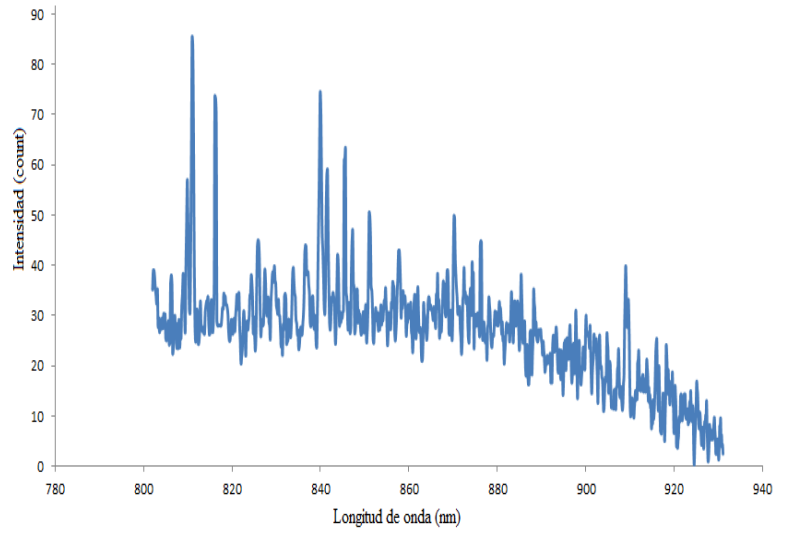


Figura 4.31a. Parte externa del hueso blando del pollo. Figura 4.31b. Espectro de la parte externa del hueso blando del pollo.

Después, se tomó el espectro de la parte externa del hueso duro de pollo (ver figura 4.32a) y el espectro obtenido se muestra en la figura 4.32b.

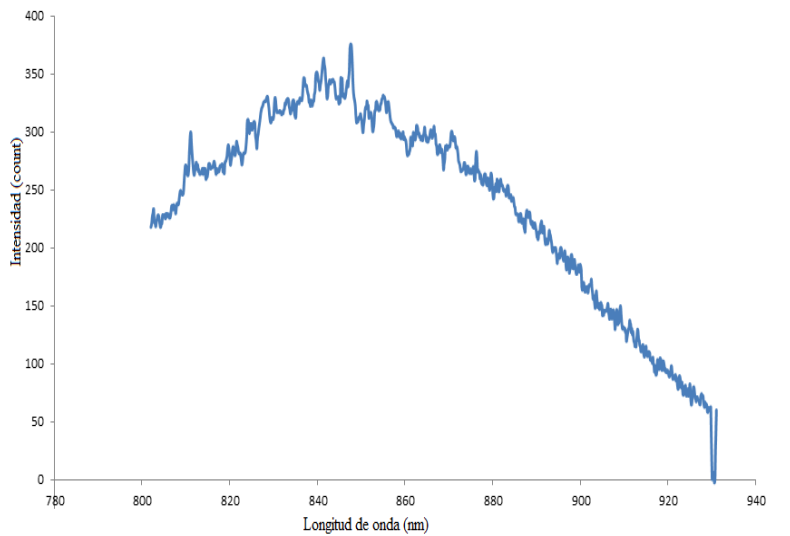


Figura.4.32a. Parte externa del hueso duro del pollo. Figura 4.32b. Espectro de la parte externa del hueso duro del pollo.

Finalmente, se tomó el espectro de la parte interna del hueso duro del pollo (ver figura 4.33a) y el espectro obtenido se muestra en la figura 4.33b.

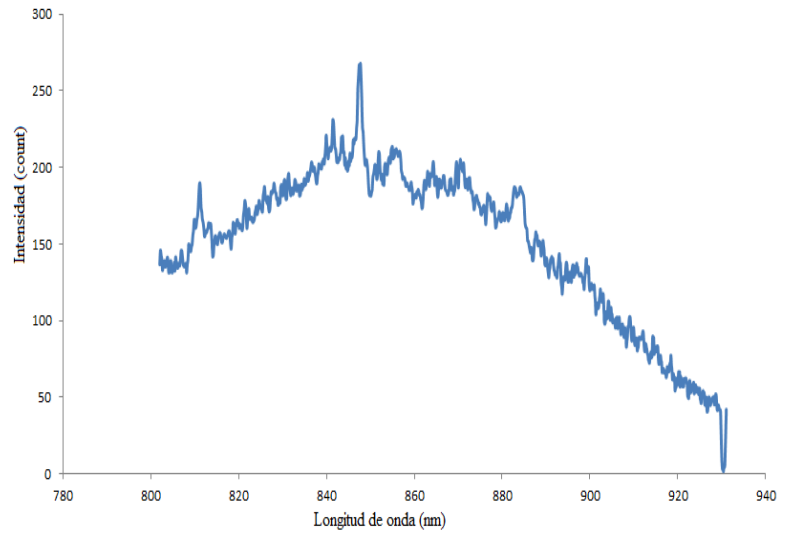
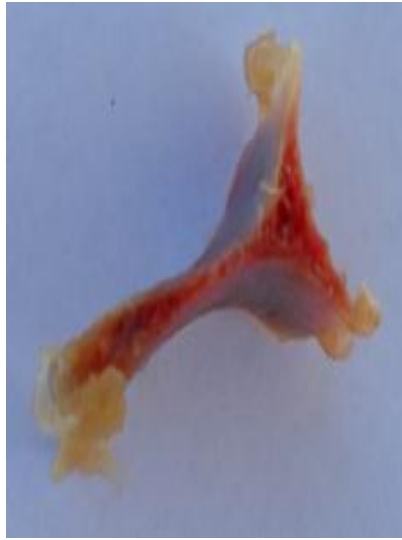


Figura 4.33a. Parte interna del hueso duro de pollo. Figura 4.33b. Espectro de la parte interna del hueso duro de pollo.

En los espectros químicos y biológicos que se mostraron a lo largo de este capítulo se puede observar la presencia del ruido por fluorescencia y el ruido por disparo. Por lo que, es necesario estudiar estos espectros para observar las variaciones que sufren entre una y otra.

Referencias del capítulo

[1] OCEAN OPTICS (<http://www.oceanoptics.com/products/qe65raman.asp>).

Capítulo 5

Resultados

Después de haber tomado espectros de muestras Químicas y Biológicas es necesario eliminar los ruidos de estos espectros y analizarlos detalladamente. A lo largo de este capítulo se darán a conocer los resultados obtenidos de las técnicas y algoritmos utilizados para la eliminación de ruidos y reconocimiento de picos.

5.1 Operatividad de la interfaz

Se creó (en Visual C++ 6.0) una interfaz de aplicación y un algoritmo de procesamiento de datos que tienen la capacidad de eliminar ruidos y reconocer picos de intensidad de espectro Raman.

Para demostrar la aplicabilidad de la interfaz (solo para efecto de explicación) se creó una interfaz adicional, cuya interfaz tiene el propósito de mostrar paso a paso el ajuste por polinomios. Esta interfaz se muestra en la figura 3.2.

A continuación se detallarán paso a paso las operaciones que realiza cada uno de los botones que componen la interfaz.

Los botones X e Y tienen la funcionalidad de graficar los ejes x e y respectivamente, como se muestra en la figura 5.1.

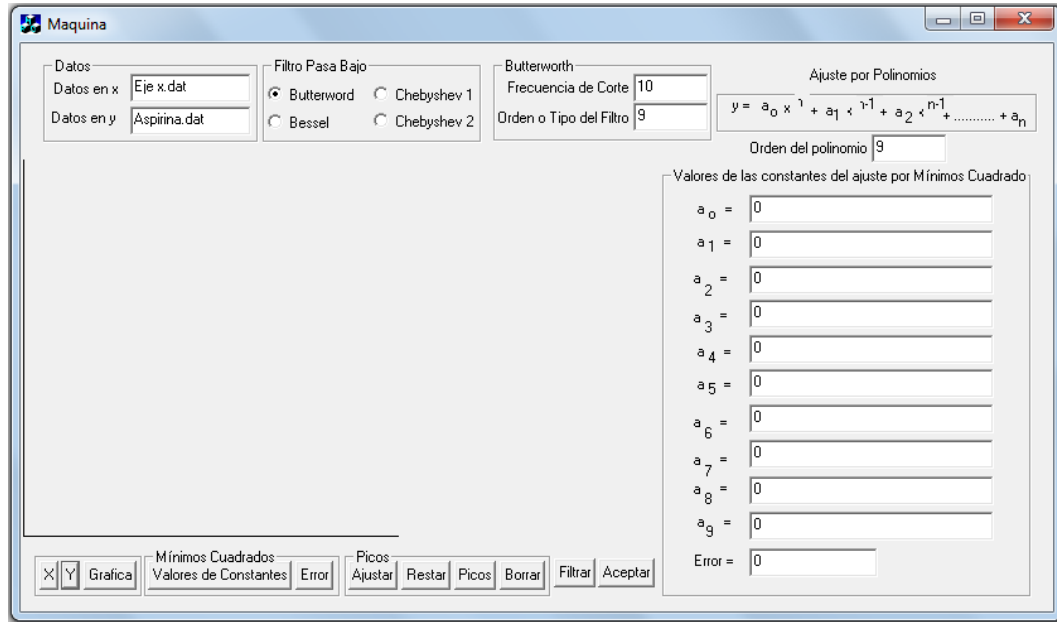


Figura 5.1. Aplicabilidad del botón X e Y.

El botón Graficar, tiene la capacidad de llamar los datos desde un archivo .dat, posteriormente normaliza estos datos y finalmente muestra sobre la interfaz el espectro Raman de los valores originales normalizados, como se observa en la figura 5.2.

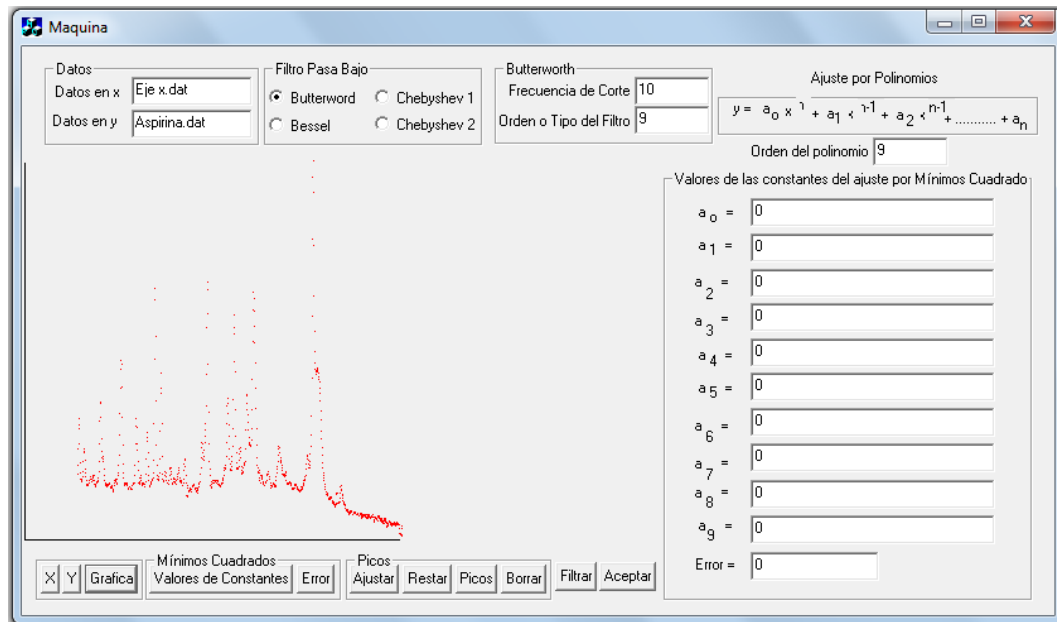


Figura 5.2. Espectro Raman de los valores normalizados.

El botón Valores de Constantes, tiene la capacidad de permitir que el operador introduzca el orden del polinomio, posteriormente, selecciona los puntos mínimos del espectro (espectro normalizado previamente) para realizar un ajuste por el principio de mínimos cuadrados de estos puntos y finalmente muestra sobre la interfaz los valores de las constantes (a_n) del polinomio seleccionado. Por ejemplo, si seleccionamos el orden 9, los valores de las constantes se representan en la interfaz como se muestra en la figura 5.3.

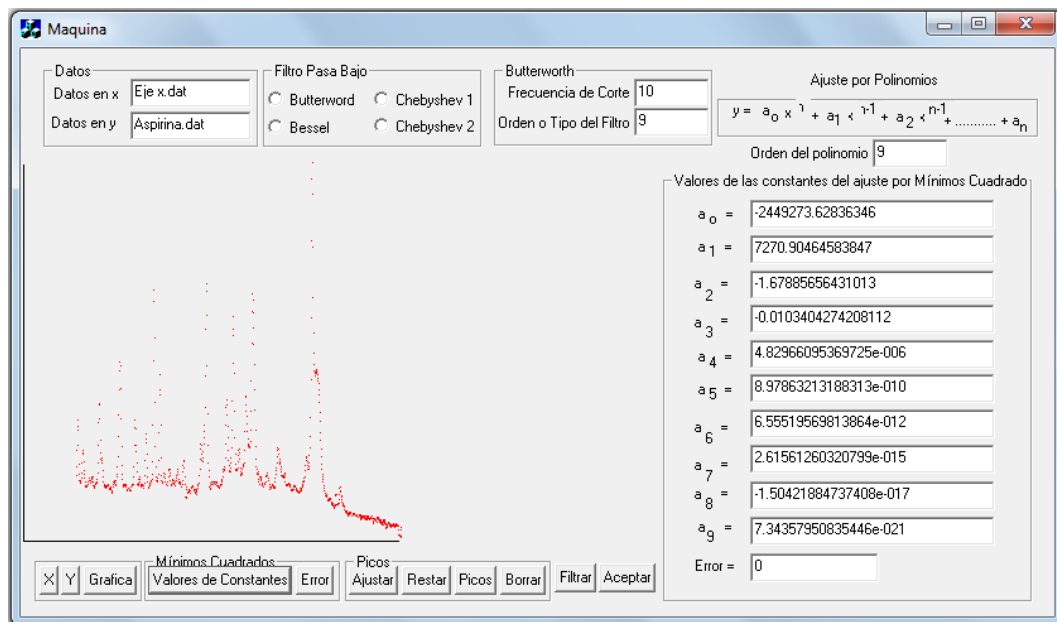


Figura 5.3. Valores de las constantes del polinomio seleccionado.

Cabe mencionar que para efecto de este trabajo de tesis, el orden del polinomio va desde el orden 1 hasta el orden 9.

El botón Error, tiene la capacidad de tomar los valores de las constantes a_n que se muestran en la interfaz (dichos valores fueron calculados previamente con el botón Valores de Constantes) y realiza el cálculo de la desviación estándar para finalmente representar este valor sobre la interfaz. Este valor se representa en el recuadro Error, como se muestra en la figura 5.4.

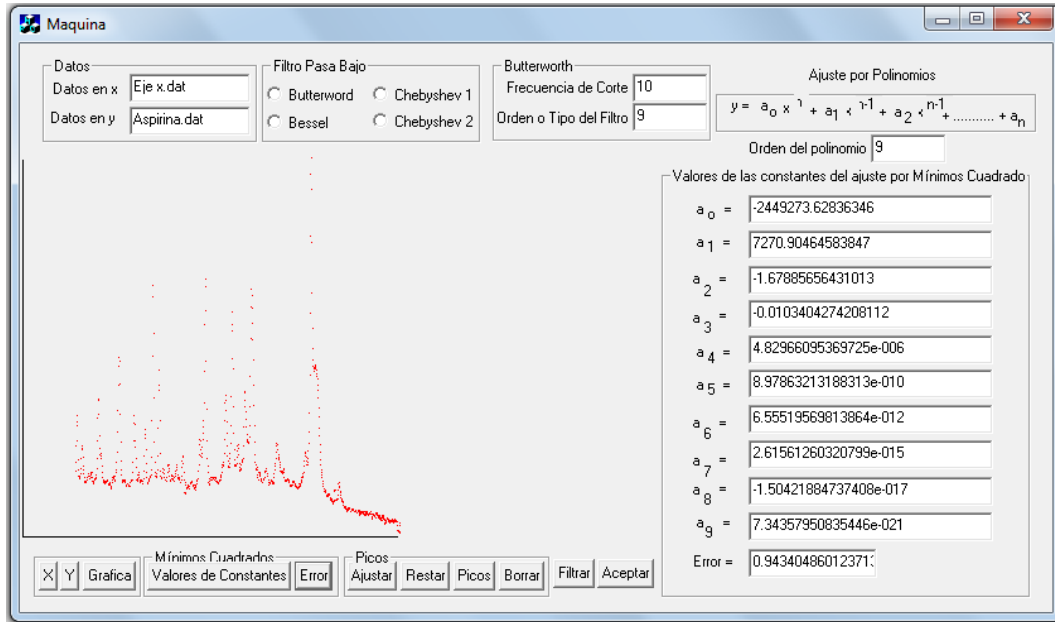


Figura 5.4. Valor de la desviación estándar.

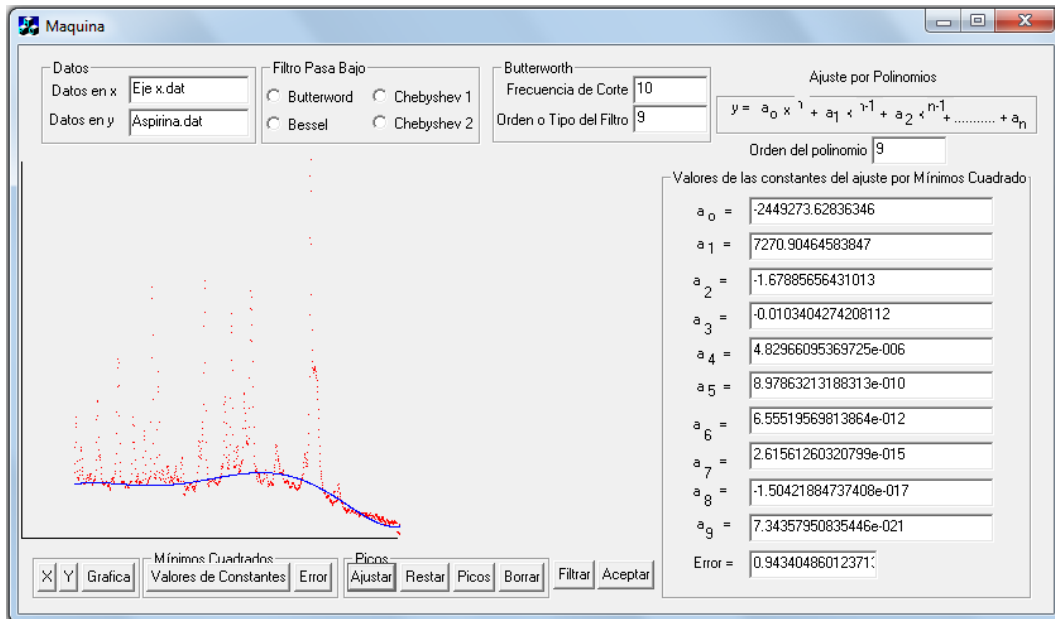


Figura 5.5 Ajuste por polinomios.

El botón Ajustar, tiene la capacidad de tomar los valores de las constantes a_n que se muestran sobre la interfaz y grafica sobre la interfaz la curva del ajuste seleccionado, como se muestra en la figura 5.5.

El botón Restar, tiene la capacidad de realizar la resta del espectro original normalizado y el ajuste por polinomios para finalmente mostrar sobre la interfaz la gráfica del resultado de la resta, como se observa en la figura 5.6.

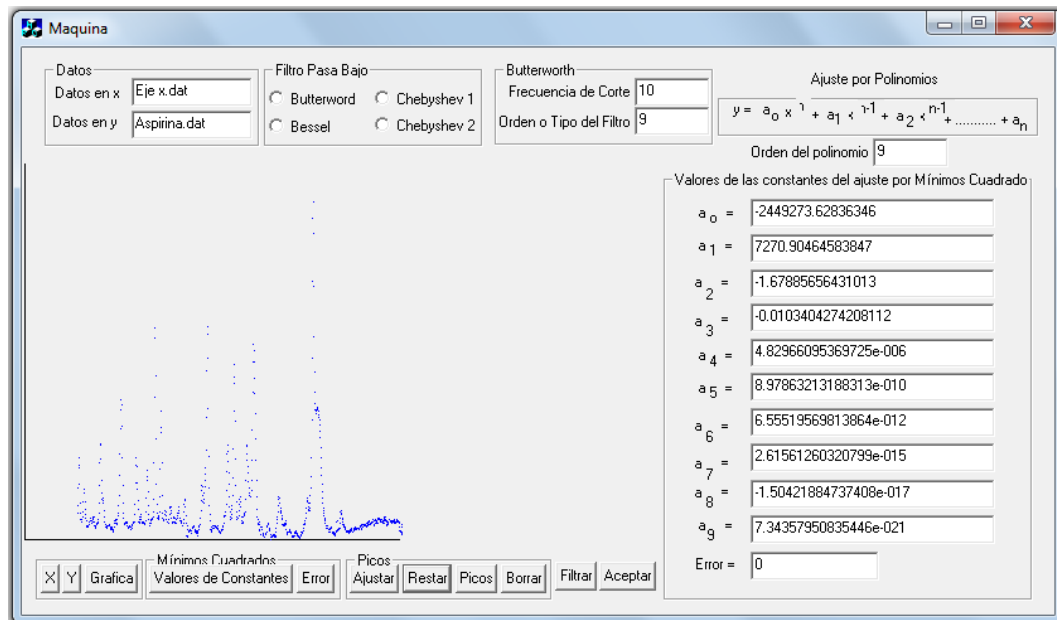


Figura 5.6. Resta de los datos originales normalizados y el ajuste por polinomios.

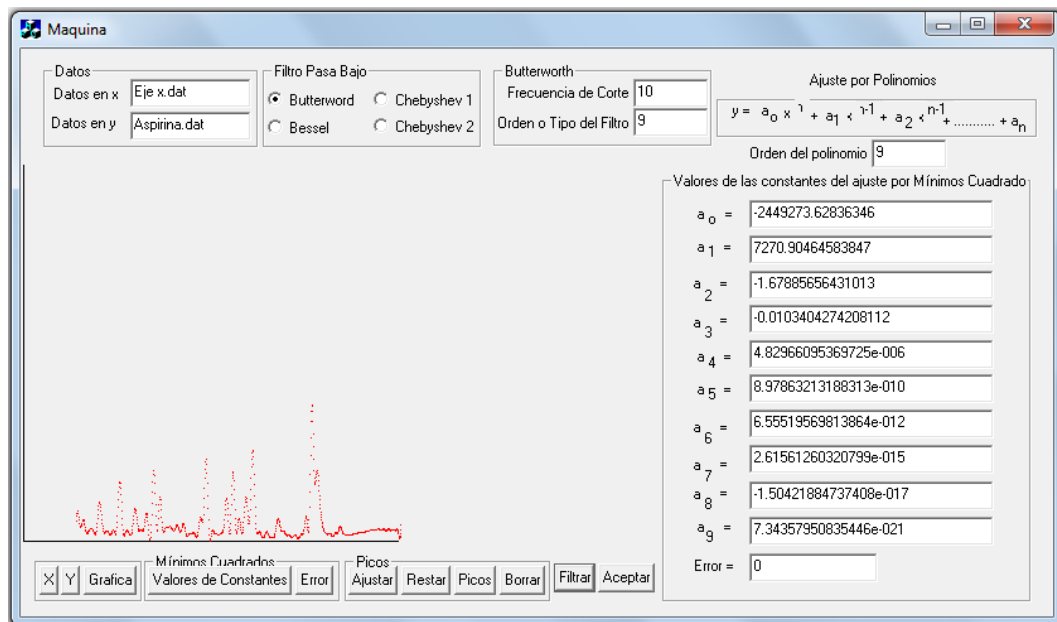


Figura 5.7. Filtrado de la señal.

Para la operación filtrar se tiene la opción de escoger el tipo de filtro a utilizar (Filtro Butterworth, Filtro Chebyshev tipo 1, Filtro Chebyshev tipo 2, Filtro Bessel o filtro Kalman) así como también la frecuencia de corte y el orden del filtro y al finalizar el botón Filtrar tiene la capacidad de mostrar sobre la interfaz el espectro filtrado, como se muestra en la figura 5.7.

Cabe mencionar que para la frecuencia de corte se puede seleccionar cualquier número entero y para el orden del filtro se puede seleccionar solo desde el orden 1 hasta el orden 9.

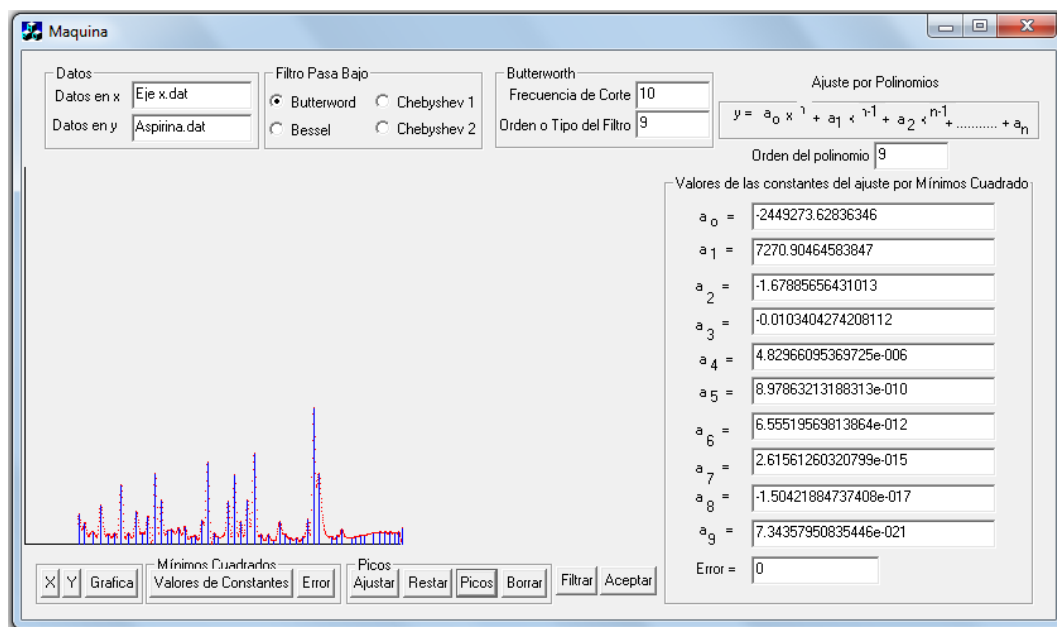


Figura 5.8. Reconocimiento de Picos.

Finalmente el botón Picos tiene la capacidad de reconocer los picos de la función filtrada y posteriormente graficarla sobre la interfaz como se muestra en la figura 5.8.

Una interfaz de aplicación, requiere que sea más accesible, es decir, entre menos información muestre sobre la pantalla, esta trabajará mejor, por lo que, se creó una interfaz que realiza lo mismo pero únicamente muestra los pasos

importantes a seguir y el ajuste de polinomios por mínimos cuadrados lo hace internamente.

En esta interfaz también, se debe de introducir los nombres de los archivo que se desean abrir (los datos a graficar), por ejemplo, Tablax.dat y Tablay.dat, posteriormente al presionar el botón Graficar, muestra sobre la pantalla la gráfica de estos datos como se muestra en la figura 5.9.

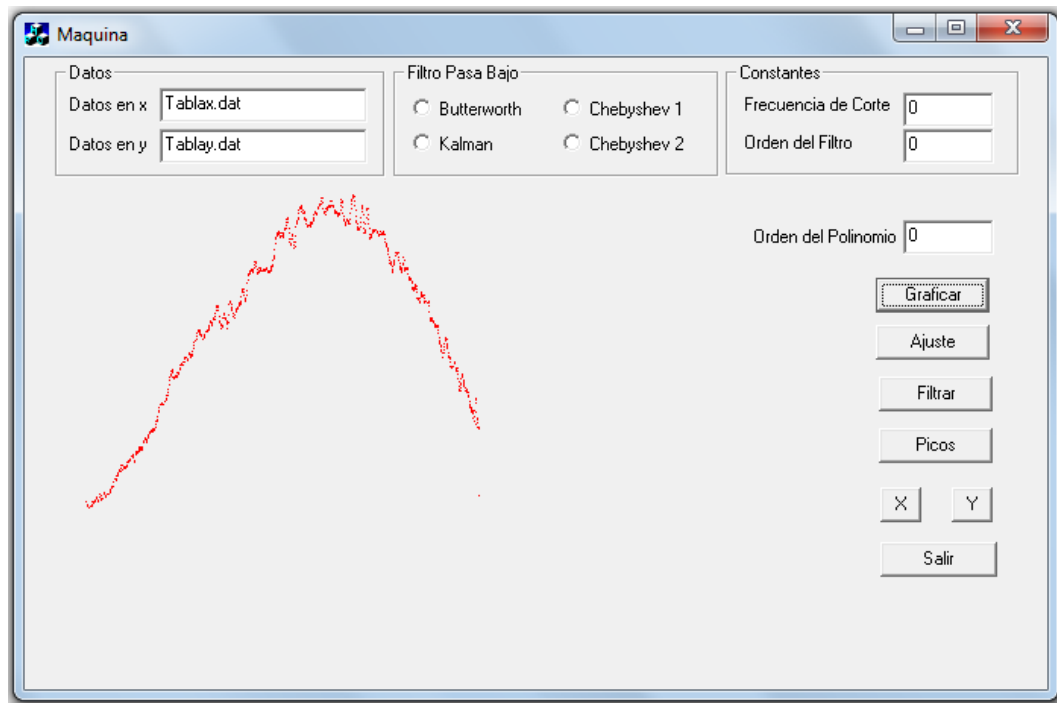


Figura 5.9. Opción Graficar.

Luego se debe de introducir el orden del Polinomio y al presionar el botón Ajuste, este muestra sobre la interfaz la gráfica de la resta entre la función original y la ajustada sobre la interfaz como se muestra en la figura 5.10.

Después introducimos el tipo de filtro, la frecuencia de corte y el orden del filtro y al presionar el botón Filtrar, se muestra sobre la interfaz la gráfica de la señal filtrada, esta grafica se puede observar en la figura 5.11.

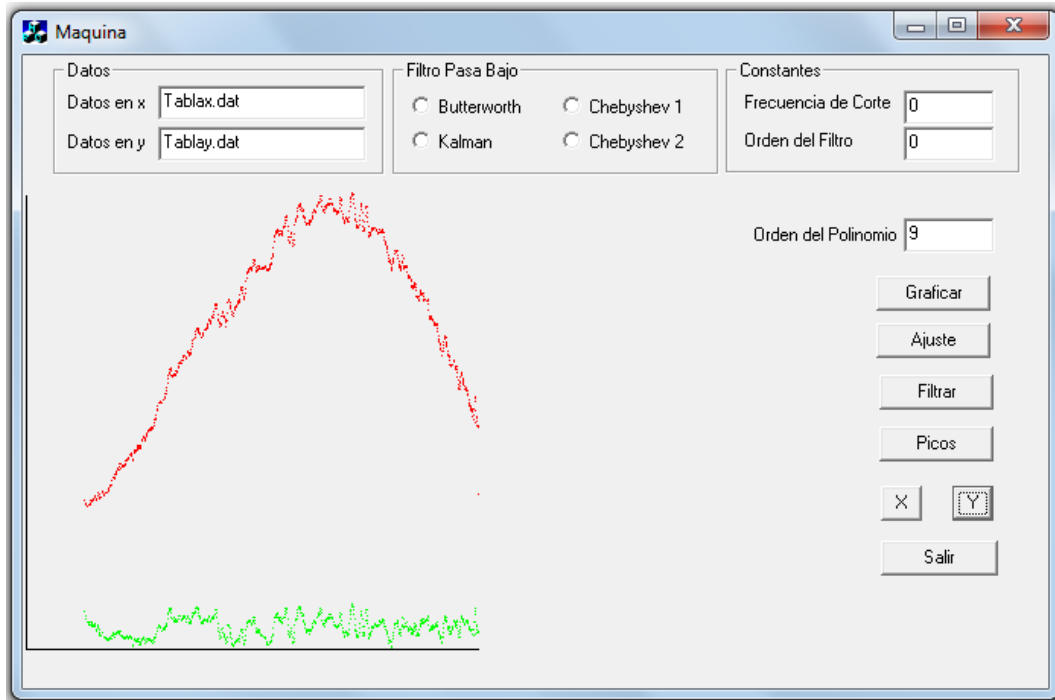


Figura 5.10. Opción Ajustar.

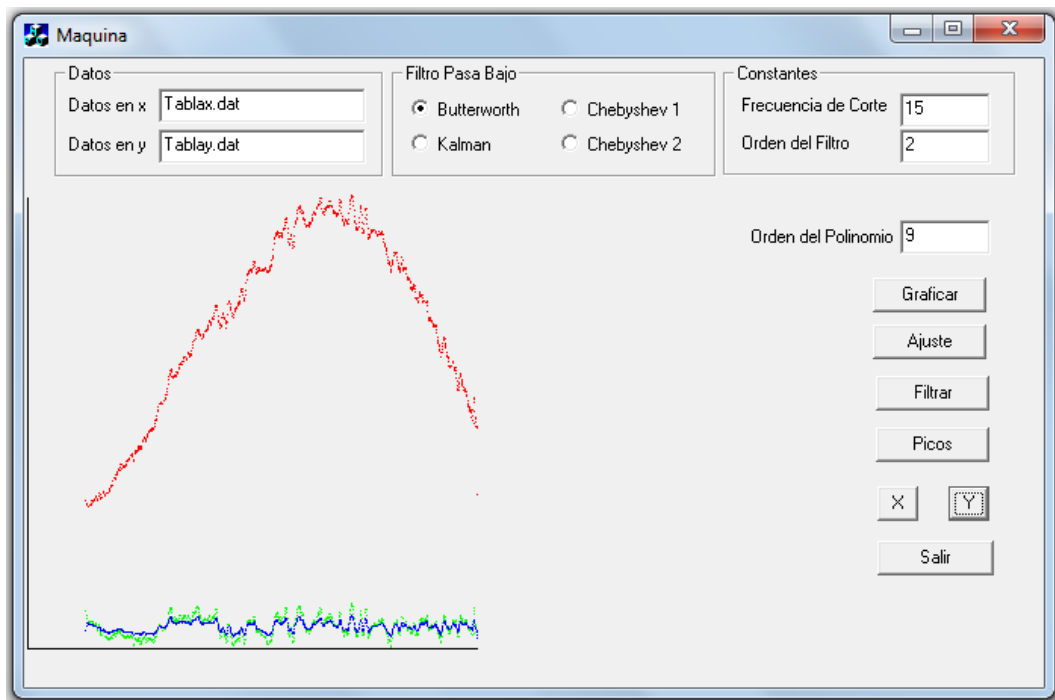


Figura 5.11. Opción Filtrar.

Finalmente al presionar el botón Picos, grafica sobre la interfaz el reconocimiento de picos de los datos, como se muestra en la figura 5.12.

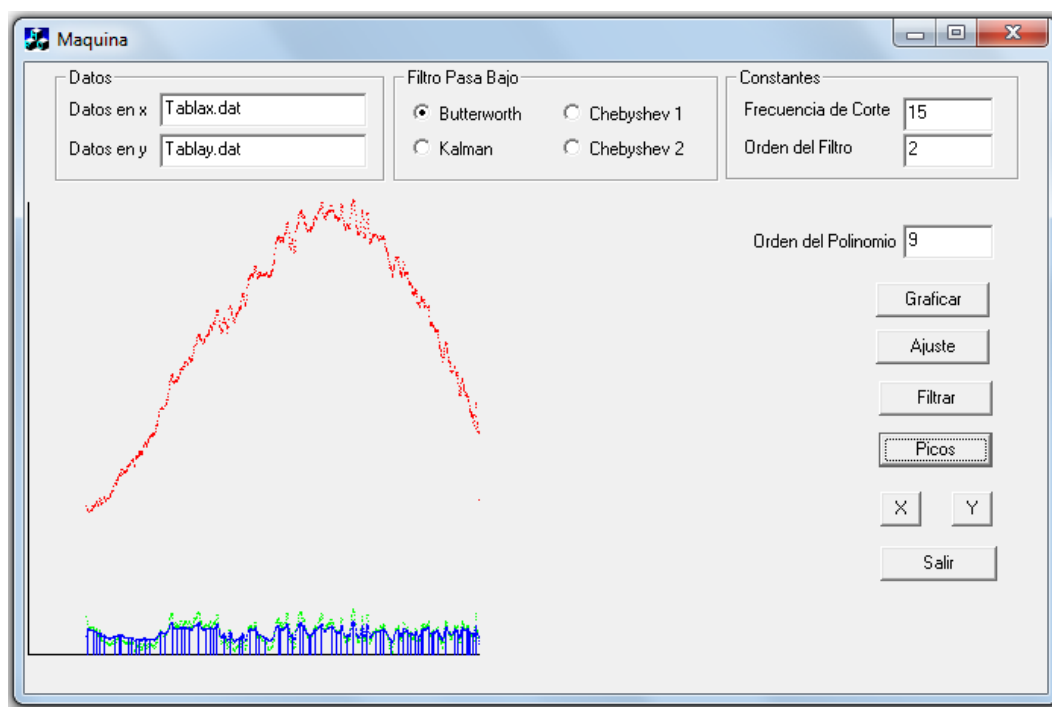


Figura 5.12. Interfaz de Aplicación.

Como se puede ver, esta interfaz de aplicación tiene la capacidad de tomar un espectro Raman de alguna muestra y después de un proceso de eliminación de ruido y filtrado reconoce picos de intensidad.

Después de haber mostrado la operatividad de la interfaz, procedamos a analizar Muestras Químicas y Biológicas.

5.2 Análisis de muestras químicas

Las muestras Químicas que se analizaron en este trabajo de tesis son las siguientes:

- Pastilla Ranisen (muestra sólida). Es un medicamento inhibidor de la histamina (sustancia que se encuentra en el estómago) llamada H2.

Disminuye la acidez estomacal (agruras y pirosis, “sensación de ardor en el estómago”) y previene las úlceras.

- Gasolina Blanca.
- Aguarrás Sintético.
- Pastilla Ampicilina (muestra sólida).
- Pastilla Aspirina (muestra sólida).
- Solución Hidroxocobalamina (solución inyectable).

Para demostrar la aplicabilidad de la interfaz y el algoritmo de procesamiento de datos procedamos a analizar la pastilla de la Ranisen, el espectro de este medicamento en estado sólido se muestra en la figura 5.13.

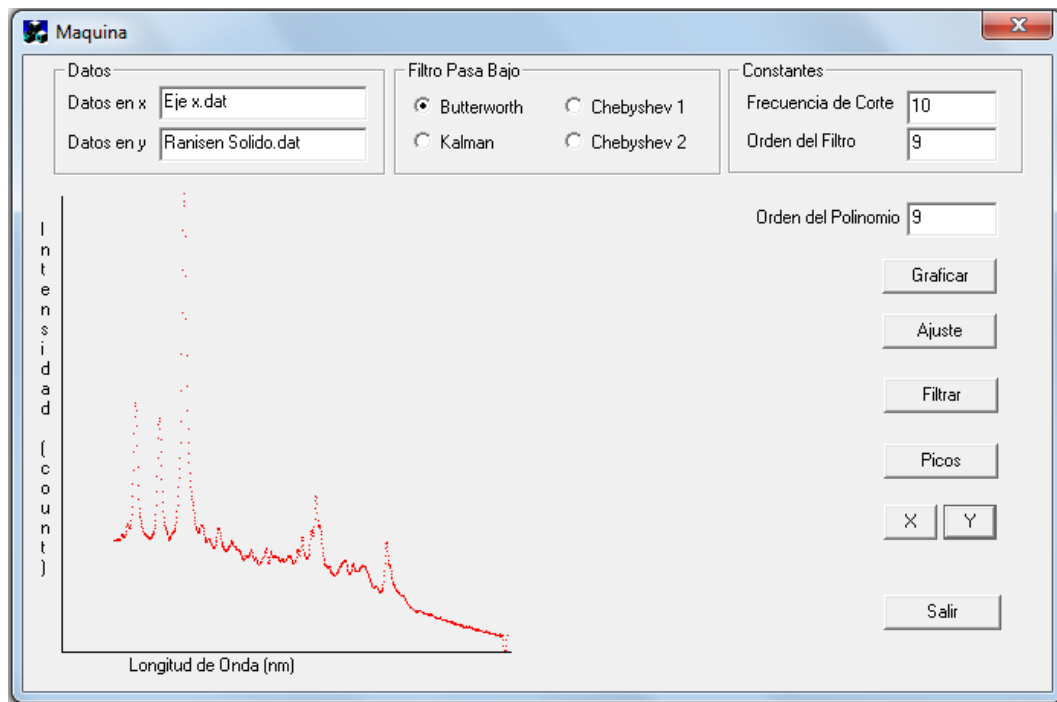


Figura 5.13. Espectro de la Ranisen (muestra sólida).

Luego, se procedió a eliminar el ruido de fluorescencia y el espectro resultante se muestra en la figura 5.14.

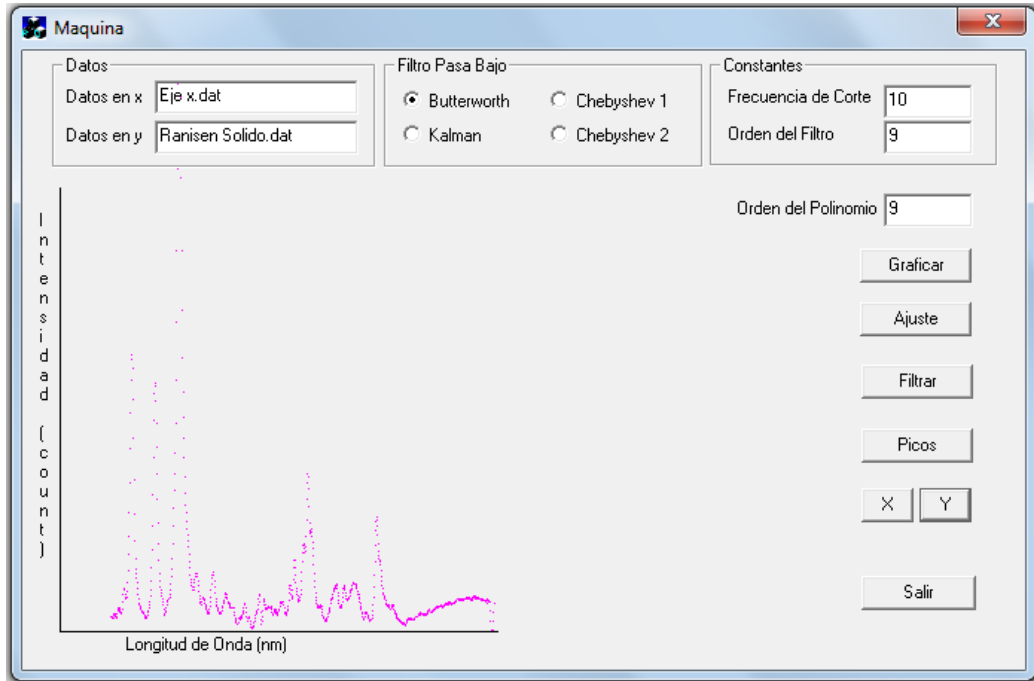


Figura 5.14. Espectro de la Ranisen Sólida sin ruido por fluorescencia.

Posteriormente, se procede a eliminar o disminuir el ruido por disparo. El espectro resultante se muestra en la figura 5.15.

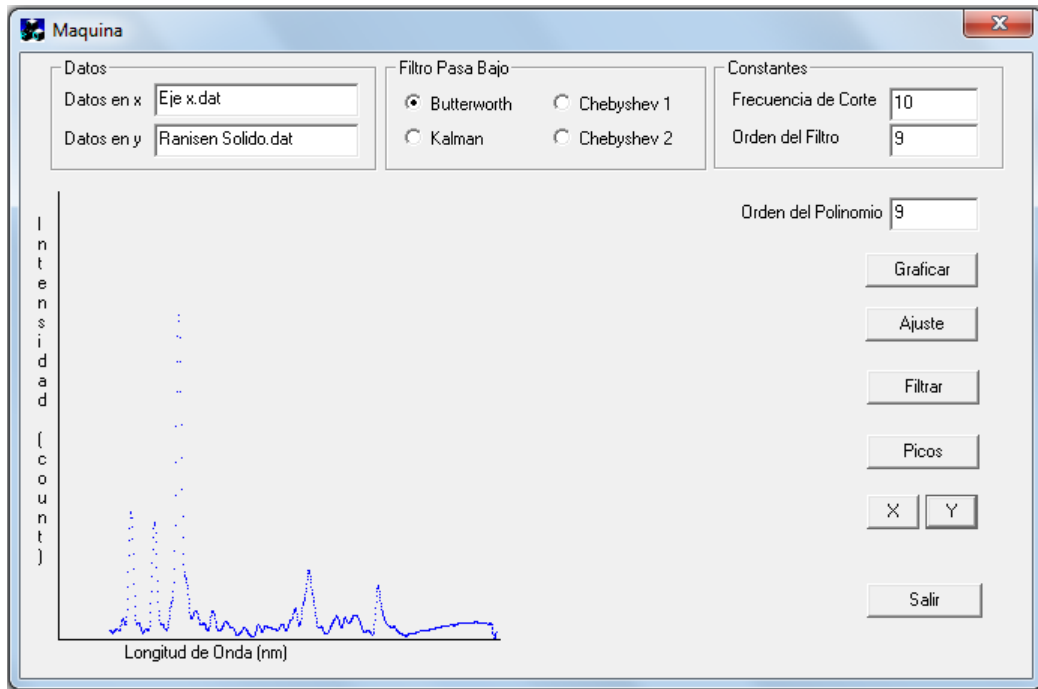


Figura 5.15. Gráfica de la Ranisen sólida sin ruido por fluorescencia y filtrada.

Finalmente, en la figura 5.16, se muestran los picos de intensidad de la Ranisen sólida sin ruido de fluorescencia y filtrada.

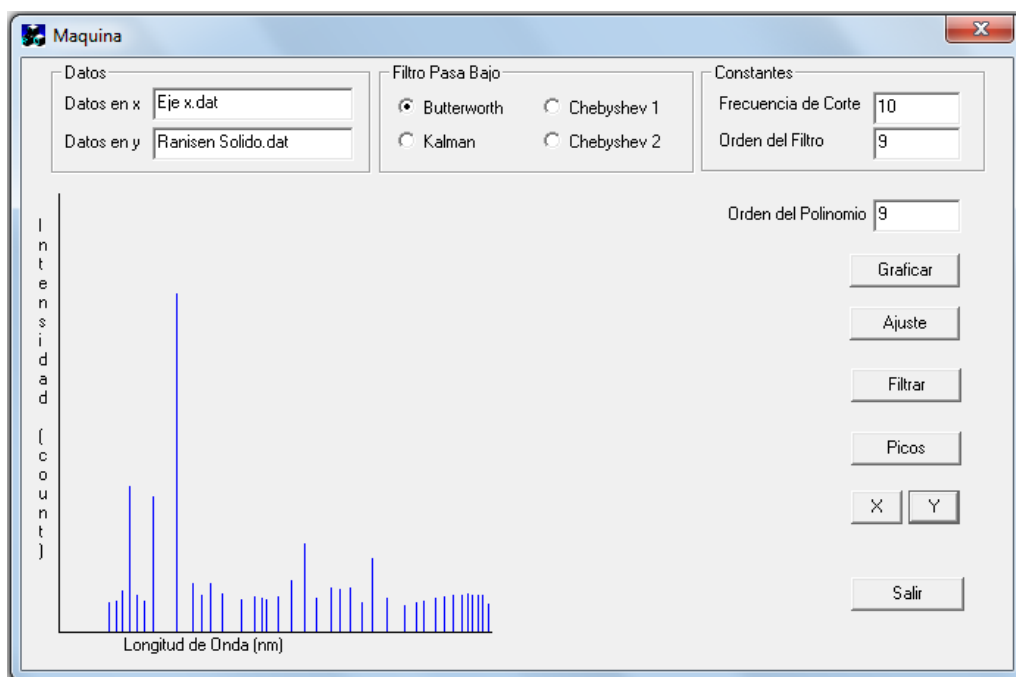


Figura 5.16. Picos de intensidad de la Ranisen sólida.

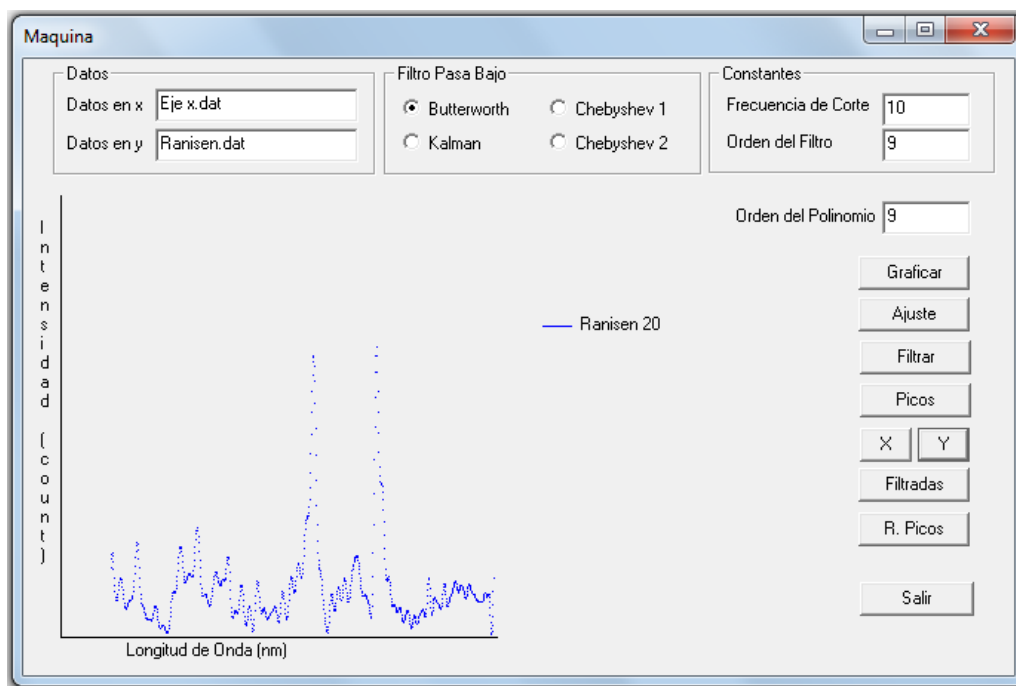


Figura 5.17. Espectro de la Ranisen sólida diluida con 20 gotas de agua.

Para observar que comportamiento que presentaba la muestra al ser diluida se procedió a diluir dicha muestra con 20 gotas de agua, su espectro (al cual se le ha eliminado el ruido por fluorescencia y el ruido de disparo) se muestra en la figura 5.17. Luego, en la figura 5.18 se muestran los espectros de la Ranisen sólida diluida con 20 y 22 gotas de agua (al cual se le ha eliminado el ruido de fluorescencia y de disparo).

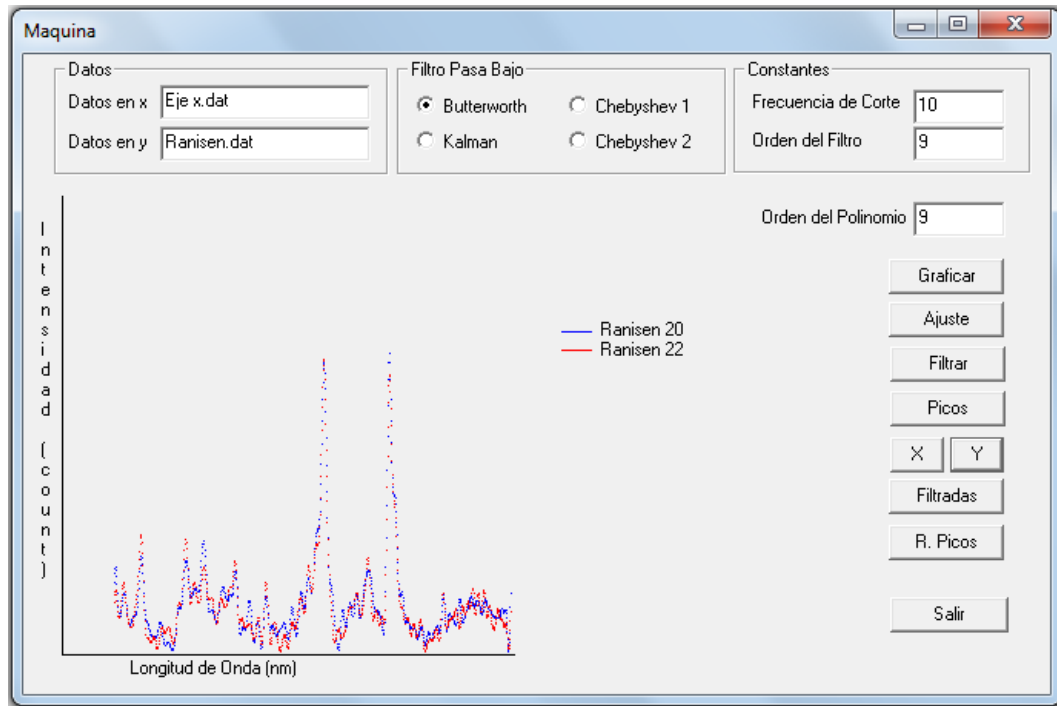


Figura 5.18. Espectros de la Ranisen diluida con 20 y 22 gotas de agua.

En esta figura se puede observar que los espectros son muy parecidos, es decir, los puntos máximos permanecen en las mismas posiciones, lo que varía un poco es la intensidad de dichos espectros.

En la figura 5.19, se muestran los espectros de la Ranisen sólida diluida con 20, 22 y 24 gotas de agua (a los cuales se le ha eliminado el mayor ruido posible de la fluorescencia y de disparo).

Nuevamente, se puede observar que los espectros son muy parecidos y lo único que varía un poco es la intensidad de los espectros.

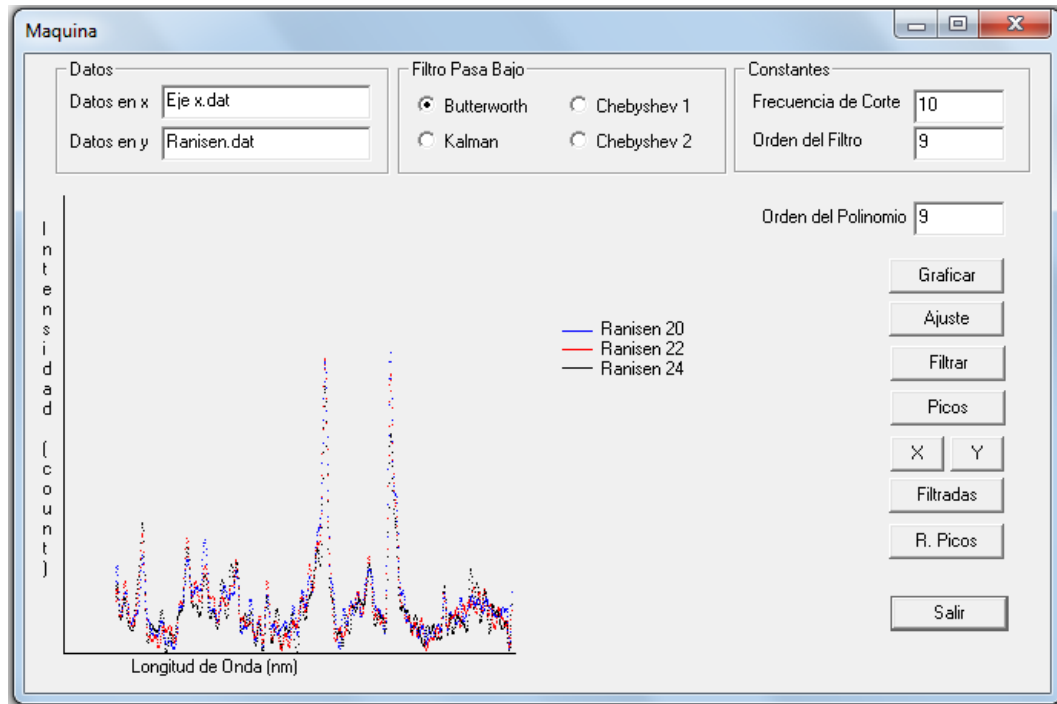


Figura 5.19. Espectro de la Ranisen diluida con 20, 22, y 24 gotas de agua.

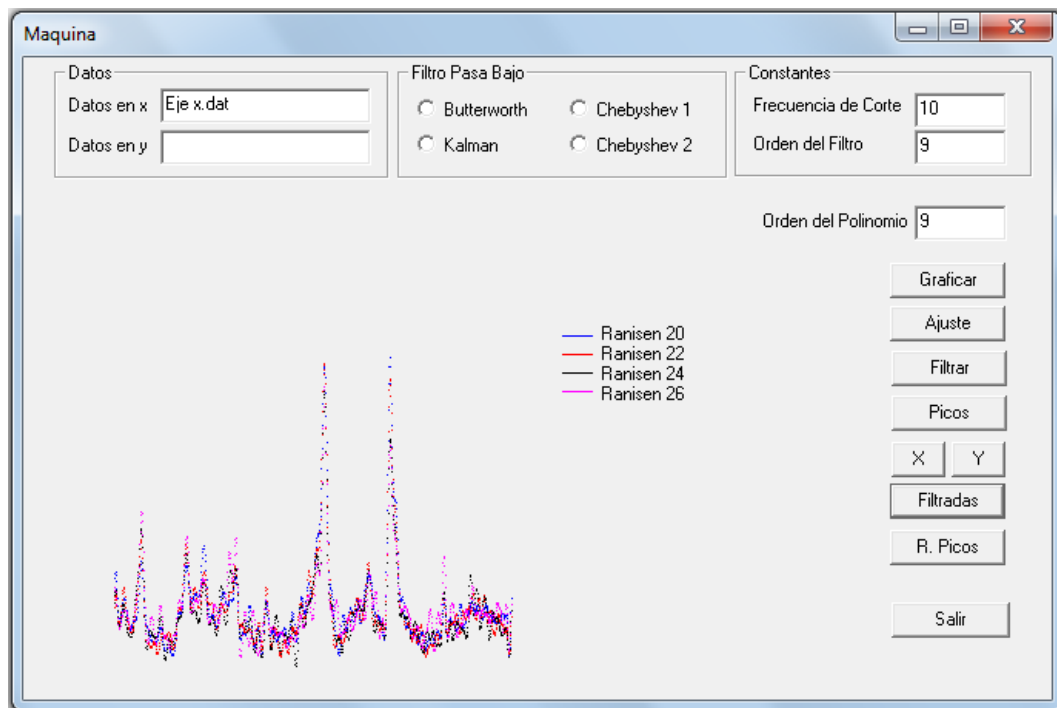


Figura 4.20. Espectro de la Ranisen diluida con 20, 22, 24 y 26 gotas de agua.

Finalmente, en la figura 5.20, se muestran los espectros de la Ranisen diluida con 20, 22, 24 y 26 gotas de agua (a los cuales se le ha eliminado el mayor ruido posible de la fluorescencia y de disparo) en los cuales se observa el mismo comportamiento anteriormente detallado.

Posteriormente, se analiza la diferencia entre el espectro de la Ranisen sólida y uno de los espectros de la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.

En la figura 5.21, se puede observar que entre el espectro de la Ranisen sólida y el espectro de la Ranisen diluida, existe mucha diferentes entre la intensidad de los puntos máximos, sin embargo, estos picos permanecen en la misma posición, por lo que se procederá a tomar un espectro del agua para entender este comportamiento.

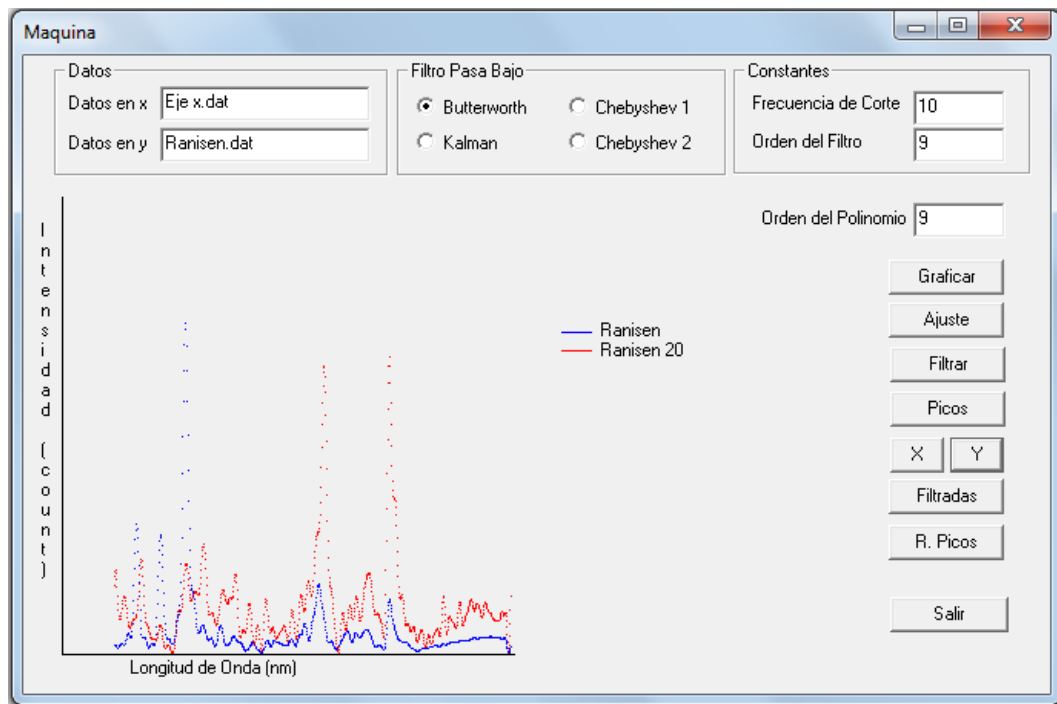


Figura 5.21. Espectro de la Ranisen sólida y la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.

En la figura 5.22 se muestra el espectro del agua, a la cual se le elimino el ruido de fluorescencia y el ruido de disparo.

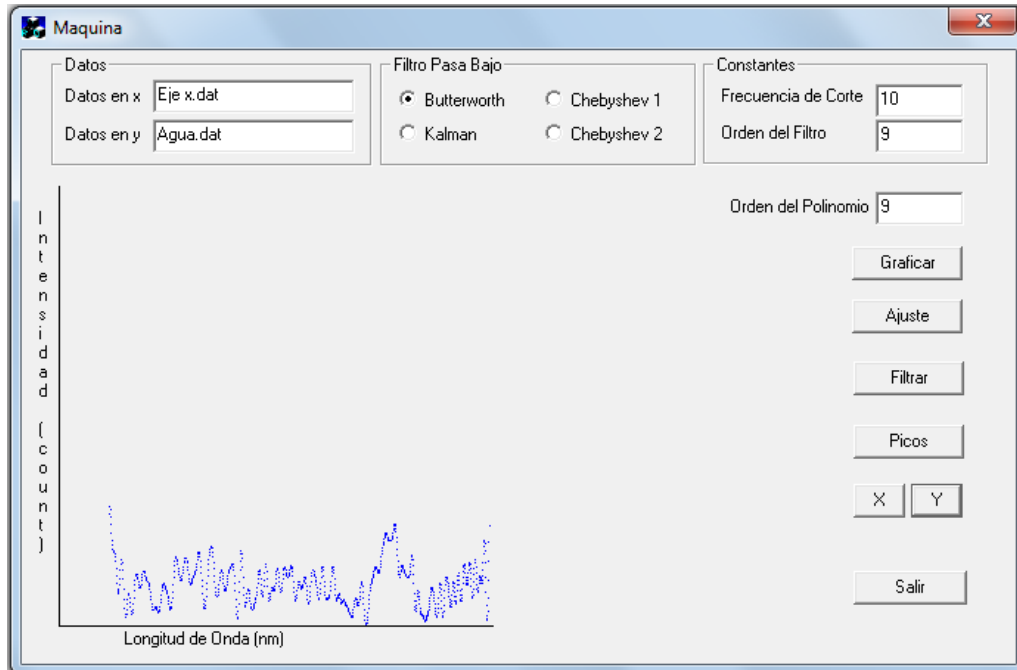


Figura 5.22. Espectro de agua (Agua purificada Electropura).

De las figuras 5.21 y 5.22, se puede deducir que el aumento de la intensidad en el espectro de la Ranisen diluida (con agua) con respecto al espectro de la Ranisen sólida, se debe a la presencia del espectro del agua.

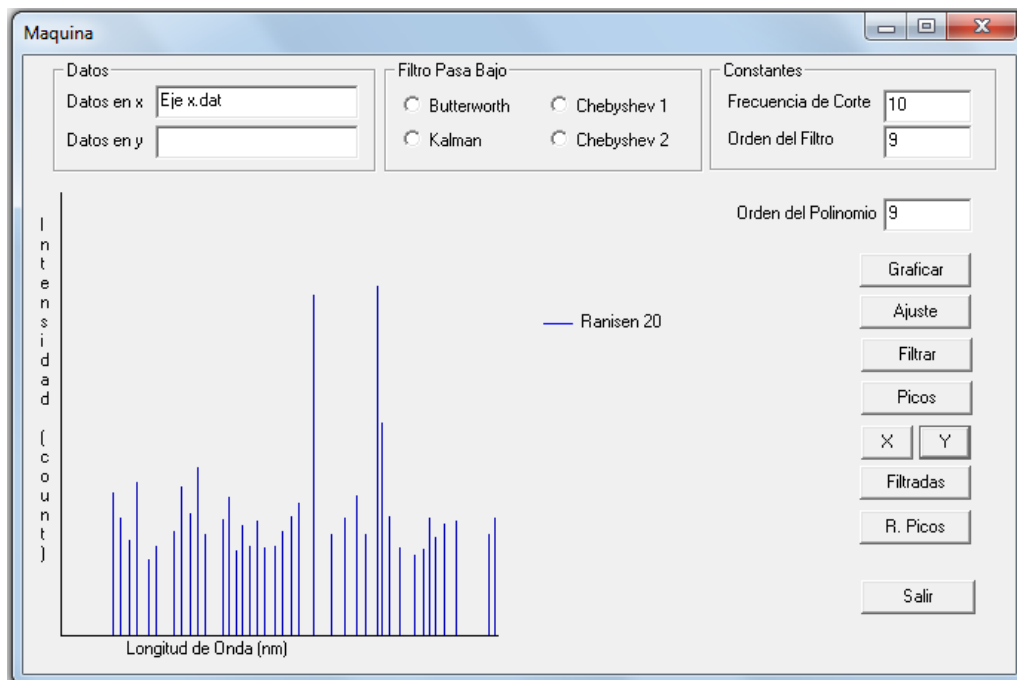


Figura 5.23. Picos de intensidad de la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.

Ahora, realicemos este mismo análisis considerando los picos de intensidad de cada espectro. En la figura 5.23, se muestran los picos de intensidad de la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.

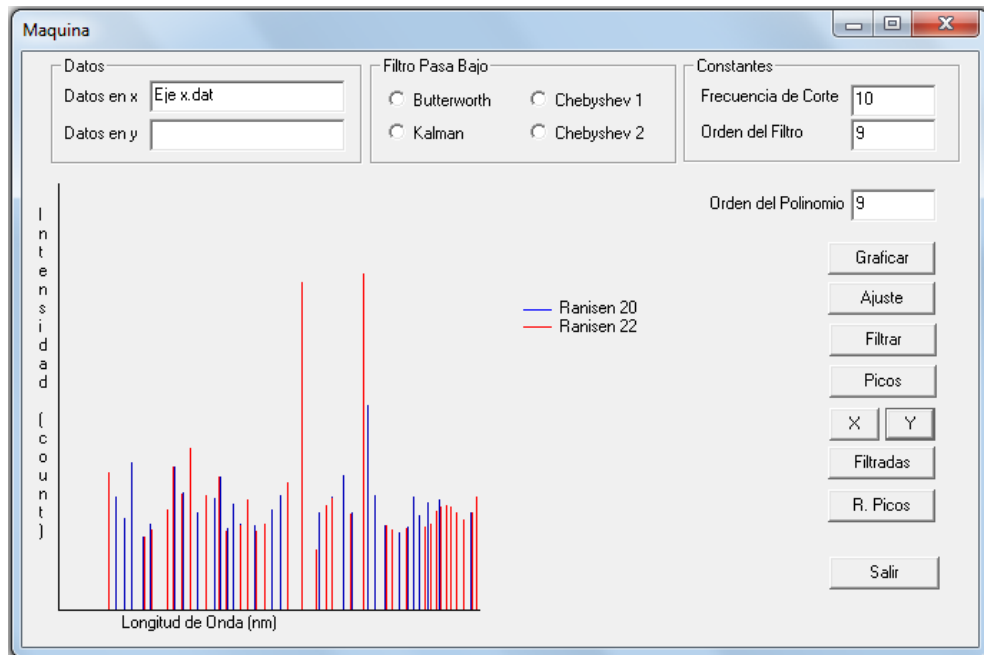


Figura 5.24. Picos de la Ranisen diluida con 20 y 22 gotas de agua.

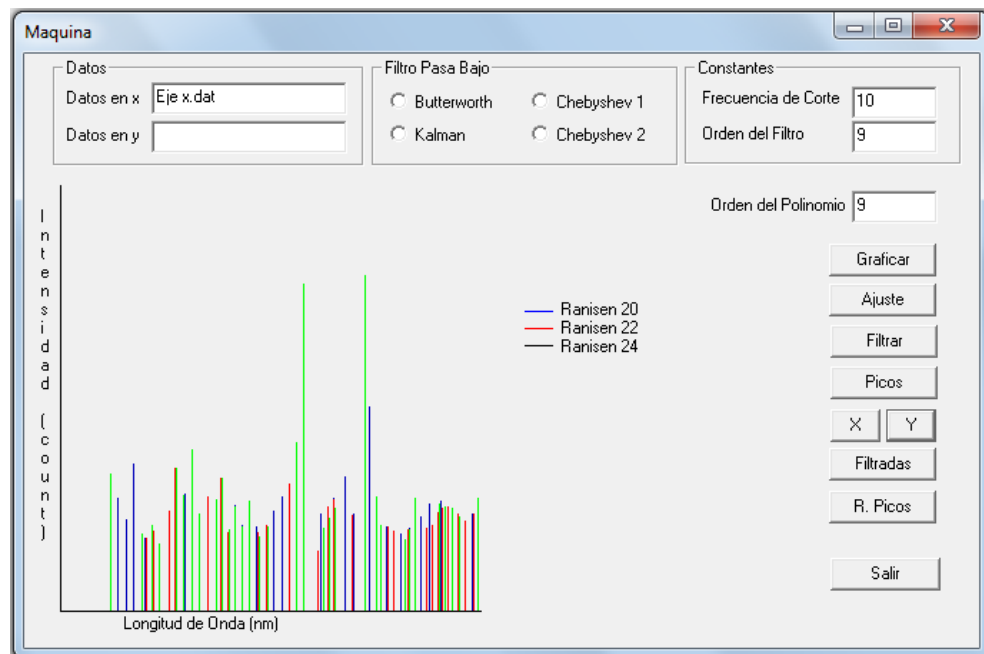


Figura 5.25. Picos de la Ranisen diluida con 20, 22 y 24 gotas de agua.

De igual manera en la figura 5.24 se muestran los picos de intensidad de la Ranisen sólida diluida con 20 y 22 gotas de agua y finalmente, en la figura 5.25, se muestran los picos de intensidad de la Ranisen diluida con 20, 22 y 24 gotas de agua, en donde se puede observar que no existe mucha variación entre los picos.

Ahora, en la figura 5.26, se muestran los picos de intensidad entre el espectro de la Ranisen sólida y el espectro de la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.

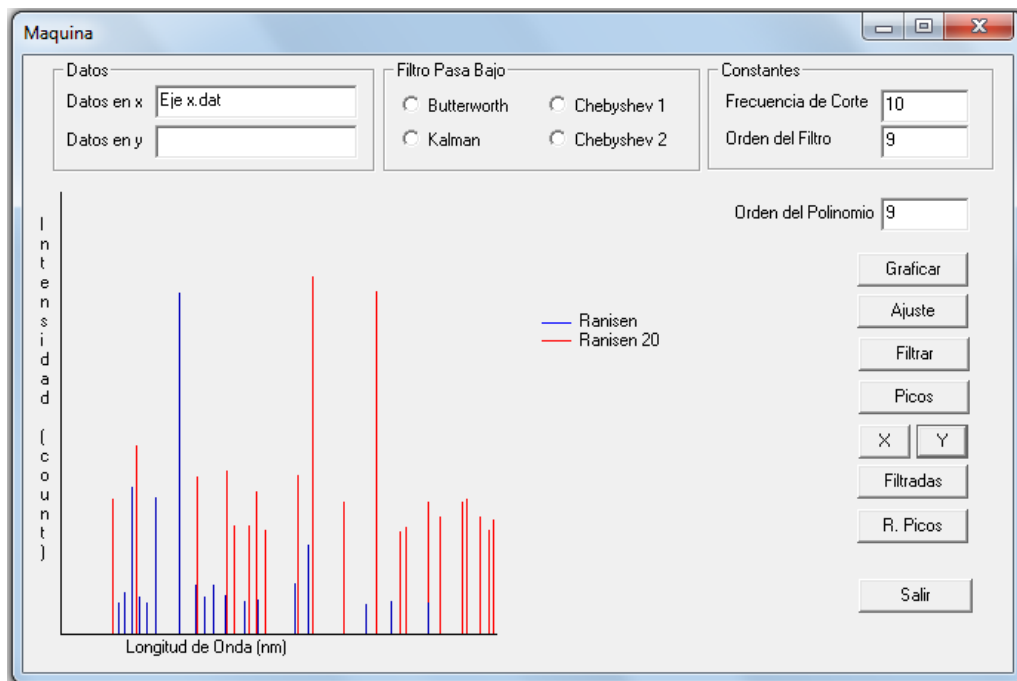


Figura 5.26. Picos de intensidad de la Ranisen sólida y la Ranisen diluida con 20 gotas de agua.

En esta figura, se observa que los picos de la Ranisen sólida con respecto a la Ranisen diluida con agua varían drásticamente en presencia del agua que presenta los picos que se muestra en la figura 5.27.

También, de las figura 5.26 y 5.27, se puede notar que los picos de intensidad de la Ranisen diluida con agua incrementan en la posición donde se encuentran los picos del agua.

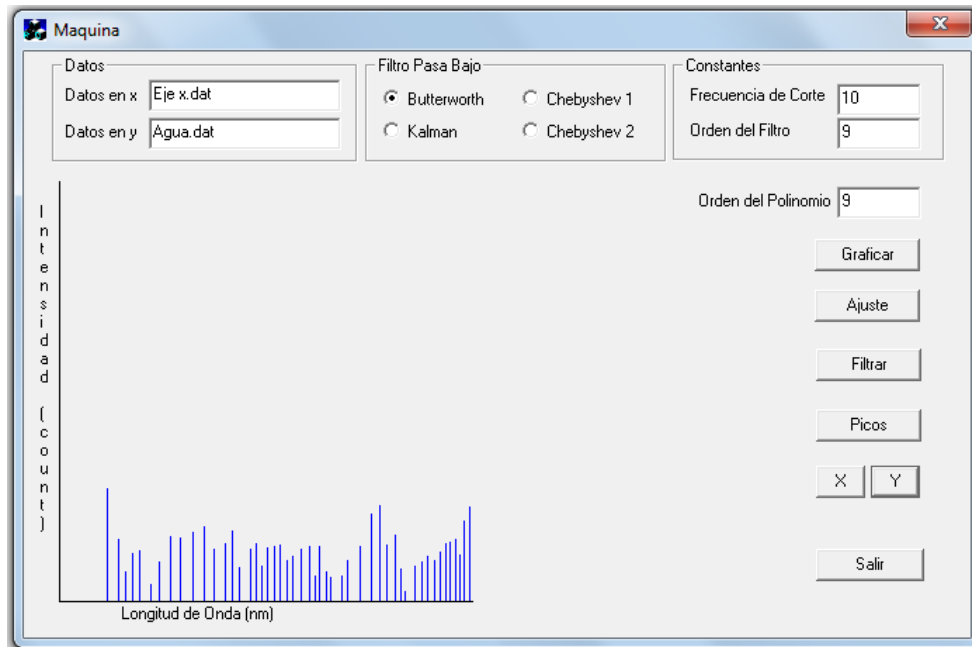


Figura 5.27. Picos de intensidad del espectro del agua.

Una vez analizadas las muestras químicas, procedimos a analizar las muestras biológicas mencionadas en el capítulo 4.

5.3 Análisis de muestras biológicas

Las muestras biológicas que se analizaron en este trabajo de tesis son las siguientes:

- Cuero de pollo.
- Pechuga de pollo.
- Grasa de pollo.
- Hígado de pollo.
- Molleja de pollo.
- Hueso de pollo.

Para demostrar la aplicabilidad de la interfaz de aplicación y el algoritmo de procesamiento de datos procedamos a analizar la parte interna y la parte externa de la pechuga del pollo.

En la figura 5.28, se muestran los espectros de la parte interna y externa de la pechuga de pollo.

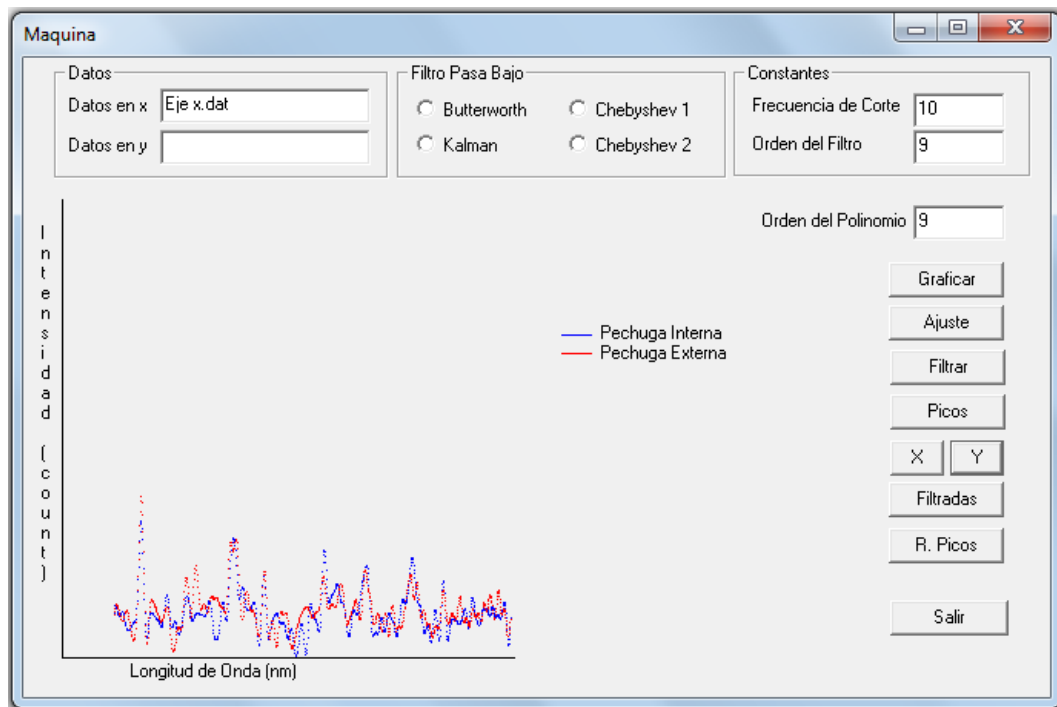


Figura 5.28. Espectro de la parte interna y externa de la pechuga de pollo con el menor ruido posible de fluorescencia y de disparo.

Posteriormente, en la figura 5.29, se muestran los picos de intensidad de la parte interna y externa de la pechuga de pollo. En esta figura se puede observar que los picos no varían de posición pero si hay un incremento en la intensidad de los mismos.

Para verificar lo mencionado anteriormente, procedamos a analizar los espectros del hueso blando de pollo. En la figura 5.30, se muestran los espectros sin ruido de fluorescencia y de disparo del hueso blando del pollo.

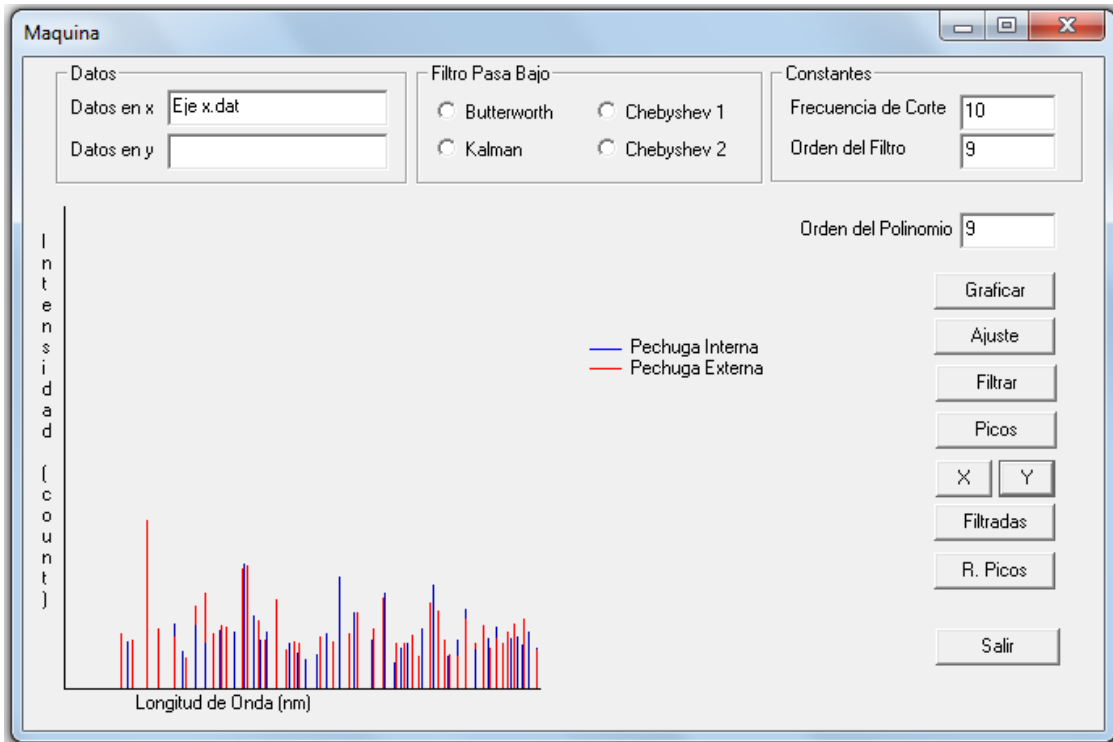


Figura 5.29. Picos de la parte interior y exterior de la pechuga de pollo.

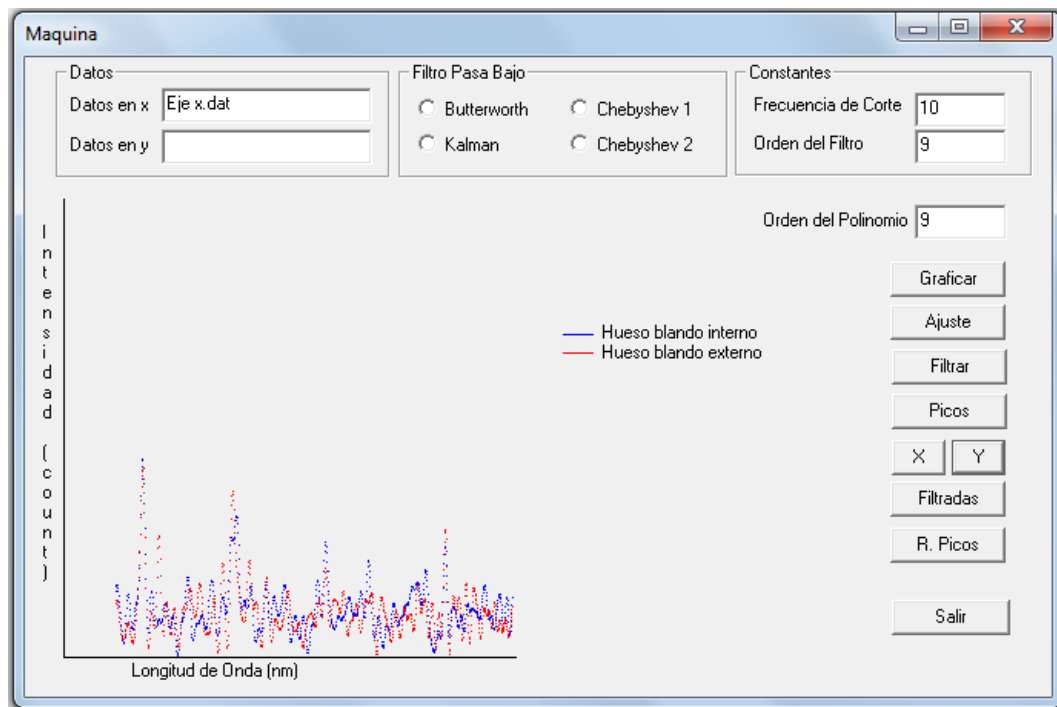


Figura 5.30. Espectros de la parte interna y externa del huso blando de pollo.

Finalmente, en la figura 5.31, se muestran los picos de la parte interna y externa del hueso blando del pollo.

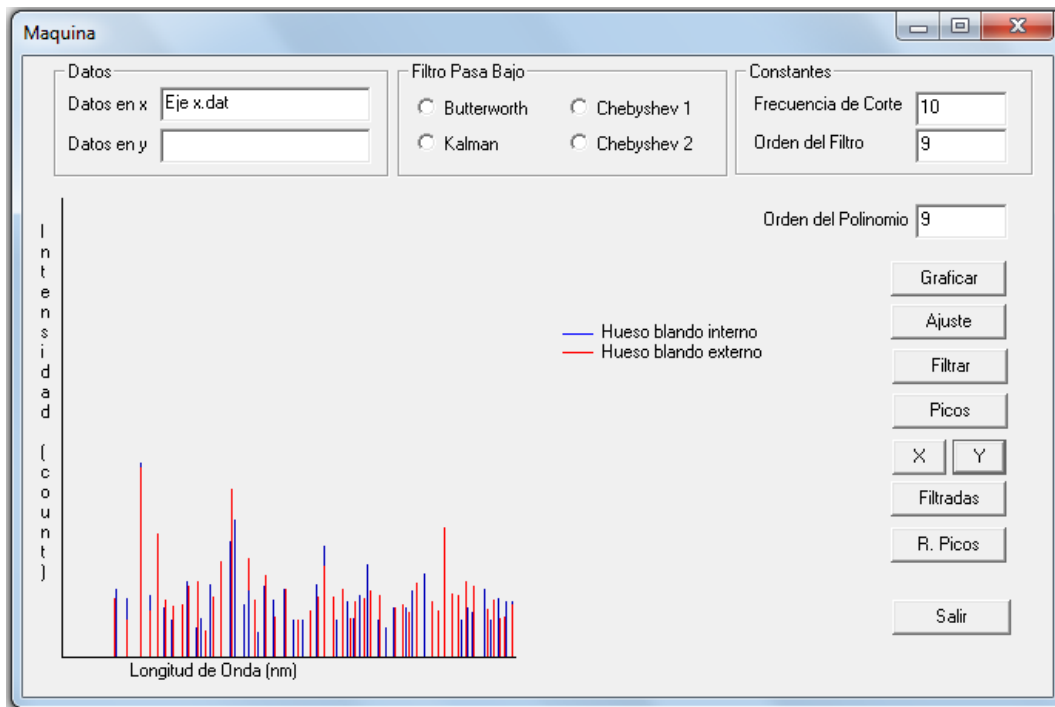


Figura 5.31. Picos de la parte interna y externa del hueso blando de pollo.

En esta figura, podemos comprobar que los espectros son muy parecidos y sus picos se encuentran en la misma posición, solo presentan un ligero cambio en la intensidad.

Una vez realizado el análisis de muestras químicas y biológicas con nuestra interfaz, tenemos los argumentos necesarios para dar nuestras conclusiones en el próximo capítulo.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de tesis se tomaron espectros de muestras químicas y biológicas por la técnica de espectroscopia Raman, utilizando un espectrógrafo QE65000 Configured for Raman.

Se creó una interfaz de aplicación y se desarrollo un algoritmo de procesamiento de datos en Visual C++ 6 que tiene la capacidad de analizar espectros Raman de materiales químicos y biológicos.

El proceso de análisis de espectros Raman de la interfaz, consiste en la eliminación de ruido de los mismos.

Se eliminó o disminuyo el ruido por fluorescencia (entre otros) de espectros Raman de muestras químicas y biológicas realizando un ajuste por polinomios de grado n , utilizando el principio de mínimos cuadrados

Se elimino o disminuyo el ruido por disparo (Shot noise) de espectros Raman de muestras químicas y biológicas utilizando filtros pasa bajo como el filtro pasa bajo de Butterworth, filtro pasa bajo de Chebyshev tipo 1, filtro pasa bajo de Chebyshev tipo 2, filtro pasa bajo de Bessel, entre otros.

Finalmente, se reconocieron Picos de Intensidad de espectros Raman de muestras químicas y biológicas.

Se concluye que la interfaz de aplicación y el algoritmo de procesamiento de datos tienen la capacidad de realizar el análisis de materiales químicos y biológicos.

Apéndice A

Desarrollo de un filtro de primer orden a un filtro de segundo orden

Si suponemos

$$H(s) = k \frac{1}{1 + \left(\frac{s}{j\omega_c}\right)^4}, \quad (\text{A1})$$

para determinar los polos tenemos que

$$1 + \left(\frac{s}{j\omega_c}\right)^4 = 0, \quad (\text{A2})$$

entonces

$$\left(\frac{s}{j\omega_c}\right)^4 = -1, \quad (\text{A3})$$

o bien

$$\left(\frac{s}{j\omega_c}\right)^4 = e^{j\pi}, \quad (\text{A4})$$

entonces

$$s^4 = (j\omega_c)^4 e^{j\pi}, \quad (\text{A5})$$

por lo tanto

$$s^4 = (j^2)(j^2)\omega_c^4 e^{j\pi}, \quad (\text{A6})$$

entonces

$$s^4 = (-1)(-1)\omega_c^4 e^{j\pi}, \quad (\text{A7})$$

por lo tanto

$$s^4 = \omega_c^4 e^{j\pi}, \quad (\text{A8})$$

finalmente

$$s = \pm \omega_c e^{j\frac{\pi}{4}}, \quad (\text{A9})$$

por lo tanto los polos son

$$s_1 = \omega_c \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} - i \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad \text{y} \quad s_2 = \omega_c \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} + i \frac{1}{\sqrt{2}} \right), \quad (\text{A10})$$

entonces

$$H(s) = k \frac{1}{\left[\left(s + \frac{\omega_c}{\sqrt{2}} \right) + i \frac{\omega_c}{\sqrt{2}} \right] \left[\left(s + \frac{\omega_c}{\sqrt{2}} \right) - i \frac{\omega_c}{\sqrt{2}} \right]}, \quad (\text{A11})$$

por lo tanto

$$H(s) = k \frac{1}{\left(s + \frac{\omega_c}{\sqrt{2}} \right)^2 + \left(\frac{\omega_c}{\sqrt{2}} \right)^2}, \quad (\text{A12})$$

entonces

$$H(s) = k \frac{1}{s^2 + \frac{2}{\sqrt{2}} \omega_c s + \frac{\omega_c^2}{2} + \frac{\omega_c^2}{2}}, \quad (\text{A13})$$

o bien

$$H(s) = \frac{k}{\omega_c^2} \frac{\omega_c^2}{s^2 + \sqrt{2} \omega_c s + \omega_c^2}, \quad (\text{A14})$$

finalmente

$$H(s) = K \frac{\omega_c^2}{s^2 + \sqrt{2} \omega_c s + \omega_c^2}. \quad (\text{A15})$$

Que esta es la ecuación 5.

Apéndice B

Polinomios de Chebyshev de tipo 1

$$T_{N+1} = 2 \cdot x \cdot T_N(x) - T_{N-1}(x)$$

$$T_0(x) = 1$$

$$T_1(x) = x$$

$$T_2(x) = 2x^2 - 1$$

$$T_3(x) = 4x^3 - 3x$$

$$T_4(x) = 8x^4 - 8x^2 + 1$$

$$T_5(x) = 16x^5 - 20x^3 + 5x$$

$$T_6(x) = 32x^6 - 48x^4 + 18x^2 - 1$$

$$T_7(x) = 64x^7 - 112x^5 + 56x^3 - 7x$$

$$T_8(x) = 128x^8 - 256x^6 + 160x^4 - 32x^2 + 1$$

$$T_9(x) = 256x^9 - 576x^7 + 432x^5 - 120x^3 + 9x$$

Polinomios de Chebyshev de tipo 2

$$U_{N+1} = 2 \cdot x \cdot U_N(x) - U_{N-1}(x)$$

$$U_0(x) = 1$$

$$U_1(x) = 2x$$

$$U_2(x) = 4x^2 - 1$$

$$U_3(x) = 8x^3 - 4x$$

$$U_4(x) = 16x^4 - 12x^2 + 1$$

$$U_5(x) = 32x^5 - 32x^3 + 6x$$

$$U_6(x) = 64x^6 - 80x^4 + 24x^2 - 1$$

$$U_7(x) = 128x^7 - 192x^5 + 80x^3 - 8x$$

$$U_8(x) = 256x^8 - 448x^6 + 340x^4 - 40x^2 + 1$$

$$U_9(x) = 512x^9 - 1024x^7 + 872x^5 - 160x^3 + 10x$$

Apéndice C

Polinomios de Bessel

$$B_N(s) = (2N - 1) \cdot B_{N-1}(s) + s^2 \cdot B_{N-2}(s)$$

$$B_0(s) = 1$$

$$B_1(s) = s + 1$$

$$B_2(s) = s^2 + 3s + 3$$

$$B_3(s) = s^3 + 6s^2 + 15s + 15$$

$$B_4(s) = s^4 + 10s^3 + 45s^2 + 105s + 105$$

$$B_5(s) = s^5 + 15s^4 + 105s^3 + 420s^2 + 945s + 945$$

$$B_6(s) = s^6 + 21s^5 + 210s^4 + 1260s^3 + 4725s^2 + 10395s + 10395$$

$$B_7(s) = s^7 + 28s^6 + 378s^5 + 3150s^4 + 17325s^3 + 62370s^2 + 135135s + 135135$$

$$B_8(s) = s^8 + 36s^7 + 630s^6 + 6930s^5 + 51975s^4 + 270270s^3 + 945945s^2 + 2027025s + 2027025$$

$$B_9(s) = s^9 + 45s^8 + 990s^7 + 13860s^6 + 135135s^5 + 945945s^4 + 4729725s^3 + 16216200s^2 + 34459425s + 34459425$$

Apéndice D

Desarrollo del cálculo de mínimos cuadrado

Para obtener los valores de m y b , usamos la condición

$$\sum [y_i - (mx_i + b)]^2 = \text{mínimo}, \quad (\text{D1})$$

o bien

$$\sum [y_i - (mx_i + b)]^2 = M \quad (\text{D2})$$

y la condición para que sea mínimo es

$$\frac{\partial M}{\partial m} = 0 \text{ y } \frac{\partial M}{\partial b} = 0, \quad (\text{D3})$$

por lo tanto

$$\frac{\partial M}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m} \left(\sum [y_i - (mx_i + b)]^2 \right) = 0. \quad (\text{D4})$$

Pero como m no influye directamente en la sumatoria, entonces

$$\frac{\partial M}{\partial m} = \sum \frac{\partial}{\partial m} \left([y_i - (mx_i + b)]^2 \right) = 0, \quad (\text{D5})$$

entonces

$$\sum 2[y_i - (mx_i + b)](-x_i) = 0, \quad (\text{D6})$$

por lo tanto

$$\sum [y_i x_i - mx_i^2 - bx_i] = 0, \quad (\text{D7})$$

por la propiedad de la sumatoria de la suma tenemos que

$$\sum [y_i x_i] - m \sum [x_i^2] - b \sum [x_i] = 0, \quad (\text{D8})$$

implica que

$$\sum[y_i x_i] = m \sum[x_i^2] + b \sum[x_i]. \quad (D9)$$

De igual manera tenemos

$$\frac{\partial M}{\partial b} = \frac{\partial}{\partial b} \left(\sum [y_i - (mx_i + b)]^2 \right) = 0, \quad (D10)$$

pero como b no influye directamente en la sumatoria, entonces

$$\sum \frac{\partial}{\partial b} \left([y_i - (mx_i + b)]^2 \right) = 0, \quad (D11)$$

entonces

$$\sum 2[y_i - (mx_i + b)](-1) = 0, \quad (D12)$$

por lo tanto

$$\sum [y_i - mx_i - b] = 0, \quad (D13)$$

por la propiedad de la sumatoria de la suma tenemos que

$$\sum [y_i] - m \sum [x_i] - bn = 0, \quad (D14)$$

implica que

$$\sum [y_i] = m \sum [x_i] + bn. \quad (D15)$$

Ahora tenemos un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas (ecuación D9 y D15)

$$\begin{cases} \sum [y_i x_i] = m \sum [x_i^2] + b \sum [x_i] \dots\dots\dots(9) \\ \sum [y_i] = m \sum [x_i] + bN \quad \dots\dots\dots(15) \end{cases} \quad (D16)$$

de la ecuación 15 tenemos que

$$b = \frac{\sum [y_i] - m \sum [x_i]}{N}, \quad (D17)$$

sustituimos en la ecuación 9 y tenemos

$$\sum[y_i x_i] = m \sum[x_i^2] + \left(\frac{\sum[y_i] - m \sum[x_i]}{N} \right) \sum[x_i], \quad (\text{D18})$$

o bien

$$\sum[y_i x_i] = m \sum[x_i^2] + \frac{\sum[y_i] \sum[x_i]}{N} - \frac{m (\sum[x_i])^2}{N}, \quad (\text{D19})$$

por lo tanto

$$\sum[y_i x_i] = m \left(\sum[x_i^2] - \frac{(\sum[x_i])^2}{N} \right) + \frac{\sum[y_i] \sum[x_i]}{N}, \quad (\text{D20})$$

entonces

$$\sum[y_i x_i] - \frac{\sum[y_i] \sum[x_i]}{N} = m \left(\sum[x_i^2] - \frac{(\sum[x_i])^2}{N} \right), \quad (\text{D21})$$

por lo tanto

$$m = \frac{\sum[y_i x_i] - \frac{\sum[y_i] \sum[x_i]}{N}}{\sum[x_i^2] - \frac{(\sum[x_i])^2}{N}}, \quad (\text{D22})$$

o bien

$$m = \frac{N \sum[y_i x_i] - \sum[y_i] \sum[x_i]}{N \sum[x_i^2] - (\sum[x_i])^2}. \quad (\text{D23})$$

De la ecuación 17 tenemos

$$b = \frac{\sum[y_i] - \left(\frac{N \sum[y_i x_i] - \sum[y_i] \sum[x_i]}{N \sum[x_i^2] - (\sum[x_i])^2} \right) \sum[x_i]}{N}, \quad (\text{D24})$$

o bien

$$b = \frac{N \sum [y_i] \sum [x_i^2] - \sum [y_i] (\sum [x_i])^2 - N \sum [y_i x_i] \sum [x_i] + \sum [y_i] (\sum [x_i])^2}{N (N \sum [x_i^2] - (\sum [x_i])^2)}, \quad (\text{D25})$$

por lo tanto

$$b = \frac{\sum [y_i] \sum [x_i^2] - \sum [y_i x_i] \sum [x_i]}{N \sum [x_i^2] - (\sum [x_i])^2}. \quad (\text{D26})$$

Apéndice E

Desarrollo de la desviación estándar

La media aritmética de un conjunto de valores x esta dada por

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j. \quad (\text{E1})$$

Para medir la desviación de cada uno de los valores x_i tenemos

$$(x_1 - \bar{x}) + (x_2 - \bar{x}) + \dots + (x_n - \bar{x}) = 0, \quad (\text{E2})$$

y la varianza para las x esta dada por

$$S_x^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2, \quad (\text{E3})$$

o bien

$$S_x^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_j^2 - 2\bar{x}x_j - \bar{x}^2). \quad (\text{E4})$$

Entonces

$$S_x^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j^2) - 2\bar{x} \sum_{j=1}^N (x_j) + N\bar{x}^2 \right), \quad (\text{E5})$$

Implica que

$$S_x^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j^2) - 2 \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (x_j) \right) \sum_{j=1}^N (x_j) + N \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (x_j) \right)^2 \right), \quad (\text{E6})$$

por lo tanto

$$S_x^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j^2) - \frac{2}{N} \left(\sum_{j=1}^N x_j \right)^2 + \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N x_j \right)^2 \right), \quad (\text{E7})$$

o bien

$$S_x^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N x_j \right)^2 \right), \quad (\text{E8})$$

finalmente

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N x_j \right)^2 \right)}. \quad (\text{E9})$$

La varianza para las y es

$$S_y^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (y_j - \bar{y})^2, \quad (\text{E10})$$

entonces

$$S_y^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (y_j^2 - 2\bar{y}y_j - \bar{y}^2), \quad (\text{E11})$$

implica que

$$S_y^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (y_j^2) - 2\bar{y} \sum_{j=1}^N (y_j) + N\bar{y}^2 \right), \quad (\text{E12})$$

por lo tanto

$$S_y^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (y_j^2) - 2 \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \right) \sum_{j=1}^N (y_j) + N \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \right)^2 \right), \quad (\text{E13})$$

o bien

$$S_y^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (y_j^2) - 2 \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N y_j \right)^2 + \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N y_j \right)^2 \right), \quad (\text{E14})$$

implica que

$$S_y^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (y_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N y_j \right)^2 \right), \quad (\text{E15})$$

finalmente

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (y_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N y_j \right)^2 \right)}. \quad (\text{E16})$$

La varianza para las xy es

$$S_{xy} = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})(y_j - \bar{y}), \quad (\text{E17})$$

entonces

$$S_{xy} = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_j y_j - x_j \bar{y} - \bar{x} y_j + \bar{x} \bar{y}), \quad (\text{E18})$$

implica que

$$S_{xy} = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j y_j) - \bar{y} \sum_{j=1}^N (x_j) - \bar{x} \sum_{j=1}^N (y_j) + N \bar{x} \bar{y} \right), \quad (\text{E19})$$

por lo tanto

$$S_{xy} = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j y_j) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \sum_{j=1}^N (x_j) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j \sum_{j=1}^N (y_j) + N \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \right), \quad (\text{E20})$$

entonces

$$S_{xy} = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j y_j) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \sum_{j=1}^N (x_j) \right). \quad (\text{E21})$$

Por lo tanto, el error cuadrático medio es

$$R = \frac{S_{xy}}{S_x S_y}, \quad (\text{E22})$$

entonces

$$R = \frac{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j y_j) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \sum_{j=1}^N (x_j) \right)}{\sqrt{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (x_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N x_j \right)^2 \right)} \sqrt{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N (y_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N y_j \right)^2 \right)}}, \quad (\text{E23})$$

entonces

$$R = \frac{\left(\sum_{j=1}^N (x_j y_j) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \sum_{j=1}^N (x_j) \right)}{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^N (x_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N x_j \right)^2 \right)} \sqrt{\left(\sum_{j=1}^N (y_j^2) - \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N y_j \right)^2 \right)}}. \quad (\text{E24})$$

Y la media aritmética esta dada por

$$r^2 = \frac{s_r - s_t}{s_t}, \quad (\text{E25})$$

donde $s_r = M$ (ecuación C2) y $s_t = \sum (y_j - \bar{y})^2$, por lo tanto

$$r^2 = \frac{\sum [y_i - (mx_i + b)]^2 - \sum (y_j - \bar{y})^2}{\sum (y_j - \bar{y})^2}, \quad (\text{E26})$$

implica que

$$r^2 = \frac{\sum [y_i^2] + \sum [(mx_i + b)^2] - 2 \sum [y_i (mx_i + b)] - \sum [y_j^2] - \sum [\bar{y}^2] + 2 \sum [y_j \bar{y}]}{\sum [y_j^2] + \sum [\bar{y}^2] - 2 \sum [y_j \bar{y}]} \quad (\text{E27})$$

entonces

$$r^2 = \frac{\sum[(mx_i + b)^2] - 2\sum[y_i(mx_i + b)] - \sum[\bar{y}^2] + 2\sum[y_j\bar{y}]}{\sum[y_j^2] + \sum[\bar{y}^2] - 2\sum[y_j\bar{y}]}, \quad (\text{E28})$$

por lo tanto

$$r^2 = \frac{m^2\sum[x_i^2] + Nb^2 + 2mb\sum[x_i] - 2m\sum[y_ix_i] - 2b\sum[y_i] - \sum[\bar{y}^2] + 2\sum[y_j\bar{y}]}{\sum[y_j^2] + N\bar{y}^2 - 2\sum[y_j\bar{y}]} \quad (\text{E29})$$

entonces

$$r^2 = \frac{m^2\sum[x_i^2] + Nb^2 + m(2b\sum[x_i] - 2\sum[y_ix_i]) - 2b\sum[y_i] - N\bar{y}^2 + 2\bar{y}\sum[y_j]}{\sum[y_j^2] + N\bar{y}^2 - 2\bar{y}\sum[y_j]} \quad (\text{E30})$$

por lo tanto

$$r^2 = \frac{m^2\sum[x_i^2] + m(2b\sum[x_i] - 2\sum[y_ix_i]) + Nb^2 - 2b\sum[y_i] + \frac{1}{N}\left(\sum y_j\right)^2}{\sum[y_j^2] - \frac{1}{N}\left(\sum y_j\right)^2} \quad (\text{E31})$$

o bien

$$r = \sqrt{\frac{m^2\sum[x_i^2] + m(2b\sum[x_i] - 2\sum[y_ix_i]) + Nb^2 - 2b\sum[y_i] + \frac{1}{N}\left(\sum y_j\right)^2}{\sum[y_j^2] - \frac{1}{N}\left(\sum y_j\right)^2}} \quad (\text{E32})$$

Apéndice F1
Programa para graficar

```
void CMaquinDlg::OnGraficar()
{
    // Programa creado por Lic. Cs. Físico Matemáticas José Benito Ruiz
    Carbajal
    CClientDC dlgDC(this);
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        fscanf(dato_tablax, "%lf \n", &x_bb);
        x_arreglo[i]=x_bb;
    }
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        fscanf(dato_tablay, "%lf \n", &y_bb);
        y_arreglo[i]=y_bb;
    }
    ///// Normaliza /////
    max=y_arreglo[0];
    for(i = 1; i < n; i++)
    {
        if(y_arreglo[i]>max)
        {
            max=y_arreglo[i];
        }
    }
    for (i = 0; i < n; i++)
    {
        x[i]=x_arreglo[i];
        y[i]=300*(y_arreglo[i]/max);
    }
}
```

```
}  
for (i = 0; i < n; i++)  
{  
    dlgDC.SetPixel(2*x[i] - 1560, (390 - y[i]), RGB(255, 0,0));  
}  
}
```

Apéndice F2

Programa para ajustar

```
void CMaquinDlg::OnAjustar()
{
    // Programa creado por Lic. Cs. Físico Matemáticas José Benito Ruiz
    Carbajal
    CClientDC dlgDC(this);
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        fscanf(dato_tablax, "%lf \n", &x_bb);
        x_arreglo[i]=x_bb;
    }
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        fscanf(dato_tablay, "%lf \n", &y_bb);
        y_arreglo[i]=y_bb;
    }
    ///// Normaliza /////
    max=y_arreglo[i];
    for(i = 1; i < n; i++)
    {
        if(y_arreglo[i]>max)
        {
            max=y_arreglo[i];
        }
    }
    for (i = 0; i < n; i++)
    {
        x[i]=x_arreglo[i];
```

```

        y[i]=300*(y_arreglo[i]/max);
    }
    s = m_iPotencia;
    UpdateData(TRUE);
    ///// METODO DE MINIMOS CUADRADOS /////
// Programa creado por Brasília y modificado por Lic. Cs. Físico Matemáticas
José Benito Ruiz Carbajal
    n_coefi = s + 1;
    for(i = 0; i <= n; i++)
    {
        cuenta_eva=cuenta_eva+1;
        if(y[i] < (1.0 * y[i - 5]) && y[i] < (1.0 * y[i + 5]))
        {
            if(s==1)
            {
                matri_z[1][cuenta_eva] = 1;
                matri_z[2][cuenta_eva] =x[i];
                matri_z[3][cuenta_eva] = y[i];
            }
            if(s==2)
            {
                matri_z[1][cuenta_eva] = 1;
                matri_z[2][cuenta_eva] = x[i];
                matri_z[3][cuenta_eva] = pow(x[i],2);
                matri_z[4][cuenta_eva] = y[i];
            }
            if(s==3)
            {
                matri_z[1][cuenta_eva] = 1;
                matri_z[2][cuenta_eva] = x[i];

```



```

        matri_z[3][cuenta_eva] = pow(x[i],2);
        matri_z[4][cuenta_eva] = pow(x[i],3);
        matri_z[5][cuenta_eva] = y[i];
    }
        .
        .
        .
        .
    if(s==9)
    {
        matri_z[1][cuenta_eva] = 1;
        matri_z[2][cuenta_eva] = x[i];
        matri_z[3][cuenta_eva] = pow(x[i],2);
        matri_z[4][cuenta_eva] = pow(x[i],3);
        matri_z[5][cuenta_eva] = pow(x[i],4);
        matri_z[6][cuenta_eva] = pow(x[i],5);
        matri_z[7][cuenta_eva] = pow(x[i],6);
        matri_z[8][cuenta_eva] = pow(x[i],7);
        matri_z[9][cuenta_eva] = pow(x[i],8);
        matri_z[9][cuenta_eva] = pow(x[i],9);
        matri_z[11][cuenta_eva] = y[i];
    }
}
for(i = 1; i <= n_coefi; i++)
{
    for(j = 1; j <= n_coefi + 1; j++)
    {
        t=0.0;
        for(k_k = 1; k_k <= n; k_k++)

```

```

        {
            t = t + (matri_z[i][k_k] * matri_z[j][k_k]);
            a_a[i][j] = t;
        }
    }
}
///// METODO DE GAUSS JORDAN /////
n_ecua = n_coefi;
m_m=n_ecua+1;
do
{
    if(a_a[1][1]==0) //operacion para hacer el cambio de renglones
    {
        k_k=m_m-1;
        for(i_i=2;i_i<=k_k;i_i++)
        {
            if(a_a[i_i][1]!=0)
            {
                for(j_j=1;j_j<=m_m;j_j++)
                {
                    apoyo=a_a[i_i][j_j];
                    a_a[i_i][j_j]=a_a[1][j_j];
                    a_a[1][j_j]=apoyo;
                }
            }
        }
    }
    else
    {
        for(j_j=2;j_j<=m_m;j_j++)

```

```

        {
            for(i_i=2;i_i<=n_ecua;i_i++)
            {
                b_b[i_i-1][j_j-1]=a_a[i_i][j_j]-a_a[1][j_j]*a_a[i_i][1]/a_a[1][1];
            }
        }
        for(j_j=2;j_j<=m_m;j_j++)
        {
            b_b[n_ecua][j_j-1]=a_a[1][j_j]/a_a[1][1];
        }
        m_m=m_m-1;
        for(j_j=1;j_j<=m_m;j_j++)
        {
            for(i_i=1;i_i<=n_ecua;i_i++)
            {
                a_a[i_i][j_j]=b_b[i_i][j_j];
            }
        }
    }
}
while(m_m>1);
///// SOLUCION DEL SISTEMA /////
a = a_a[1][1];
b = a_a[2][1];
c = a_a[3][1];
d = a_a[4][1];
e = a_a[5][1];
f = a_a[6][1];
g = a_a[7][1];
h = a_a[8][1];

```

```

l = a_a[9][1];
m = a_a[10][1];
for (i = 0; i < n; i++)
{
    rest[i] = y[i] - (m * pow(x[i],9) )+ (l * pow(x[i],8)) + (h *pow( x[i],7))
+ (g * pow(x[i],6)) + (f * pow(x[i],5)) + (e * pow(x[i],4)) + (d * pow(x[i],3)) + (c *
pow(x[i],2)) + (b * x[i]) + a;
}
vmin = rest[0];
for(i = 1; i < (n-1); i++)
{
    if(rest[i] < vmin)
    {
        vmin = rest[i];
    }
}
for (i = 0; i < n; i++)
{
    dlgDC.SetPixel((2 * x[i]) - 1560, (390 + vmin - rest[i]), RGB(0,255,0));
}
if( (datos_yy = fopen ( "Tabla_y_res.dat", "w")) == NULL)
    printf( "The file 'Tabla_y' was not opened\n");
for(i=0; i<n; i++)
{
    funcion_x = rest[i] - vmin;
    fprintf(datos_yy, " %.15lf \n", funcion_x);
}
fclose(datos_yy);
}

```

Apéndice F3

Programa para filtrar

```
void CMaquinDlg::OnFiltrar()
{
    // Programa creado por Lic. Cs. Físico Matemáticas José Benito Ruiz
    Carbajal

    CClientDC dlgDC(this);
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        fscanf(dato_tablax, "%lf \n", &x_bb);
        draman[i]=x_bb;
    }
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        fscanf(dato_tablay, "%lf \n", &y_bb);
        intensidad[i]=y_bb;
    }
    ////////// Filtros //////////

    UpdateData(TRUE);
    Frecorte=m_iFrecorte;
    Orden=m_iOrden;

    UpdateData(TRUE);
    switch(m_iButter)
    {
```

case 0:

```
//////// Transformada de fourier de la intensidad //////////
for(k=0;k<n;k++)
{
    for(j=0;j<n;j++)
    {
ExpecReal[k] += intensidad[j]*cos((-2*PI*j*k)/n);//Re(fft(intensidad))
Expeclma[k] += intensidad[j]*sin((-2*PI*j*k)/n);//Im(fft(intensidad))
    }
    ////////// Creación del filtro //////////
Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),(2*Orden))));//filtro
    EhR[k]=ExpecReal[k]*Filtro[k];//producto de la señal y el filtro
    EhI[k]=Expeclma[k]*Filtro[k];
}
//////// Transformada inversa de fourie/////
for(j=0;j<n;j++)
{
    for(k=0;k<n;k++)
    {
sefilta[j] += pow(n,-1)*EhR[k]*cos((2*PI*j*k)/n);//Re(fft(intensidad))
sefiltb[j] += pow(n,-
1)*EhI[k]*cos(((4*PI*j*k)+(PI*n))/(2*n)));//Re(fft(intensidad))
    }
sefiltrada[j] = sefilta[j] + sefiltb[j];
}
}
```

```

    for(j=0;j<n;j++)
    {
dlgDC.SetPixel((2 * draman[j]) - 1560, 390 - (sefiltrada[j]), RGB(0,0,255));
    }
    q=n-1;
    if( (datos_yyy = fopen ( "Tabla_y_fil.dat", "w")) == NULL)
        printf( "The file 'Tabla_y' was not opened\n");
    for(i=0; i<=q; i++)
    {
        funcion_x=sefiltrada[i];
        fprintf(datos_yyy, " %.15lf \n", funcion_x);
    }
    fclose(datos_yyy);
    break;
case 1:
    m_iOrden=1;
    break;
case 2:
    ////////// Transformada de fourier de la intensidad //////////
    for(k=0;k<n;k++)
    {
        for(j=0;j<n;j++)
        {

```

```

                ExpecReal[k]      +=      intensidad[j]*cos((-
2*PI*j*k)/n);//Re(fft(intensidad))

                ExpecIma[k]      +=      intensidad[j]*sin((-
2*PI*j*k)/n);//Im(fft(intensidad))

        }

        ////////// Creación del filtro //////////

        if(Orden==0)
        {
                Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow(1,2)));//filtro
        }

        if(Orden==1)
        {
                Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),(2))));//filtro
        }

        if(Orden==2)
        {
                Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((2*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),2)-
1),(2))));//filtro
        }

        if(Orden==3)
        {
                Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((4*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),3)-
3*((draman[k]-draman[0])/(Frecorte))),2))));//filtro
        }

        if(Orden==4)
        {

```



```
Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((8*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),4)-
8*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),2)+1),(2))));//filtro
```

```
}
```

```
if(Orden==5)
```

```
{
```

```
Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((16*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),5)-
20*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),3)+5*((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte))),2))));//filtro
```

```
}
```

```
if(Orden==6)
```

```
{
```

```
Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((32*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),6)-
48*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),4)+18*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),2)-1),(2))));//filtro
```

```
}
```

```
if(Orden==7)
```

```
{
```

```
Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((64*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),7)-
112*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),5)+56*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),3)-7*((draman[k]-draman[0])/(Frecorte))),2))));//filtro
```

```
}
```

```
if(Orden==8)
```

```
{
```

```
Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((128*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),8)-
256*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),6)+160*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),4)-32*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),2)+1),(2))));//filtro
```

```
}
```

```

        if(Orden==9)
        {
Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((256*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),9)-
576*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),7)+432*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),5)-120*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),3)+9*((draman[k]-draman[0])/(Frecorte))),2));//filtro
        }

        EhR[k]=ExpecReal[k]*Filtro[k];//producto de la señal y el filtro
        EhI[k]=ExpecIma[k]*Filtro[k];
    }

//////// Transformada inversa de fourier del producto de la señal y el filtro /
    for(j=0;j<n;j++)
    {
        for(k=0;k<n;k++)
        {
            sefilita[j] += pow(n,-1)*EhR[k]*cos((2*PI*j*k)/n);//Re(fft(intensidad))
            sefilitb[j] += pow(n,-
1)*EhI[k]*cos(((4*PI*j*k)+(PI*n))/(2*n));//Re(fft(intensidad))
        }
        sefiltrada[j] = sefilita[j] + sefilitb[j];
    }
    for(j=0;j<n;j++)
    {
dlgDC.SetPixel((2 * draman[j]) - 1560, 390 - sefiltrada[j], RGB(0,0,255));
    }
    q=n-1;

```

```

if( (datos_yyy = fopen ( "Tabla_y_fil.dat", "w")) == NULL)
    printf( "The file 'Tabla_y' was not opened\n");
for(i=0; i<=q; i++)
{
    funcion_x=sefiltrada[i];
    fprintf(datos_yyy, " %.15lf \n", funcion_x);
}
fclose(datos_yyy);
break;
case 3:
    ////////// Transformada de fourier de la intensidad //////////
    for(k=0;k<n;k++)
    {
        for(j=0;j<n;j++)
        {
ExpecReal[k] += intensidad[j]*cos((-2*PI*j*k)/n);//Re(fft(intensidad))
ExpecIma[k] += intensidad[j]*sin((-2*PI*j*k)/n);//Im(fft(intensidad))
        }
    ////////// Creación del filtro //////////
    if(Orden==0)
    {
        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow(1,2)));//filtro
    }
    if(Orden==1)
    {

```

```

Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow(2*((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),(2))));//filtro
    }
    if(Orden==2)
    {
        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((4*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),2)-1),(2))));//filtro
    }
    if(Orden==3)
    {
        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((8*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),3)-4*((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),(2))));//filtro
    }
    if(Orden==4)
    {
        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((16*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),4)-12*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),2)+1),(2))));//filtro
    }
    if(Orden==5)
    {
        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((32*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),5)-32*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),3)+6*((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),(2))));//filtro
    }
    if(Orden==6)
    {

```

```

        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((64*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),6)-80*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),4)+24*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),2)-
1),2)));//filtro

```

```

    }

```

```

    if(Orden==7)

```

```

    {

```

```

        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((128*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),7)-192*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),5)+80*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),3)-
8*((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),2)));//filtro

```

```

    }

```

```

    if(Orden==8)

```

```

    {

```

```

        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((256*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),8)-448*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),6)+340*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),4)-
40*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),2)+1),2)));//filtro

```

```

    }

```

```

    if(Orden==9)

```

```

    {

```

```

        Filtro[k]=sqrt(1/(1+pow((512*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),9)-1024*pow(((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),7)+872*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),5)-
160*pow(((draman[k]-draman[0])/(Frecorte)),3)+10*((draman[k]-
draman[0])/(Frecorte)),2)));//filtro

```

```

    }

```

```

    EhR[k]=ExpecReal[k]*Filtro[k];//producto de la señal y el filtro

```

```

    EhI[k]=ExpecIma[k]*Filtro[k];

```

```

    }

    ////////// Transformada inversa de fourier del producto de la señal y el filtro //////////

    for(j=0;j<n;j++)
    {
        for(k=0;k<n;k++)
        {
            sefilita[j] += pow(n,-
1)*EhR[k]*cos((2*PI*j*k)/n);//Re(fft(intensidad))
            sefilitb[j] += pow(n,-
1)*EhI[k]*cos(((4*PI*j*k)+(PI*n))/(2*n));//Re(fft(intensidad))
        }
        sefiltrada[j] = sefilita[j] + sefilitb[j];
    }
    for(j=0;j<n;j++)
    {
        dlgDC.SetPixel((2 * draman[j]) - 1560, 390 - sefiltrada[j], RGB(0,0,255));
    }
    q=n-1;
    if( (datos_yyy = fopen ( "Tabla_y_fil.dat", "w")) == NULL)
        printf( "The file 'Tabla_y' was not opened\n");
    for(i=0; i<=q; i++)
    {
        funcion_x=sefiltrada[i];
        fprintf(datos_yyy, " %.15lf \n", funcion_x);
    }
        fclose(datos_yyy);

```

```
        break;
    }
    UpdateData(FALSE);
}
```

Apéndice F4

Programa para detectar picos

```
void CMaquinDlg::OnPicos()
{
    // Programa creado por Lic. Cs. Físico Matemáticas José Benito Ruiz
    Carbajal

    CClientDC dlgDC(this);
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        fscanf(dato_tablax, "%lf \n", &x_bb);
        x[i]=x_bb;
    }
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        fscanf(dato_tablay, "%lf \n", &y_bb);
        y[i]=y_bb;
    }
    for(i = 0; i < n; i++)
    {
        if((y[i] > 1.0*y[i - 1]) && (y[i] > 1.0*y[i + 1]))
        {
            for (v = 0; v < y[i]; v++)
            {
                dlgDC.SetPixel ((2 * x[i]) - 1560, (390 - (v)), RGB(0,0,255));
            }
        }
    }
}
```


}
}
}
}