

SEPARACIÓN ESPECTRAL EN ESPECTROSCOPIA DE IMÁGENES RAMAN UTILIZANDO MUESTREO COMPRESIVO

JONATHAN ARLEY MONSALVE SALAZAR

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE SISTEMAS E INFORMÁTICA
BUCARAMANGA
2015

SEPARACIÓN ESPECTRAL EN ESPECTROSCOPIA DE IMÁGENES RAMAN UTILIZANDO MUESTREO COMPRESIVO

JONATHAN ARLEY MONSALVE SALAZAR

Trabajo de investigación para optar por el título de:
Ingeniero de Sistemas e Informática

Director:

Ms.(c), HÉCTOR MIGUEL VARGAS GARCÍA

Codirector:

Ph.D., HENRY ARGUELLO FUENTES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE SISTEMAS E INFORMÁTICA
BUCARAMANGA

2015

A mi madre, Esperanza Salazar, con su esfuerzo y dedicación hace posible este logro a pesar de las dificultades.

A mi padre, Evelio Monsalve, por su apoyo y confianza en que podía lograrlo.

A mi abuela Marina, su fe en mi me dio la fuerza para continuar y completar este objetivo.

Agradecimientos

Agradezco al profesor Henry por sus enseñanzas, entrega, confianza, y por permitirme hacer parte del grupo de investigación, así como de abrirme la puerta al mundo de la investigación.

Al ingeniero Hector por su acompañamiento y tiempo dedicado en este proceso.

A los amigos que hicieron parte de cada etapa, por llenar este proceso de gratas vivencia, en especial a mis compañeros del grupo HDSP.

A los profesores que en cada materia forjaron la base para llegar al final de esta meta.

Índice general

INTRODUCCIÓN	13
1 SEPARACIÓN ESPECTRAL	15
1.1 PROBLEMA SUPERVISADO Y NO SUPERVISADO	16
1.2 MODELOS DE MEZCLADO	18
1.2.1 Modelo lineal (LMM)	18
1.2.2 Modelo no lineal	20
2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	22
3 MUESTREO COMPRESIVO	27
3.1 ESCASES Y CAPACIDAD DE COMPRESIÓN	27
3.2 MUESTREO Y RECONSTRUCCIÓN DE LA SEÑAL	29
3.3 ARQUITECTURA ÓPTICA CASSI	31
3.3.1 Arquitectura CASSI en Raman	35
4 SEPARACIÓN ESPECTRAL COMPRESIVA EN IMÁGENES RAMAN	37
4.1 PROBLEMA INVERSO	41
5 RESULTADOS Y SIMULACIONES	46
6 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	51
6.1 CONCLUSIONES	51
6.2 TRABAJO FUTURO	52
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	53

Índice de figuras

1.1	Ilustración de la mezcla espectral	15
1.2	Extracción de componentes	17
1.3	Modelos de mezclado	19
2.1	Diagrama energético	22
2.2	Ejemplo de un espectro Raman	23
2.3	Espectro Raman del yeso	25
2.4	Construcción del cubo de datos	26
3.1	Ilustración del concepto de compresibilidad	28
3.2	muestreo aleatorio de una señal	29
3.3	Representación escasa de una señal	29
3.4	Reconstrucción de una señal usando CS	30
3.5	Ejemplo de una apertura codificada	31
3.6	Arquitectura CASSI	32
3.7	Mediciones en CASSI	34
3.8	imagen hiperespectral	34
3.9	imagen hiperespectral reconstruida	35
3.10	Representación en RGB de un cubo de datos Raman	36
3.11	Reconstrucción cubo de datos Raman	36
4.1	Representación esquemática de separación espectral escasa	38
4.2	Ruido de fluorescencia	39
4.3	Variabilidad de espectros Raman	40
4.4	Diagrama de flujo para la adquisición de medidas comprimidas	43
4.5	Diagrama de flujo para la extracción de la matriz de abundancias	44
5.1	Mapa de abundancias	46
5.2	SRE con respecto a la transmitancia	47
5.3	Pixel puro para la imagen 1	49

5.4 Pixel puro para la imagen 2 50

Índice de Tablas

5.1	Resultados para el cubo de datos sintético	48
5.2	Resultados para el cubo de datos sintético	48
5.3	Resultados para el cubo de datos real	49
5.4	Resultados para el cubo de datos real	49

Resumen

TITULO: SEPARACIÓN ESPECTRAL EN ESPECTROSCOPIA DE IMÁGENES RAMAN UTILIZANDO MUESTREO COMPRESIVO¹

AUTOR: JONATHAN ARLEY MONSALVE SALAZAR ²

PALABRAS CLAVE: Espectroscopia Raman, muestreo compresivo, separación espectral, sistema de muestreo basado en aperturas codificadas, CASSI.

La espectroscopia Raman es una técnica usada para la caracterización de los componentes bioquímicos de una muestra de manera no invasiva, aprovechando el efecto de dispersión Raman. La información adquirida en este procedimiento se representa por medio de imágenes en tres dimensiones, o cubos de datos. Generalmente es necesario el muestreo de grandes cantidades de información, por lo que los tiempos de adquisición son elevados; más importante aún, en muchos pixeles de la imagen la información captada es una mezcla de varios componentes, lo que provoca una reducción en la precisión al momento de clasificar las sustancias en una escena. Por esto, los métodos de separación espectral han surgido como una solución al problema de mezclado espectral, especialmente el modelo lineal donde cada pixel se expresa como una mezcla lineal de firmas puras. Por otro lado, la teoría de muestreo compresivo (CS) brinda la posibilidad de disminuir las grandes cantidades de información, así mismo los tiempos de adquisición del procedimiento; esta teoría establece que se puede recuperar el cubo de datos con muchas menos mediciones que las dictadas por el criterio de Nyquist, un ejemplo de una implementación óptica eficiente de esta teoría es el sistema de medición basado en aperturas codificadas (CASSI, de su sigla en inglés). En este trabajo se estudia la aplicación de la técnica de separación espectral sobre mediciones hechas con el sistema CASSI a imágenes de espectroscopia Raman usando el algoritmo SUnSAL, al cual se le adicionó un paso de escalamiento de firmas puras. Las simulaciones muestran que con solo un 30% de los datos se puede recuperar la matriz de abundancias de manera muy precisa. Para ello se usó un cubo de datos sintético y uno real, y se compararon los resultados obtenidos con las mediciones comprimidas y las adquiridas de manera tradicional.

¹Trabajo de Investigación

²Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de Ingeniería de Sistemas e Informática. Director, Héctor Miguel Vargas García, codirector Henry Arguello.

Abstract

TITLE: SPECTRAL RAMAN UNMIXING FROM CASSI SYSTEM COMPRESSIVE MEASUREMENTS ¹

AUTHOR: JONATHAN ARLEY MONSALVE SALAZAR ²

KEYWORDS: Raman spectroscopy, compressive sensing, unmixing, coded aperture snapshot spectral imaging, CASSI.

Raman spectroscopy is a noninvasive technique to characterize the biochemical components of a sample that uses the Raman scattering effect. This phenomenon occurs due to the interaction between the sample molecules and the photons fired by a laser. A three-dimensional image (3D) known as data cube is generated by measuring a spatial zone using Raman spectroscopy. The data cube has two spatial dimensions and the third one is the variation of the photon energy. This Raman data cube has a large size (about 1000 spectral bands per pixel) such that the acquisition time is extremely high. Furthermore, many pixels capture information from a mixture of several components, which originates a decreasing in accuracy to classify substances in the scene. Thus, unmixing methods emerge as a solution to the mixing problem, usually under the linear model (LMM) assumption where each pixel is modeled as a linear mixture of pure signatures (endmembers). Additionally, the recently theory of compressive sensing (CS) provides a solution to the excessive size of the data cube and its long acquisition time process. This theory dictates that one can recover the data cube with far fewer measurements than those dictated by the Nyquist criterion, an efficient optical implementation of this theory is the coded aperture snapshot spectral imaging (CASSI) system. This work presents the spectral unmixing process on CASSI measurements of Raman spectral images. The SUNSAL algorithm is modified to be used with CASSI images such that a signature re-scaling step is added to the SUNSAL algorithm. Extensive simulations with real and synthetic Raman data cubes show that only 30 % of the compressive measurements are needed to accurately recover the abundance matrices.

¹Research Work

²Department of Systems Engineering and Informatics. Advisor, Héctor Miguel Vargas, co-advisor Henry Arguello Fuentes.

INTRODUCCIÓN

Las técnicas de espectroscopia son métodos que consisten fundamentalmente en hacer incidir un haz de luz sobre un material u objeto, con esta interacción las ondas de luz sufren cambios que son analizados para extraer la información de interés [1, 2], específicamente la espectroscopia Raman se basa en el fenómeno de dispersión para la obtención de información acerca de la composición del objeto.

La espectroscopia Raman es un mecanismo usado para la caracterización de los componentes bioquímicos de un objeto de manera no invasiva, sin agregar algún componente químico o alterar la muestra [1, 3]. En el proceso de muestreo se dispara un láser monocromático (donde predomina la luz de una sola longitud de onda), que puede estar en el rango de luz infrarroja, visible o ultravioleta, hacia la muestra; de esa interacción resulta un fenómeno conocido como dispersión Raman, en el cual se altera la energía de los fotones incidentes, esta energía es cuantificable y está relacionada con los componentes presentes en la muestra. La espectroscopia Raman puede ser usada en componentes en estado líquido, sólido o gaseoso, por lo cual es ampliamente usada en biomedicina, industria petroquímica, farmacéutica y alimenticia, entre otras áreas [4, 5]. Al realizarse el muestreo sobre un área se obtiene una imagen en tres dimensiones conocida como cubo de datos. Este procedimiento requiere de tiempo considerable para medir cada espectro, pues toma alrededor de 1 segundo pixel a pixel y debido a que el proceso se debe hacer un pixel a la vez, el tiempo de muestreo crece de manera exponencial al aumentar el tamaño del cubo. Adicionalmente, el cubo de datos resultante puede ocupar grandes cantidades de memoria debido a que un espectro Raman tiene alrededor de mil bandas. Desde esta perspectiva se plantea el uso de la teoría de muestreo compresivo (CS), pues permite disminuir el tiempo de muestreo y el tamaño del cubo de datos. Un ejemplo de implementación óptica de esta teoría es el sistema de muestreo basado en aperturas codificadas (CASSI). El sistema CASSI puede ser usado de manera satisfactoria en imágenes de espectroscopia Raman.

Sin embargo, al obtener el cubo de datos comprimido el desafío consiste en proce-

sar y extraer la información importante sin descomprimirlo, como detección de objetivos, identificación de componentes de un objeto, entre otros; en este trabajo se aborda el problema de separación espectral en las imágenes de espectroscopia Raman sobre mediciones hechas con CASSI. La separación espectral se refiere a la extracción de los componentes y sus respectivas abundancias presentes en un píxel en el que se presenta una mezcla de los miembros presentes, debido a la baja resolución del sensor [6, 7, 8].

Para la separación espectral, se usa el modelo lineal (LMM) en el cual cada píxel se modela como una combinación lineal de un conjunto de firmas puras (*endmembers*) y sus respectivas abundancias. A pesar de que la mezcla no se comporta linealmente en la mayoría de los casos, el modelo LMM es ampliamente usado por su sencillez y porque los resultados obtenidos han sido lo suficientemente precisos en la mayoría de los casos [9]. En espectroscopia Raman el efecto de mezclado es común, pues el tamaño de los componentes tratados es microscópico, y en la industria farmacéutica, por ejemplo, una textura homogénea es poco deseada [5]. El objetivo es poder discernir los componentes que están presentes en determinada muestra con la mayor precisión posible, de manera eficiente para esto se aprovecha la tecnología del sistema CASSI con la que se logra disminuir el tiempo de muestreo, el tamaño del cubo de datos y aumentar la precisión en procesos posteriores de identificación de componentes.

Capítulo 1

SEPARACIÓN ESPECTRAL

La espectroscopia es una tecnología muy usada puesto que permite obtener mucha más información de una escena en comparación con la fotografía tradicional, gracias a que se adquiere la medición de la variación espectral de la escena en cientos o miles de bandas, facilitando la identificación de componentes en la zona de estudio por medio de un análisis espectroscópico. Esta tecnología es ampliamente usada en la industria militar, farmacéutica, bioquímica, forense entre otros [1, 6, 10, 11]. Por otro lado, la información capturada por un pixel de un sensor espectral usualmente corresponde a la mezcla de los espectros de varios materiales presentes en el objetivo, esto ocasiona una reducción en la precisión en la identificación de los compuestos presentes en dicho objetivo. La figura 1.1 ilustra este concepto conocido como mezclado espectral. Las técnicas de separación espectral (del inglés *spectral unmixing* SU) abordan este problema y su objetivo es encontrar las firmas de los componentes puros (*endmembers*) y sus respectivas contribuciones relativas (abundancias) [12].

Ilustración de la mezcla espectral

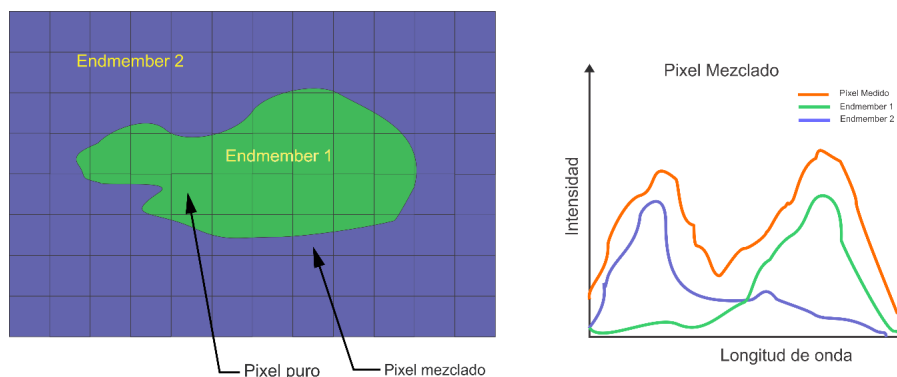


Figura 1.1: Ilustración de la mezcla espectral de 2 componentes.

Si se conoce la cantidad de *endmembers* y sus firmas el problema se conoce

como supervisado, ya que solo se debe encontrar la matriz de abundancias usando una librería de firmas; por otro lado, si las firmas no se conocen el problema es no supervisado y la solución se enfoca en encontrar primero el conjunto de firmas correspondientes a los *endmembers* a partir de la imagen captada, y posteriormente calcular la matriz de abundancias. Sin embargo, el cálculo de estos conjuntos (firmas y abundancias) depende del modelo de mezclado que se asuma. El modelo describe cómo se forma el pixel mezclado medido por el instrumento de medición [13, 14].

1.1. PROBLEMA SUPERVISADO Y NO SUPERVISADO

En muchos casos, al obtener un cubo de datos, se conoce a priori los componentes que están presentes, por lo tanto la tarea se reduce a encontrar el conjunto de abundancias para cada pixel. Sin embargo, en los casos en que no se tiene conocimiento de la escena objetivo, se debe encontrar la matriz con las firmas espectrales de los componentes puros $\mathbf{W} = [\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_{N_e}] \in \mathbb{R}^{L \times N_e}$ donde L es el número de bandas espectrales, N_e es la cantidad de miembros puros, (\mathbf{w}_i es la firma del *i-ésimo* componente); y el conjunto de abundancias $\mathbf{A} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_N] \in \mathbb{R}^{N_e \times N}$ con N siendo la dimensión espacial ($\mathbf{a}_i \in \mathbb{R}^{N_e}$ es el conjunto de abundancias para el *i-ésimo* pixel). Asumiendo un modelo lineal el cubo de datos $\mathbf{Y} = [\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_N] \in \mathbb{R}^{L \times N}$, la información del *i-ésimo* pixel puede expresarse como [10, 15]

$$\mathbf{y}_i = \mathbf{W}\mathbf{a}_i + \mathbf{v}, \quad (1.1)$$

donde \mathbf{v} representa el ruido.

A partir de las medidas \mathbf{Y} se puede recuperar la matriz de firmas espectrales \mathbf{W} , ya que bajo el enfoque geométrico se aprovecha el hecho de que \mathbf{Y} pertenece a un polígono convexo definido matemáticamente como:

$$C = \text{conv}\{\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_{N_e}\} = \mathbf{Y} = \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \theta_i \mathbf{w}_i \mid \theta_i \geq 0 \mid \sum_{i=1}^{N_e} \theta_i = 1 \right\} \quad (1.2)$$

Este conjunto es conocido como $(N - 1)$ -*simplex* o simplemente *simplex* [6, 15], sus vértices corresponden a las firmas puras o *endmembers*, la figura 1.2a) ilustra de mejor manera el concepto anteriormente expuesto. El objetivo es encontrar el *simplex* que mejor se adecue a la nube de puntos \mathbf{y}_i descritos en la ecuación 1.1,

Extracción de componentes

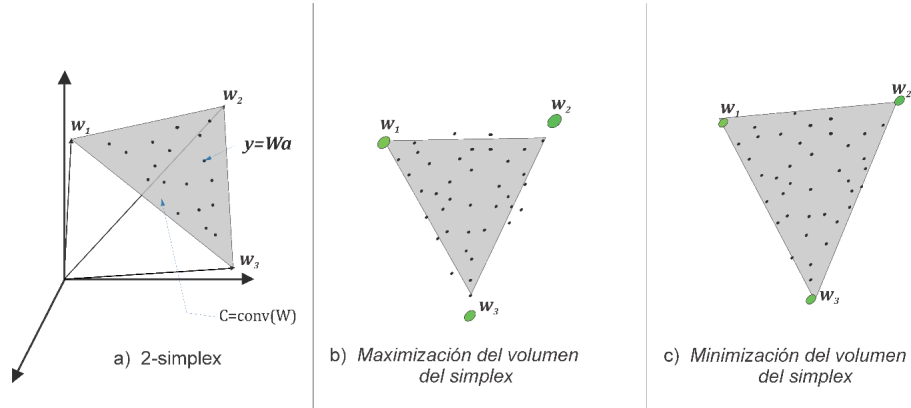


Figura 1.2: Representación esquemática de a) 2-*simplex*, b) enfoque de maximización del volumen del *simplex* y c) minimización del volumen del *simplex*.

para ello se puede enfocar el problema de 2 maneras. La primera es la maximización del volumen del *simplex* con el cual se busca el *simplex* de mayor volumen que este contenido en el conjunto convexo formado por \mathcal{Y} , la figura 1.2b muestra un ejemplo de esto, el mayor inconveniente es que debido a que el *simplex* que se busca está contenido en el conjunto convexo, en este último debe haber presencia de pixeles puros para que de esta manera los endmembers pertenezcan al *simplex* encontrado [16] [10].

El segundo enfoque es el de minimización del volumen del *simplex* donde se busca el *simplex* con menor volumen, de tal manera que encierre a todos los pixeles medidos, eliminando la necesidad de pixeles puros en el cubo de datos que es un escenario mucho más realista, la figura 1.2c) ilustra este enfoque. Se define y_k como pixel puro si:

$$y_k = \mathbf{W}e_j, \quad (1.3)$$

donde \mathbf{W} es la matriz de firmas usada en la ecuación 1.1 y e_j es un vector unitario que tiene su único valor diferente de cero en la j -ésima posición. Finalmente una vez hallado el *simplex* que más se adecue, sus vértices constituirán las firmas de los miembros puros presentes en la escena, es decir, forman la matriz \mathbf{W} que se muestra en la ecuación (1.1).

1.2. MODELOS DE MEZCLADO

Para buscar una solución al problema del mezclado espectral, se debe definir qué modelo usar, dicho modelo describe de manera analítica cómo ocurre la mezcla de los *endmembers* antes de ser integrado en el sensor y consecuentemente los algoritmos de separación espectral realizan la operación inversa. Actualmente estos modelos se pueden clasificar como lineal (LMM) o no lineal.

1.2.1 Modelo lineal (LMM) El modelo lineal es ampliamente usado porque conduce a aproximaciones lo suficientemente precisas en la mayoría de los casos a pesar de su simplicidad, por lo que es aceptado en muchos escenarios [15]. Con este modelo se asume que los fotones incidentes interactúan con un solo material antes de alcanzar el sensor, por lo cual un pixel $\mathbf{y}_k \in \mathbb{R}^L$, con L el número de bandas espectrales; puede expresarse como una combinación lineal dada por:

$$\mathbf{y}[n] = \sum_{i=1}^N \mathbf{w}_i a_{ij}[n] + \mathbf{v} = \mathbf{W} \mathbf{a}_j[n] + \mathbf{v}, \quad (1.4)$$

para $n = 1, 2, \dots, L$, y $\mathbf{w}_i \in \mathbb{R}^L$, ($i = 1, 2, \dots, N_e$) es el vector que contiene la firma espectral del i -ésimo *endmember*, N_e es el número de firmas puras presentes en la escena. Se define entonces la matriz $\mathbf{W} = [\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_{N_e}]$ que contiene todas las firmas de los miembros puros; \mathbf{a}_j es el vector de abundancias para el j -ésimo pixel [6, 17] y \mathbf{v} es ruido aditivo. La figura 1.3a) ilustra el fenómeno de mezclado bajo el modelo lineal. Además, para que la respuesta sea físicamente correcta, el vector de abundancias debe cumplir la condición de que la suma de todos los componentes de \mathbf{a}_j sea uno (*ASC abundances sum-to-one constraint*) y la condición que todos sus elementos sean positivos (*ANC abundances non-negativity constraint*) [18], matemáticamente estas restricciones se expresan respectivamente como:

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} = 1 \quad (1.5)$$

y,

$$a_{ij} \geq 0 (i = 1, 2, \dots, N_e). \quad (1.6)$$

Sin embargo, en muchos casos la condición ASC puede ser violada debido a la variabilidad de las firmas de los miembros puros u a otros factores [19, 20] por lo que en aplicaciones prácticas usualmente no se toma en cuenta.

Modelos de mezclado

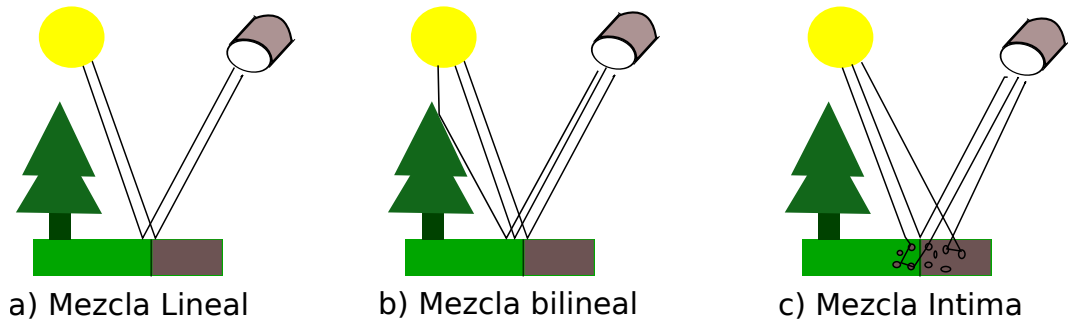


Figura 1.3: Representación esquemática de modelo de mezcla a) lineal, b) bilineal e c) íntima.

Una forma para intentar solucionar el problema 1.4 es por medio de la minimización de mínimos cuadrados (LS *least squares minimization*):

$$\min \| \mathbf{W}\mathbf{a} - \mathbf{y} \|_2^2, \quad (1.7)$$

donde $\| \cdot \|_2$ es la norma euclidiana. Por ende el vector \mathbf{a} se obtiene directamente por:

$$\mathbf{a} = (\mathbf{W}^T \mathbf{W})^{-1} \mathbf{W}^T \mathbf{y} \quad (1.8)$$

No obstante la solución dada por esta fórmula puede contener valores negativos, lo cual no es físicamente posible. Además de esto, este tipo de soluciones suele ser densa es decir que la mayoría de los elementos de este vector son diferentes de cero. El problema radica en que usualmente el vector \mathbf{a} es escaso, lo cual quiere decir que solo unos pocos coeficientes son diferentes de cero [21], esto se justifica físicamente porque la mezcla ocurrida en un pixel suele involucrar una pequeña cantidad de componentes. Una forma de corregir las soluciones generadas por (1.11) es imponer restricciones como ASC y ANC para obtener el modelo de mínimos

cuadrados limitado (CLS *constrained least squares*):

$$\min_a \|\mathbf{W}\mathbf{a} - \mathbf{y}\|_2^2 \text{ sujeto a } a_i \geq 0 \sum_{i=1}^{Ne} a_i = 1. \quad (1.9)$$

La anterior solución tiende a producir soluciones escasas y positivas, sin embargo la restricción ASC no es práctica, por lo cual suele modificarse omitiendo dicha restricción y agregando un regularizador con la norma l_0 a la ecuación 1.9 para producir soluciones escasas:

$$\min_a \frac{1}{2} \|\mathbf{W}\mathbf{a} - \mathbf{y}\|_2^2 + \tau \|\mathbf{a}\|_0 \text{ sujeto a } a_i \geq 0 \quad (1.10)$$

Con $\|\cdot\|_0$ la norma l_0 , que es el conteo de componentes diferentes de cero, y τ un parámetro de regularización. Sin embargo el problema (1.10) es NP-complejo, es decir que no puede ser solucionado en tiempo polinomial [17, 22, 23]. Por esto, usualmente, el problema es relajado a:

$$\min_a \frac{1}{2} \|\mathbf{W}\mathbf{a} - \mathbf{y}\|_2^2 + \tau \|\mathbf{a}\|_1 \text{ sujeto a } a_i \geq 0 \quad (1.11)$$

Este problema es conocido como *basis pursuit denoising*, para el cual se han desarrollado una gran variedad de algoritmos, que promueven la escases en las respuestas, aprovechando el hecho de que el vector de abundancias suele serlo y que la norma l_1 usualmente genera soluciones dispersas.

1.2.2 Modelo no lineal Aunque en este trabajo se abordará el problema de mezclado espectral asumiendo un comportamiento lineal, a continuación se da una pequeña introducción del modelo no lineal. En algunas aplicaciones el LMM no representa una aproximación lo suficientemente precisa, por ejemplo en algunos escenarios microscópicos, pues debido a la proximidad de los componentes, los fotones interactúan con varios materiales antes de alcanzar el sensor, de esta manera la información captada por el sensor contiene participación de componentes vecinos que no están presentes en el pixel medido, este escenario es conocido como mezcla íntima. Otro escenario típico en el que el comportamiento es altamente no lineal, corresponde a la escena multicapas, donde los fotones incidentes interactúan con varias capas del material antes de alcanzar el sensor, este escenario es conocido como bilineal debido a que se asume que los fotones interactúan a lo mucho con

2 capas (dado que si el fotón interactúa con más capas la información de más de dos capas puede ser despreciable) [12, 19]. La figura 1.3 muestra un ejemplo de estos dos escenarios. La desventaja de este modelo es su complicada formulación matemática, que además involucra un avanzado conocimiento físico de la escena.

Capítulo 2

ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica con la cual se puede identificar la mayoría de compuestos orgánicos o inorgánico; funciona disparando un haz de luz monocromática hacia un material y analizando la luz dispersada, tal que la mayoría de la luz lo hace sin cambios en su frecuencia (elásticamente), pero una pequeña parte se dispersa inelásticamente mostrando cambios en su energía, estas alteraciones proporcionan información acerca del componente presente en la muestra. Además, tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva pues la muestra no requiere ningún tipo de preparación [11].

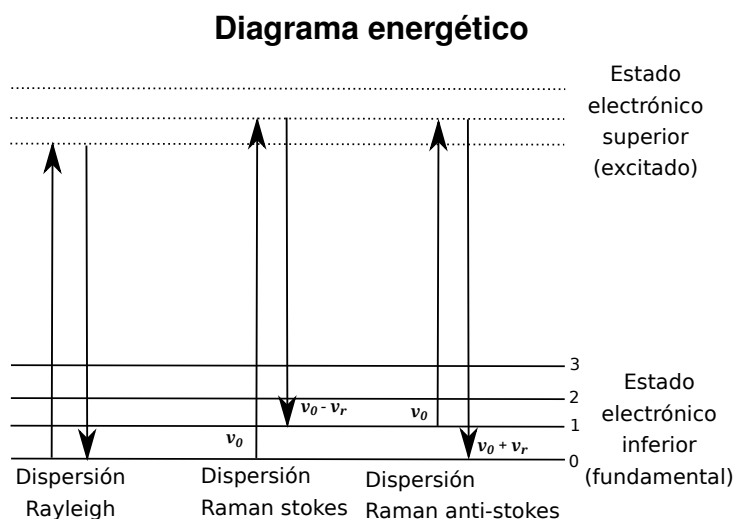


Figura 2.1: Diagrama energético, las líneas horizontales representan niveles de energía, las líneas verticales ilustran los cambios energéticos ocurridos en las moléculas
modificado: Sala, Oawaldo 1996

Al hacer incidir un haz de luz monocromático con frecuencia ν_0 sobre un material, la mayor parte de esta se dispersa con la misma frecuencia, este fenómeno se conoce como dispersión Rayleigh. Una pequeña parte de la luz se dispersa con variaciones en su frecuencia, resultado de la interacción de los fotones con el ma-

terial, a este fenómeno se le llama dispersión Raman, los cambios en la frecuencia son únicos en cada material y se producen cuando hay un intercambio de energía entre el fotón y la molécula (que ocurre en 1 de cada 10^{11} fotones incidentes) en el choque. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula y se da lugar a la dispersión Raman *Stokes*. Por otro lado si el fotón sale con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ ocurrió una transferencia de energía de la molécula al fotón y se produce la dispersión *anti-Stokes* como se ilustra en la figura 2.1.

Son estos cambios ν_r los que se usan para la identificación del material [2, 11], sin embargo estos dos fenómenos son equivalentes en el sentido de que ambos tipos de dispersión aportan la misma información, por lo que se puede usar uno o el otro. Para estudiar dicho fenómeno se representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado, que está dado por:

$$\nu = \nu/c = 1/\lambda [cm^{-1}]. \quad (2.1)$$

Este desplazamiento o cambio en la frecuencia es independiente de la frecuencia del haz de luz incidente por eso la frecuencia ν_0 suele dibujarse en el origen y la dispersión *Stokes* y *anti-Stokes* en el eje de las abscisas:

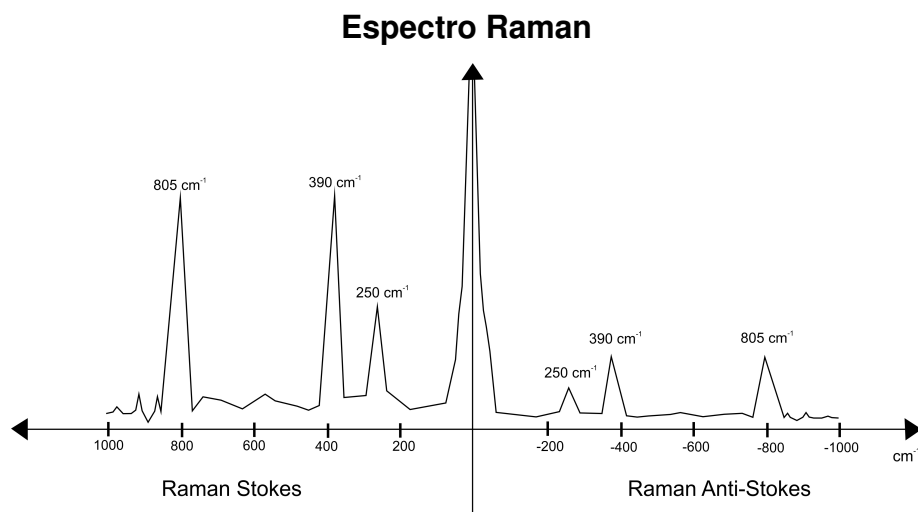


Figura 2.2: ejemplo de un espectro Raman y su representación gráfica
modificado: Sala, Oawaldo 1996

Generalmente la dispersión Raman *Stokes* es mucho mayor a la *anti-Stokes* debido a que a temperatura ambiente el 99% de las moléculas se encuentran en un estado vibracional de menor energía según la ley de distribución de energías de Maxwell, esto se ve reflejado en que la dispersión *Stokes* sea alrededor de 100 veces mayor que la *anti-Stokes*. Por esta razón usualmente se trabaja midiendo solo la dispersión Raman *Stokes*, sin embargo en algunas ocasiones el ruido de fluorescencia puede afectar tanto a la dispersión Raman *Stokes* que se hace imposible determinar la presencia de alguna firma, en estos casos la dispersión *anti-Stokes* puede ser usada debido a que usualmente no se ve afectada por el ruido de fluorescencia.

La espectroscopia Raman sufre de diferentes tipos de ruido tales como ruido de disparo, ruido de fluorescencia, ruido cósmico, entre otros, de ellos el más importante y común es el ruido de fluorescencia ya que en ocasiones es tan grande en magnitud en comparación con el espectro Raman que puede simplemente ocultar la firma aunque se han desarrollado métodos para evitarlo.

Uno de ellos consiste en iluminar la muestra con el láser que será usado en la adquisición, de esta manera las partículas del material tenderán a entrar en estados energéticos más estables reduciendo de esta manera la cantidad de ruido. Otro enfoque para la reducción de ruido implica el uso de luz ultravioleta o del infrarrojo cercano debido a que en estas longitudes de onda se reduce la fluorescencia notablemente. Sin embargo, en el caso de luz ultravioleta la profundidad de penetración del láser es del orden de micras por lo que solo se puede usar para el estudio de componentes superficiales. Por otro lado el uso de luz cercana al infrarrojo a pesar de reducir la fluorescencia también produce espectros muy débiles lo cual es una desventaja para determinar cantidades [2]. La figura 2.3 muestra un espectro de Raman de yeso con diferentes tipos de ruido presente en él.

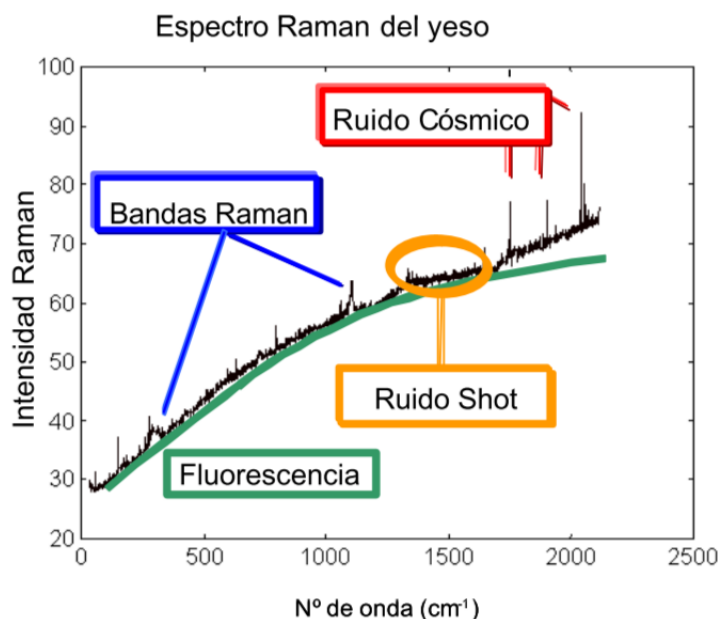


Figura 2.3: Ejemplo de un espectro Raman con diferentes tipos de ruido
Fuente: Sala, Oawaldo 1996

Tradicionalmente, una imagen o cubo de datos Raman se forma muestreando zonas o bandas adyacentes de la muestra. Estas formas de adquisición se pueden dividir en dos. La primera es conocida como adquisición serial, en este tipo de adquisición se capta una zona unidimensional de la muestra a la vez a través de todo el espectro o números de onda; esta región unidimensional puede ser un punto (*whiskbroom*) o una línea (*pushbroom*). La segunda forma de adquirir un cubo de datos Raman se conoce como directa; en la cual se captura toda la escena espectral en un número de onda fijo y se avanza en la dimensión espectral, hasta completar el cubo de datos, como por ejemplo el espectrómetro de captura. Este concepto se ilustra en la figura 2.4.

Construcción del cubo de datos

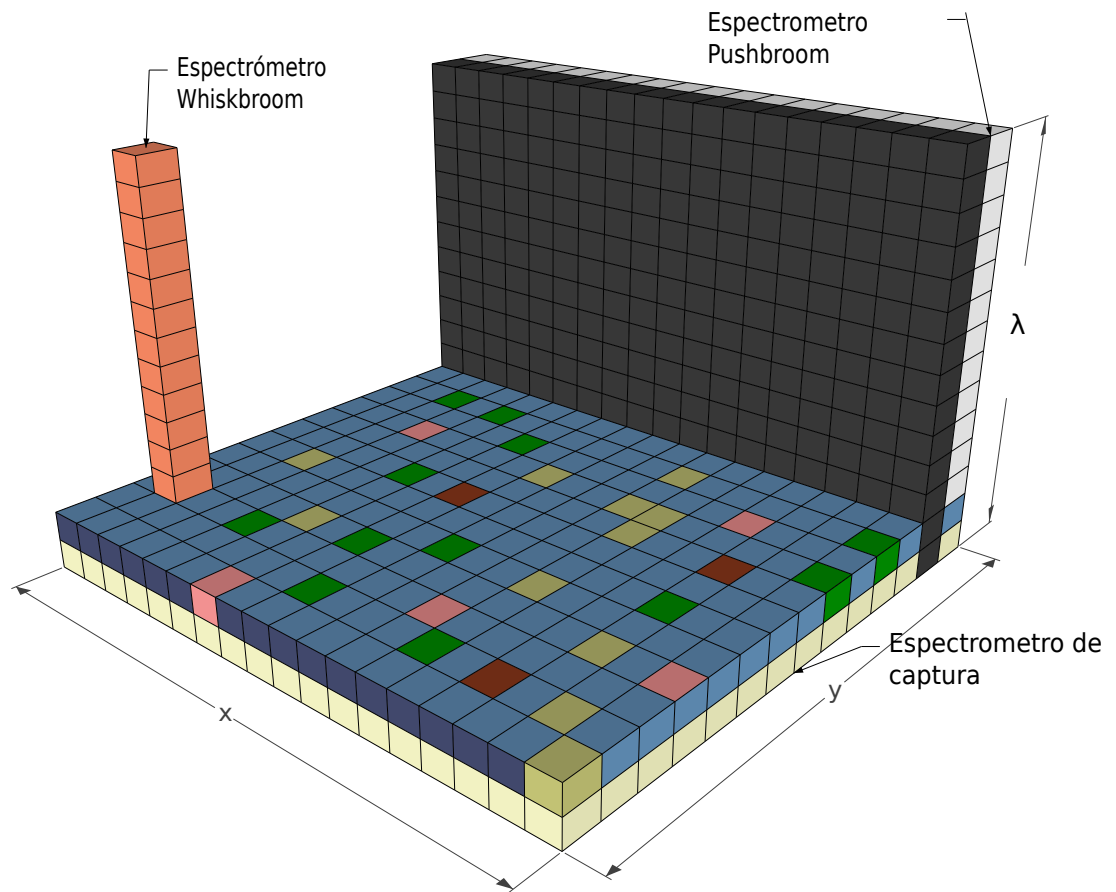


Figura 2.4: Representación esquemática de los diferentes enfoques de adquisición de imágenes Raman

Capítulo 3

MUESTREO COMPRESIVO

En muchas aplicaciones prácticas como en procesamiento de imágenes se encuentra la tarea de reconstruir una señal a partir de un conjunto de medidas, este conjunto de medidas es una combinación lineal de las señal a recuperar que puede expresarse matemáticamente como:

$$\mathbf{y} = \Phi \mathbf{x}, \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^m$ es el conjunto de medidas, $\Phi \in \mathbb{R}^{m \times n}$ modela el proceso de muestreo y $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ es la señal de interés. Para recuperar la señal \mathbf{x} a partir de \mathbf{y} se debe resolver un sistema lineal de ecuaciones. En aplicaciones tradicionales el número de medidas es mayor que el tamaño de la señal, $m \geq n$, por lo que resolver este sistema de ecuaciones no representa mayor dificultad, este enfoque está relacionado con el teorema de Nyquist/Shanon [24, 25]. En el caso en que el número de medidas es menor que el tamaño de la señal, $m \leq n$, el sistema de ecuaciones descrito en la ecuación (3.1) se convierte en un problema indeterminado, y algebraicamente, tiene infinitas soluciones, sin embargo, si se garantiza que la señal \mathbf{x} es escasa o dispersa es posible recuperar la señal de interés con muchas menos medidas que las necesarias tradicionalmente. Existen algoritmos capaces de recuperar dicha señal de manera eficiente.

3.1. ESCASES Y CAPACIDAD DE COMPRESIÓN

Una señal se dice que es escasa si la mayor parte de sus componentes son cero, matemáticamente esto se puede ver como:

$$\|\mathbf{x}\|_0 := \text{card}(\text{supp}(\mathbf{x})), \quad (3.2)$$

donde *card* representa la cardinalidad del vector \mathbf{x} y *supp* el conjunto de índices de los componentes diferentes de cero. Se dice que un vector es S-escaso si $\|\mathbf{x}\|_0 \leq$

S [26]. En la práctica muchas señales son compresibles en alguna base de representación, esto quiere decir que aunque una señal no sea escasa, esta puede aproximarse por una representación escasa en alguna base, entonces la capacidad de compresión se refiere a la cantidad de coeficientes necesarios para que la señal sea bien representada.

Ilustración del concepto de compresibilidad

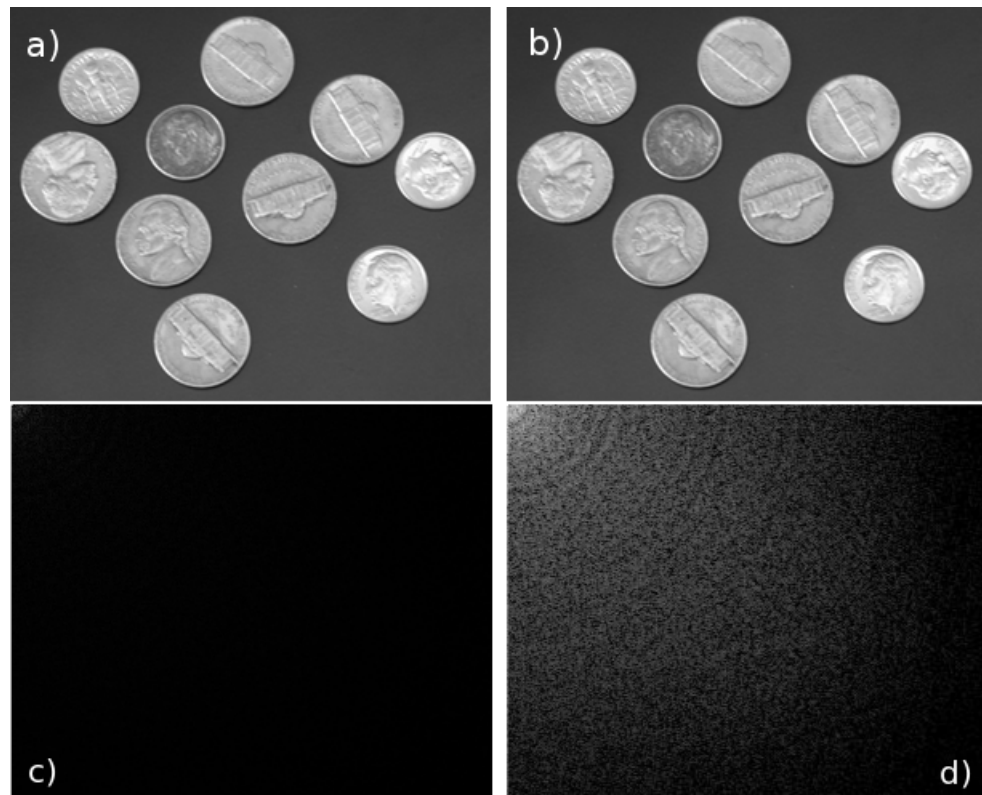


Figura 3.1: a) imagen original b) imagen reconstruida utilizando solo el 2% de los coeficientes coseno más grandes, c) imagen de la representación de la señal en el dominio coseno y d) igual que c) en escala logarítmica

Este concepto ya se ha probado y es por esto que los formatos de compresión como JPG y MP3 son usados tradicionalmente. El formato JPG, por ejemplo, transforma la señal en el dominio de coseno y toma solo unos pocos coeficientes (los más relevantes) de dicha representación, los demás son aproximados a cero (descartados), a pesar de esto se obtiene una buena representación de la imagen original, como se muestra en la figura 3.1, vemos que la energía en la representación de la

señal se concentra en unos pocos coeficientes en la parte superior izquierda de la imagen. De esta manera se puede notar que se está enfocando mucho esfuerzo en la adquisición de una señal que al pasar por el proceso de compresión pierde la mayoría de coeficientes. En lugar de esto se quiere captar la versión comprimida de la señal directamente en la fase de muestreo; la cantidad de muestras requeridas para reconstruir la señal a partir de esta versión comprimida de la señal es directamente proporcional a su escases.

3.2. MUESTREO Y RECONSTRUCCIÓN DE LA SEÑAL

Uno de los aspectos de mayor importancia en muestreo compresivo es la forma como se realiza el muestreo, matemáticamente, esto hace referencia al diseño de la matriz Φ , de tal manera que se pueda capturar los coeficientes diferentes de cero del vector escaso. Tradicionalmente el muestreo se realizaba de manera periódica y el número de muestras depende del tamaño de la señal que se desea recuperar, la teoría de muestreo compresivo establece una forma de muestreo aleatoria de una cantidad de información mucho menor que con el enfoque tradicional. La figura 3.2 muestra una señal muestreada de manera aleatoria y la figura 3.3 muestra la representación de esta señal en el dominio de coseno en el cual es escasa. Por ultimo, la figura 3.4 muestra la reconstrucción de la señal usando un algoritmo de optimización basado en la norma l_1 [26]

Reconstrucción de una señal usando CS

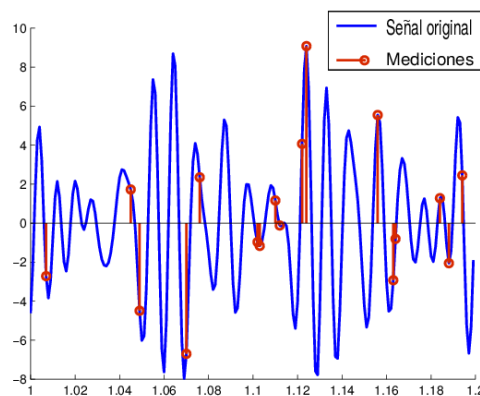


Figura 3.2: Señal muestreada aleatoriamente

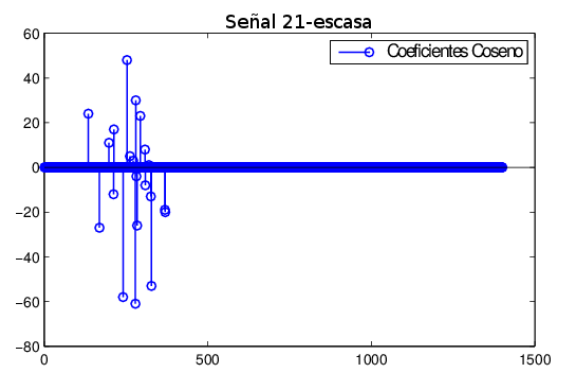


Figura 3.3: Representación escasa de la señal en el dominio de coseno

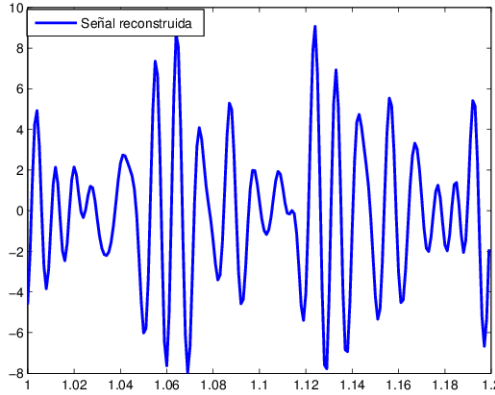


Figura 3.4: Reconstrucción de la señal usando el algoritmo OMP

Se ha mostrado que usando matrices aleatorias se tiene una alta probabilidad de reconstruir cualquier vector S -escaso, ya que la matriz de muestreo y la base de representación son altamente incoherentes, lo que quiere decir que la matriz Φ tiene una representación densa en la base Ψ [27, 28]. Las matrices aleatorias cumplen este requisito, sin embargo esto está sujeto al número de medidas que se toman, tradicionalmente este número de medidas es proporcional al tamaño de la señal; en el caso de la teoría de muestreo compresivo se ha demostrado que la cantidad de medidas depende de la escases de la señal, el número de medidas m está dado por:

$$m = Cs \log n/s. \quad (3.3)$$

Esta expresión muestra que si s disminuye, el número de medidas necesarias para reconstruir la señal es menor, y depende linealmente de este valor [29]. El problema de reconstruir la señal se puede plantear como:

$$\text{minimizar } \|\mathbf{x}\|_0 \text{ sujeto a } \Phi \mathbf{x} = \mathbf{y}. \quad (3.4)$$

Dado que las escenas naturales usualmente no son dispersas, se introduce una base de representación con la que dicha señal es compresible, entonces $\mathbf{x} = \Psi \boldsymbol{\theta}$, donde Ψ es una base de representación, permitiendo la reformulación del problema planteado en la ecuación 3.4

$$\text{minimizar } \|\boldsymbol{\theta}\|_0 \text{ sujeto a } \Phi \Psi \boldsymbol{\theta} = \mathbf{y}, \quad (3.5)$$

Esta formulación es completamente razonable, pues busca minimizar la cantidad de elementos diferentes de cero en la solución, sin embargo el uso de la norma l_0 hace que este problema no pueda solucionarse, debido a que es un problema combinatorial o NP-complejo, es decir que no puede ser resuelto computacionalmente en tiempo polinomial. Sin embargo, el problema descrito en la ecuación (3.5) puede relajarse usando la norma l_1 , logrando superar la limitante de tiempo de ejecución. La nueva versión del problema es conocida como *Basis pursuit* [26], está dado por

$$\text{minimizar } \|\boldsymbol{\theta}\|_1 \text{ sujeto a } \Phi\Psi\boldsymbol{\theta} = \mathbf{y}. \quad (3.6)$$

Al diseñar un algoritmo que resuelva este problema se debe tener en cuenta su estabilidad, y ya que las señales no son totalmente escasas, es posible que la condición $\Phi\Psi\boldsymbol{\theta} = \mathbf{y}$ nunca se cumpla, entonces se busca solucionar el problema:

$$\text{minimizar } \|\boldsymbol{\theta}\|_1 \text{ sujeto a } \|\Phi\Psi\boldsymbol{\theta} - \mathbf{y}\|_2 \leq \epsilon. \quad (3.7)$$

Esta modificación provee estabilidad para resolver el problema con un algoritmo, ya que tiene en cuenta el ruido y el concepto de compresibilidad. Este problema puede ser resuelto de manera eficiente ya que la norma l_1 es una función convexa.

3.3. ARQUITECTURA ÓPTICA CASSI

Apertura codificada

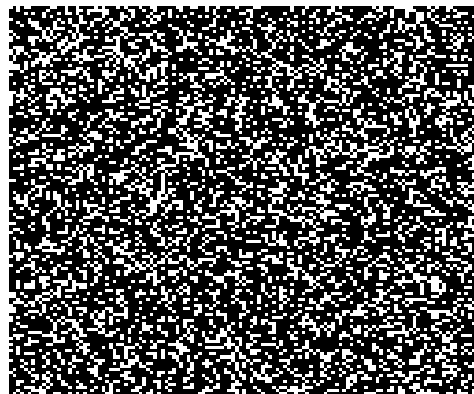


Figura 3.5: Apertura codificada aleatoria con una transmitancia de 30%

CASSI es una arquitectura que aprovecha eficientemente la teoría de muestreo

compresivo, esta se diseñó para la captura de imágenes espectrales. La matriz de muestreo Φ descrita en la teoría se implementa con una apertura codificada, conformada por un arreglo de elementos translúcidos y opacos a la luz, y el efecto de un elemento dispersivo como un prisma, que permiten muestrear la escena de manera aleatoria. En CASSI la matriz de muestreo se modela como H . Un enfoque multicaptura requiere de diferentes aperturas codificadas para cada adquisición. La figura 3.5 muestra una representación de una apertura codificada generada de manera aleatoria siguiendo una distribución Bernoulli con una transmitancia de 30%, entendiendo como transmitancia la cantidad de elementos translúcidos en relación con el total de elementos en dicha apertura [21, 29]. Este tipo de aperturas codificadas se conoce como apertura codificada binaria ya que solo cuenta con elementos translúcidos y opacos. Sin embargo, se han desarrollado otro tipo de aperturas codificadas como las aperturas codificadas en escala de grises, donde sus elementos no son solo binarios sino que pueden tomar valores intermedios y las aperturas codificadas de color, donde se reemplazan los elementos translúcidos y opacos por filtros pasa bajo, pasa alto y pasa banda los cuales además de hacer una codificación espacial, también lo hacen a nivel espectral por lo que se logran mejores resultados en comparación con las aperturas binarias [30].

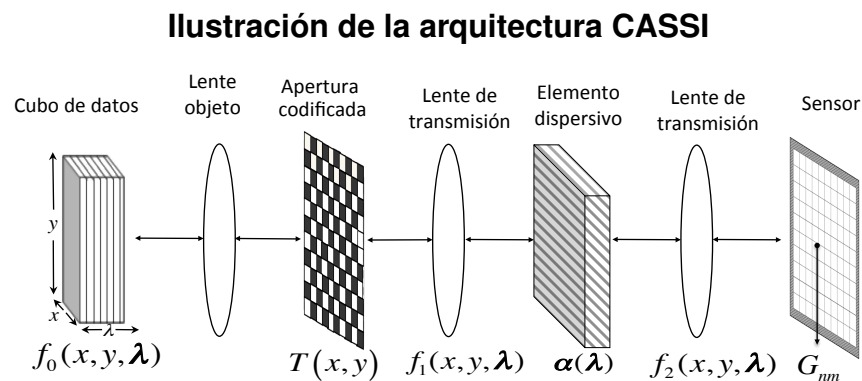


Figura 3.6: Representación esquemática de la arquitectura CASSI
Fuente: Arguello, Henry 2014 [29]

La figura 3.6 ilustran los elementos que conforman la arquitectura CASSI. El proceso físico de adquisición implica que una apertura codificada realice una codificación espacio-espectral de la escena, luego un prisma provoca un corrimien-

to espectral antes de alcanzar el arreglo de detectores, dicha apertura codificada permanece constante durante el proceso de integración, pero cambia en cada captación.

El tamaño del sensor en el sistema CASSI es de $N \times V$ donde $V = N + L - 1$ debido al efecto del elemento dispersivo. Las mediciones adquiridas por esta cámara se pueden expresar matemáticamente como:

$$\mathbf{y} = \mathbf{A}\boldsymbol{\theta} = \mathbf{H}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{v}. \quad (3.8)$$

La matriz $\mathbf{H} \in \mathbb{R}^{kV \times N^2.L}$ tiene en cuenta el efecto dispersivo y las aperturas codificadas, $\boldsymbol{\Psi} \in \mathbb{R}^{N^2.L \times N^2.L}$ es la base de representación, usualmente se usa una base Kronecker $\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{\Psi}_1 \otimes \boldsymbol{\Psi}_2$ donde $\boldsymbol{\Psi}_1$ es una base de representación wavelet 2D y $\boldsymbol{\Psi}_2$ es la base coseno, $\boldsymbol{\theta}$ es la representación escasa de la señal [31]. Gráficamente este concepto se ilustra en la figura 3.7. Aunque las aperturas codificadas aleatorias han generado buenos resultados, hay formas de optimizarlas para obtener mejores resultados, para ello se ha estudiado la propiedad de isometría restringida [32] (RIP por su sigla en ingles), este concepto se define como el δ mas pequeño tal que:

$$(1 - \delta)\|\mathbf{x}\|_2^2 \leq \|\mathbf{A}\mathbf{x}\|_2^2 \leq (1 + \delta)\|\mathbf{x}\|_2^2, \quad (3.9)$$

con δ está dado por

$$\delta = \max_{S \subset [n]} \|\mathbf{A}_S^T \mathbf{A}_S - \mathbf{I}_d\|_2^2, \quad (3.10)$$

donde $\mathbf{A}_S \in \mathbb{R}^{m \times S}$ es una matriz con S columnas de la matriz \mathbf{A} . La propiedad RIP implica una recuperación estable de la señal a partir de las medidas comprimidas descritas en la ecuación (3.8). Un aspecto importante en esta arquitectura es que el proceso de sensado es independiente para cada fila, esto significa que el efecto de la apertura codificada y el prisma afecta de manera independiente a cada fila; esta característica es aprovechada por múltiples algoritmos para la recuperación de la señal.

Las mediciones del sistema CASSI son proyecciones codificadas de dos dimensiones de un cubo de datos de tres dimensiones donde información espectral se mezcla en el momento de la integración en el sensor; a partir de estas mediciones se puede recuperar el cubo de datos original con gran precisión; la figura 3.8a) muestra

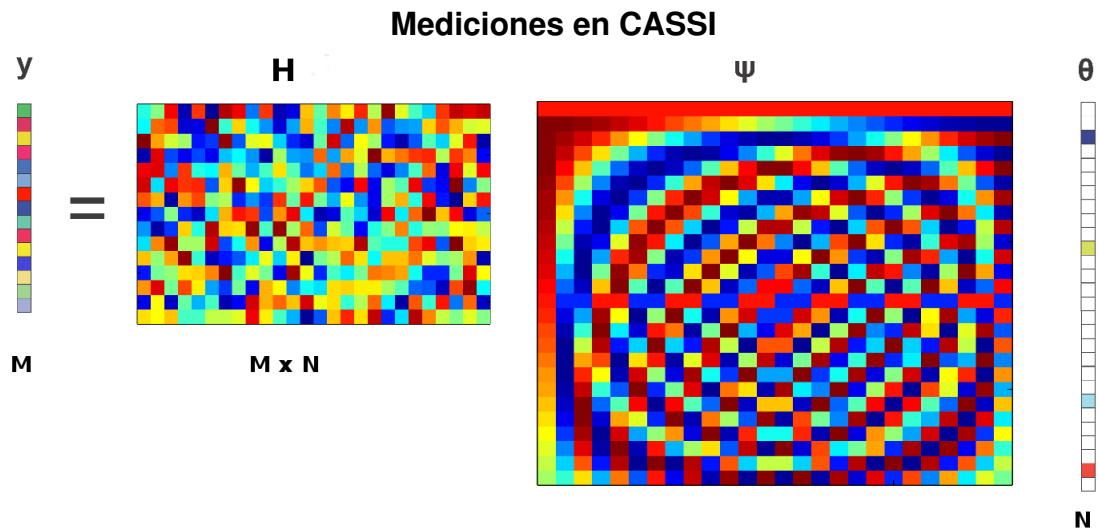


Figura 3.7: Representación esquemática de las mediciones de CASSI

una imagen hiperespectral (tomada de [33]) de dimensión espacial de 128×128 y dimensión espectral de 8 bandas, a su vez una medición compresiva de CASSI con una apertura codificada de 30 % de transmitancia se muestra en la figura 3.8b).

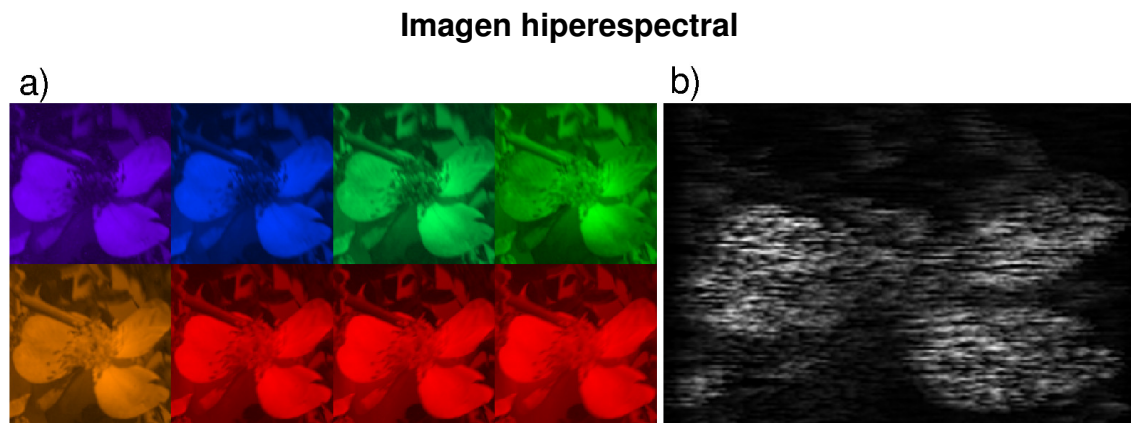


Figura 3.8: a) imagen hiperespectral de 8 bandas, b) medida compresiva de CASSI

Usando las medidas compresas descritas en la figura 3.8b) se puede reconstruir la imagen original resolviendo un problema de optimización descrito en la ecuación (3.7). La figura 3.9 muestra el cubo de datos mostrado en la figura 3.8a) reconstruido a partir de medidas tomadas con el sistema CASSI.

Imagen hiperespectral reconstruida

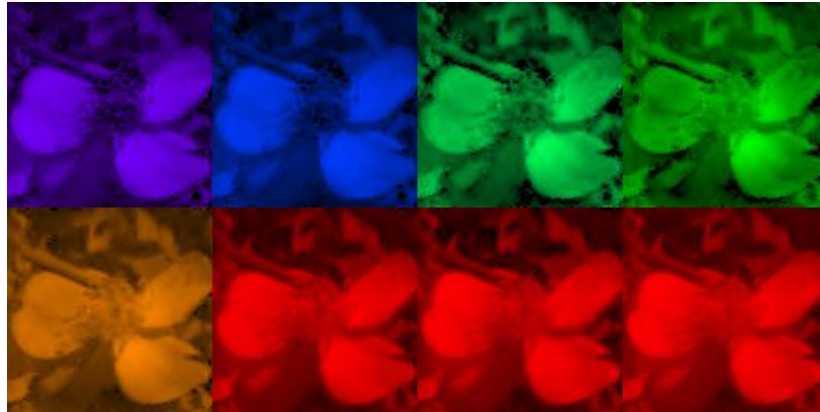


Figura 3.9: a) Imagen hiperespectral de 8 bandas reconstruida usando el 30 % de información

3.3.1 Arquitectura CASSI en Raman La arquitectura CASSI ha sido estudiada y/o adaptada para la captación de imágenes Raman [1, 34], mostrando su validez para la adquisición de dichas señales. La figura 3.10 muestra una representación en RGB de una imagen Raman de una pastilla sintética usada en simulaciones, debido a la gran resolución espectral de las imágenes Raman, porciones más pequeñas del cubo de datos son tomadas para las simulaciones. Con estos cubos de datos más pequeños, usualmente de resolución espacial 32×32 y 16×16 y resolución espectral 1024, se realizó la simulación de captura y posterior reconstrucción. La figura 3.11 muestra el cubo de datos de resolución espacial 32×32 y su reconstrucción usando 13 %, 25 % y 50 % de información [1], para ello se usaron 2 algoritmos; uno llamado GPSR (*Gradient Projection fo Sparse Reconstruction*) [35] y TwIST (*Two-step Iterative Shrink-age Tresholding*) [36].

Representación en RGB de un cubo de datos Raman

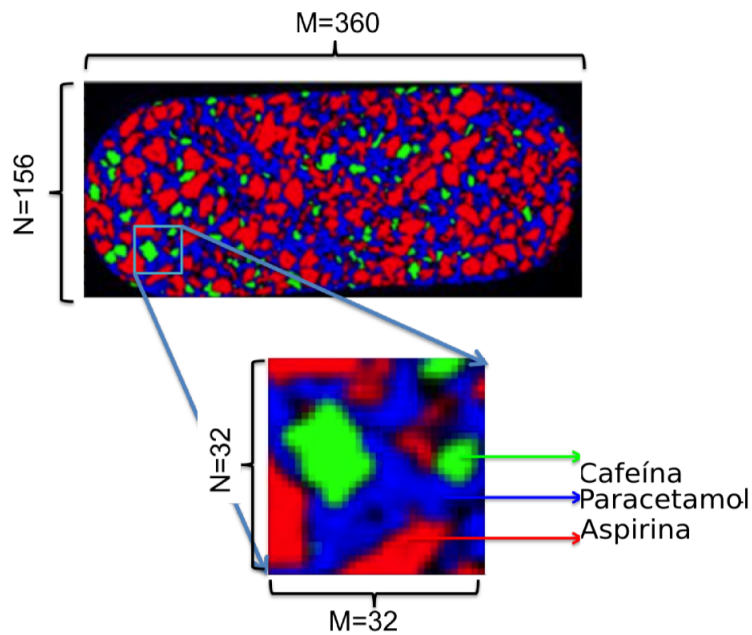


Figura 3.10: Representación en RGB de un cubo de datos Raman de una píldora sintética que contiene 3 componentes, Aspirina, cafeína, paracetamol.

Fuente: Galvis, Diana *et al.*, 2014 [1]

Reconstrucción cubo de datos Raman

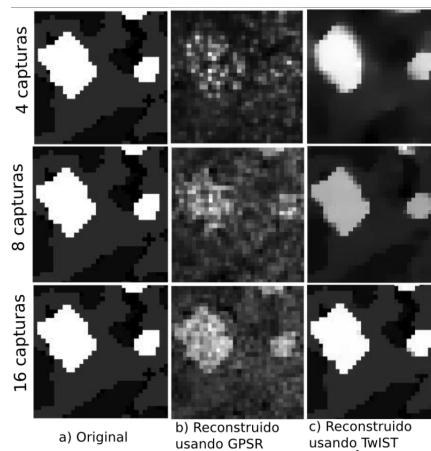


Figura 3.11: Reconstrucción del cubo de datos Raman de resolución espacial 32×32 , con 2 diferentes algoritmos y usando 4, 8 y 16 capturas.

Fuente: Galvis, Diana *et al.*, 2014 [1]

Capítulo 4

SEPARACIÓN ESPECTRAL COMPRESIVA EN IMÁGENES RAMAN

Separación espectral se refiere a cualquier proceso que separe un pixel en sus espectros constituyentes o conjunto de abundancias. Los algoritmos de separación espectral se basan en un modelo de mezclado, que puede ser lineal o no lineal; la mayoría de los enfoques comúnmente usados se basan en el modelo lineal (LMM), que asume que los fotones dispersados interactúan con solo un pixel en la escena antes de ser reflejado, entonces, el espectro captado puede ser expresado como una combinación lineal de los materiales presentes en dicho pixel [6, 13, 14, 15]:

$$\mathbf{f}_j = \mathbf{M}\mathbf{a}_j = \mathbf{M}[a_{j1}, a_{j2}, \dots, a_{jN_e}]^T + \mathbf{n}, \quad (4.1)$$

donde $\mathbf{f}_j \in \mathbb{R}^L$ es el espectro observado en el i -ésimo pixel, L es el número de bandas espectrales, $\mathbf{M} \in \mathbb{R}^{L \times N_e}$ es la librería espectral, N_e corresponde al número de miembros puros (*endmembers*), $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^{N_e}$ es el vector de abundancias, y \mathbf{n} es ruido. Finalmente los componentes del vector de abundancias se asumen no negativos, es decir, $a_{ji} \geq 0$. Además, el modelo lineal escaso (SLM de su sigla en inglés) ha sido recientemente explorado [17, 37], en este enfoque, cada pixel se ve como una mezcla lineal escasa del diccionario espectral. Este concepto se muestra en la figura 4.1. Donde el cubo de datos $\mathbf{F} \in \mathbb{R}^{N \times N \times L}$, con una dimensión espacial $N \times N$ y L bandas espectrales, o su representación vectorial $\mathbf{f} = [\mathbf{f}_1^T, \mathbf{f}_2^T, \dots, \mathbf{f}_L^T]^T \in \mathbb{R}^{N^2 \cdot L}$ con \mathbf{f}_j^T que corresponde a un vector columna que contiene todos los valores de los pixeles en la j -ésima banda. Entonces, el cubo de datos puede expresarse como:

$$\mathbf{f} = \overline{\mathbf{M}}\mathbf{a}, \quad (4.2)$$

donde $\overline{\mathbf{M}} = (\mathbf{M} \otimes \mathbf{I}) \in \mathbb{R}^{N^2 L \times N^2 N_e}$, $\mathbf{I} \in \mathbb{R}^{N^2 \times N^2}$ es una matriz identidad, \otimes es el producto Kronecker de dos matrices, $\mathbf{a} = [\mathbf{a}_1^T, \mathbf{a}_2^T, \dots, \mathbf{a}_{N_e}^T]^T$ es la colección de abundancias para todos los pixeles en la escena. Así, el problema de optimización para

Separación espectral escasa

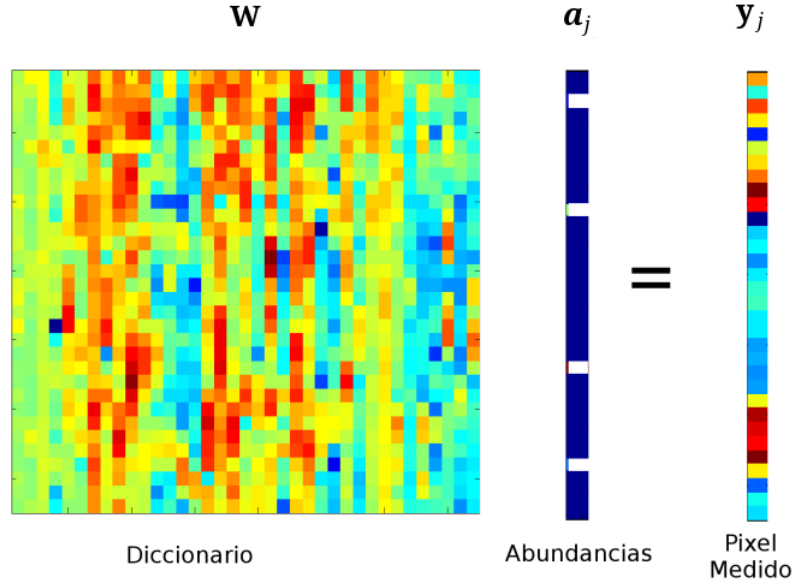


Figura 4.1: Representación esquemática de separación lineal escasa, los puntos blancos en a_j representan los átomos del diccionario espectral que participan en el pixel medido

la separación espectral puede ser definido como [18].

$$\min \|a\|_1 \quad \text{sujeto a } \|f - \overline{M}a\|_2^2 < \delta. \quad (4.3)$$

Aprovechando la teoría de muestreo compresivo, la colección de abundancias a descritas en la ecuación (4.3), puede obtenerse directamente de las medidas comprimidas. En Raman CASSI estas medidas pueden ser expresadas como $y = Hf + n = H\overline{M}a + n$ [21, 22, 29]. Ahora, el objetivo es encontrar el vector de abundancias a partir de las mediciones de Raman CASSI resolviendo el problema de optimización dado por:

$$\hat{a} = \min \frac{1}{2} \|y - H\overline{M}a\|_2^2 + \tau \|a\|_1 \quad (4.4)$$

Sin embargo, el problema 4.4 no aprovecha la información espacial de la escena, por esta razón se añade una modificación con la que se tiene en cuenta la correlación espacial existente en las escenas naturales, que consiste en añadir una base

Ruido de fluorescencia

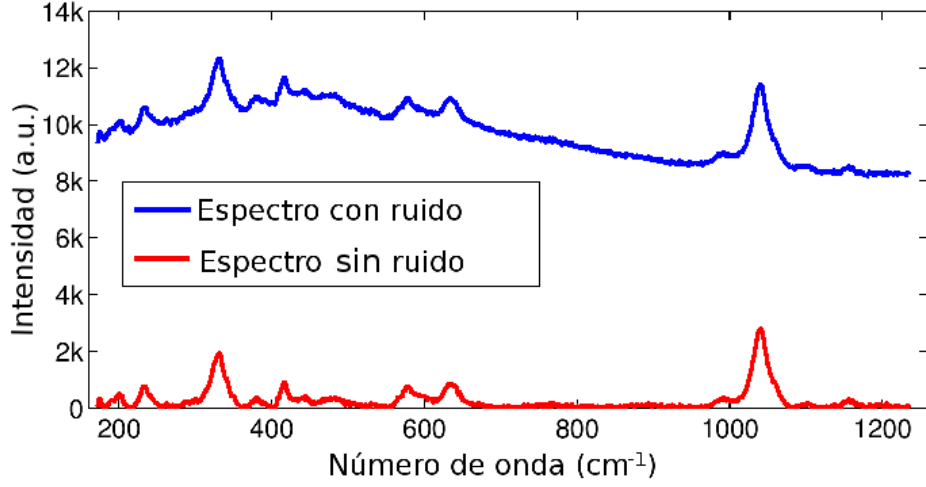


Figura 4.2: Espectro Raman con ruido de fluorescencia (azul) y sin ruido (rojo)

de representación wavelet 2-D:

$$\hat{\beta} = \arg \min \frac{1}{2} \|y - \mathbf{H}\overline{\mathbf{M}}'\beta\|_2^2 + \tau \|\beta\|_1 \quad (4.5)$$

sujeto a $\{(\mathbf{I} \otimes \Omega_{2D}^T)\beta\}_i \geq 0 \quad \forall_i = 1, \dots, N^2 N_e$

donde $\overline{\mathbf{M}}' = (\mathbf{M} \otimes \Omega_{2D}^T) \in \mathbb{R}^{N^2 L \times N^2 N_e}$ es una base de representación 3-D, y Ω_{2D}^T es una base Wavelet 2-D, entonces la colección de abundancias se obtiene mediante $\hat{\mathbf{a}} = ((\mathbf{I} \otimes \Omega_{2D}^T)\beta)$. La espectroscopia Raman se ve afectada por el ruido aditivo conocido como fluorescencia que puede enmascarar el espectro Raman. Un ejemplo de este tipo de ruido se muestra en la figura 4.2. se han desarrollado diferentes técnicas para suprimir este tipo de ruido [2, 39]. Por esta razón, para este trabajo se asume que las imágenes usadas no contienen ruido de fluorescencia. Además, la intensidad de las bandas medidas de un espectro depende de muchos factores o configuraciones como el láser usado, la duración de la excitación de la fuente sobre el objetivo, la sensibilidad del detector, entre otras (este comportamiento se muestra en la figura 4.3).

Los espectros Raman de diferentes configuraciones no son directamente com-

Variabilidad en Raman

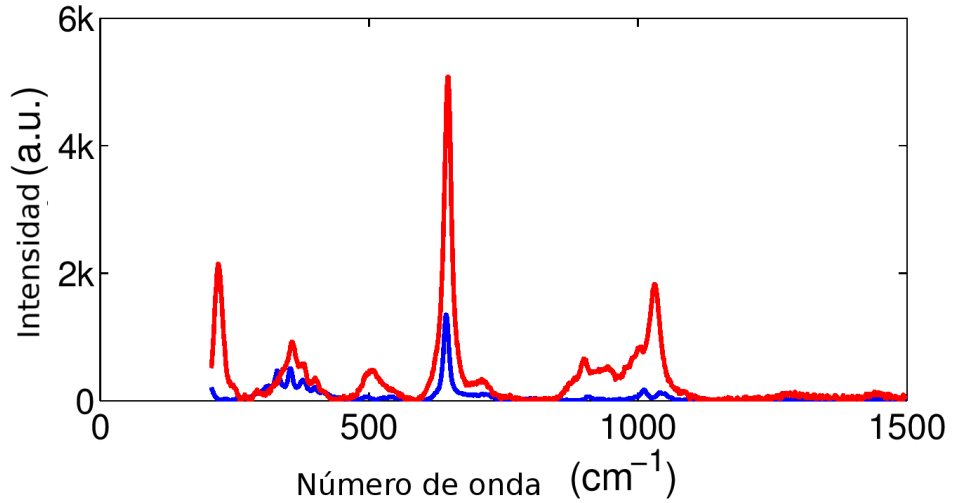


Figura 4.3: Espectro Raman de Actinolite capturado con diferentes configuraciones, laser 785 nm sin orientación (rojo) y polarizado 45° en sentido contrario a las agujas del reloj (Azul) [38]

parables, lo que puede ocasionar dificultad al momento de diseñar el diccionario o librería espectral, pues las firmas espectrales deberían ser escogidas cuidadosamente, dependiendo de la configuración seleccionada. Basado en esto, se agrega el siguiente paso de escalado. Considerando la Ecuación (4.1), \mathbf{M} es el diccionario con firmas puras, sin embargo, como se dijo anteriormente, una versión re-escalada $\widehat{\mathbf{M}}$ usualmente es obtenida (ver figura 4.3). Ahora, el objetivo es encontrar los valores v_1, v_2, \dots, v_{N_e} tal que:

$$\mathbf{M} = \{v_1 \widehat{\mathbf{m}}_1, v_2 \widehat{\mathbf{m}}_2, \dots, v_{N_e} \widehat{\mathbf{m}}_{N_e}\} \quad (4.6)$$

Bajo la asunción de pixel puro, los valores v_i se puede encontrar resolviendo la ecuación 4.5, usando $\widehat{\mathbf{M}}$ en lugar de \mathbf{M} . Pixel puro significa que por cada material existe al menos un pixel donde no ocurrió una mezcla, dado que solo un material está presente en esa región. Formalmente, un pixel $y_k = \mathbf{M}e_j$, es un pixel puro, donde e_j es un vector unitario con solo una componente diferente de cero en la

j -ésima posición. El problema en la ecuación (4.5) puede ser reescrito como

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{\beta}}' &= \arg \min \frac{1}{2} \|\mathbf{y} - \mathbf{H}\widehat{\mathbf{M}}'\boldsymbol{\beta}'\|_2^2 + \tau \|\boldsymbol{\beta}'\|_1 \\ \text{sujeto a } &\{(\mathbf{I} \otimes \boldsymbol{\Omega}_{2D}^T)\boldsymbol{\beta}'\}_i \geq 0 \quad \forall i = 1, \dots, N^2 N_e, \end{aligned} \quad (4.7)$$

donde $\widehat{\mathbf{M}}' = (\widehat{\mathbf{M}} \otimes \boldsymbol{\Omega}_{2D}^T)$. Cuando la asunción de pixel puro se mantiene, los valores v_1, v_2, \dots, v_{N_e} se pueden obtener de $\hat{\mathbf{a}}' = ((\mathbf{I} \otimes \boldsymbol{\Omega}_{2D}^T)\hat{\boldsymbol{\beta}}')$.

$$\hat{\mathbf{a}}' = [\hat{\mathbf{a}}_1^T, \hat{\mathbf{a}}_2^T, \dots, v_j \hat{\mathbf{e}}_{jk}^T, \dots, \hat{\mathbf{a}}_{N^2}^T]^T \quad (4.8)$$

donde \mathbf{e}_{jk}^T es un vector unitario en la k -ésima posición de $\hat{\mathbf{a}}'$, y con su único coeficiente diferente de cero en la j -ésima posición de \mathbf{e}_{jk}^T , $\forall j \in (1, 2, \dots, N_e)$, lo cual significa que en el k -ésimo pixel hay un pixel puro del j -ésimo *endmember*. Finalmente el problema en la ecuación 4.8 se resuelve usando el algoritmo SUnSAL [18], algoritmo que fue modificado para resolver el problema de separación espectral escasa formulado en la ecuación (4.5) [21].

4.1. PROBLEMA INVERSO

Como se expuso en el capítulo dos, una señal es sensada usando el modelo descrito en la ecuación 3.1, para recuperarla se resuelve un problema inverso definido por:

$$\mathbf{x} = \Phi^{-1}\mathbf{y}, \quad (4.9)$$

donde Φ^{-1} es la matriz inversa de Φ , cuando la matriz Φ es cuadrada e invertible, la solución de esta ecuación es única. Sin embargo en el caso de la separación espectral dicha matriz usualmente no es invertible porque los espectros están altamente correlacionados y contiene más bandas que espectros. Esto es conocido como un problema mal condicionado, y se debe recurrir a la pseudo-inversa de la matriz, permitiendo replantear el problema como:

$$\mathbf{x} = \Phi^\dagger \mathbf{y}, \quad (4.10)$$

con $\Phi^\dagger = (\Phi^T \Phi)^{-1} \Phi^T$, resolver este problema genera infinitas soluciones, entonces se debe buscar la solución que más se adecue al problema que se desea resolver, y se formula el problema descrito en la ecuación 1.7, en el cual se minimiza el

error basado en la norma l_2 , sin embargo, conociendo la condición de que el vector de abundancias usualmente es escaso, se le agrega un regularizador, añadiéndole un término con la norma l_1 como se muestra en la ecuación (1.11) y la solución del problema (4.10) se restringe a la solución más escasa. Para tener en cuenta este parámetro regularizador se recurre a la solución de problemas inversos con regularización planteada por Tikhonov *et al.* [40] así:

$$\mathbf{x} = (\Phi^T \Phi + \tau \mathbf{I})^{-1} \Phi^T \mathbf{y}, \quad (4.11)$$

donde τ es el mismo definido en la ecuación 4.5. Por otro lado SUnSAL es un algoritmo basado en el método de multiplicadores de dirección alterna (ADMM, de su sigla en inglés), este algoritmo resuelve el problema dado en la ecuación (4.7), usando la regularización mostrada en la ecuación (4.11) como se muestra en el algoritmo 1.

Algoritmo 1 SUnSAL

- 1: $k = 0, \mu > 0, \mathbf{u}_0, \mathbf{d}_0, \mathbf{B} = \mathbf{A}^T \mathbf{A} + \mu \mathbf{I}$
 - 2: **hacer**
 - 3: $\mathbf{w} \leftarrow \mathbf{A}^T \mathbf{y} + \mu \mathbf{G}^T (\mathbf{u}_k + \mathbf{d}_k)$
 - 4: $\beta_{k+1} \leftarrow \mathbf{B}^{-1} \mathbf{w}$
 - 5: $\mathbf{u}_{k+1} \leftarrow \text{maximo}\{0, \text{soft}((\mathbf{G}\beta_{k+1} - \mathbf{d}_k), \lambda/\mu)\}$
 - 6: $\mathbf{d}_{k+1} \leftarrow \mathbf{d}_k - (\mathbf{G}\beta_{k+1} - \mathbf{u}_{k+1})$
 - 7: $k \leftarrow k + 1$
 - 8: **mientras** el criterio de parada no se satisfaga
-

Donde $\mathbf{G} = (\mathbf{I} \otimes \Omega_{2D}^T)$, \mathbf{A} es la misma matriz $\widehat{\mathbf{M}}'$ definida en la ecuación 4.7, el vector de abundancias estimado se puede recuperar mediante $\widehat{\mathbf{a}}' = ((\mathbf{I} \otimes \Omega_{2D}^T) \widehat{\beta}')$, finalmente los valores v_1, v_2, \dots, v_{N_e} son extraídos de $\widehat{\mathbf{a}}'$, para ello se define \mathbf{B} como

$$\mathbf{B} = \{\widehat{\mathbf{a}}'_1, \widehat{\mathbf{a}}'_2, \dots, \widehat{\mathbf{a}}'_{N_e}\}^T = \{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_{N_e}\} \quad (4.12)$$

$\widehat{\mathbf{a}}'_i$ ha sido definida en 4.8, entonces, v_i es extraída por $v_i = \max(\mathbf{b}_i) \mu$, con μ un parámetro que permite tener en cuenta el ruido. La figura 4.4 muestra un diagrama de flujo de la metodología usada para generar las medidas comprimidas usando el sistema Raman CASSI; la figura 4.5 muestra otro diagrama de flujo que contiene una descripción del algoritmo 1.

El algoritmo para la adquisición de medidas comprimidas descrito en la figura

Diagrama de flujo para la adquisición de medidas comprimidas

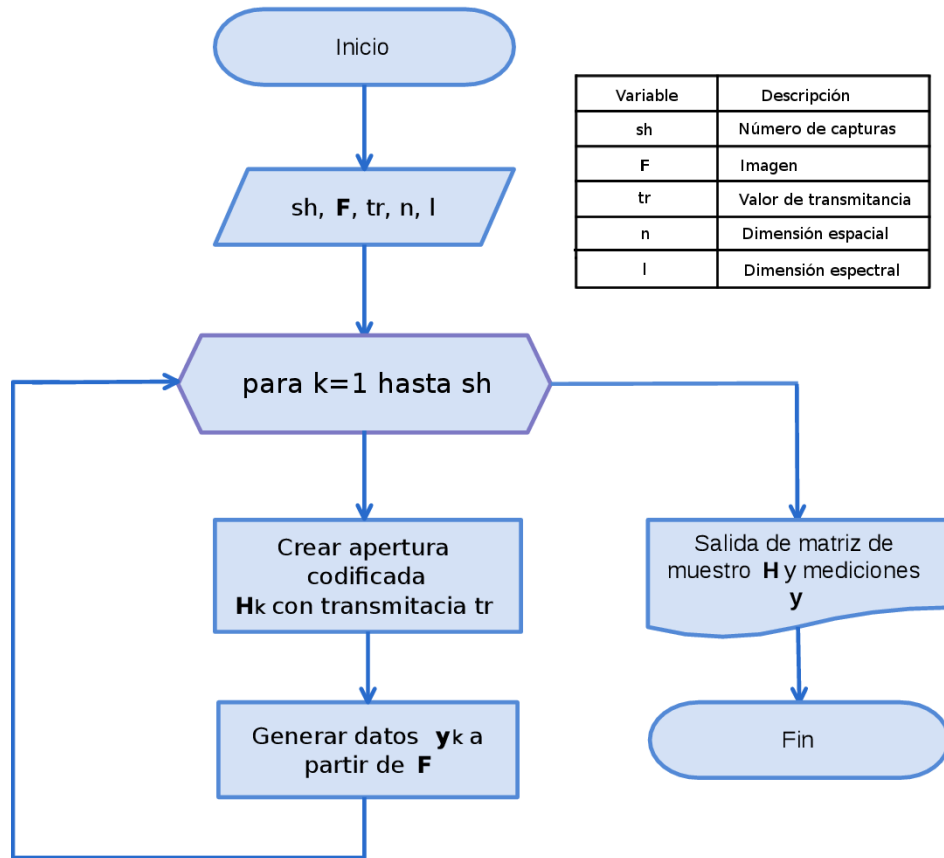


Figura 4.4: Diagrama de flujo de generación de medidas del sistema Raman CASSI

4.4 recibe como datos de entrada el número de capturas denotado como sh , el cubo de datos Raman F , el valor de transmitancia tr , la resolución espectral l y espacial n . Iterativamente, se generan sh aperturas codificadas siguiendo una distribución aleatoria Bernoulli, con una transmitancia dada por el valor tr , con esta aperturas codificadas se crea la matriz H en la cual se simula el efecto del elemento dispersivo más el de las aperturas codificadas; esta matriz H se multiplica por el cubo de datos F para simular el proceso de captura en la cámara, y generar el conjunto de medidas y que son las medidas comprimidas y son el resultado junto con H de este algoritmo.

Diagrama de flujo para la extracción de la matriz de abundancias

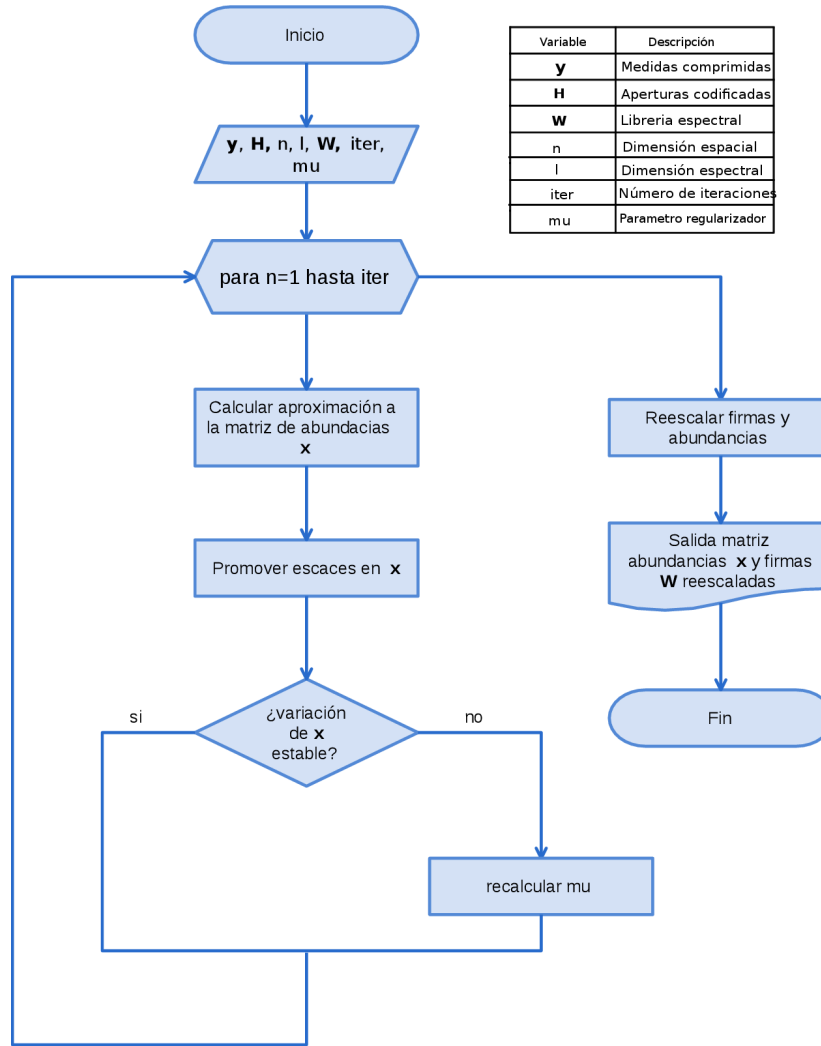


Figura 4.5: Diagrama de flujo de extracción de la matriz de abundancias de las medidas comprimidas

Para la separación espectral, se recibe como datos de entrada el vector de medidas comprimidas y , la matriz de sensado H , la librería espectral W , el parámetro de regularización mu , las dimensión espacial y espectral n y l y el numero de iteraciones como criterio de parada. Primero se calcula una aproximación a la matriz de abundancias x mediante la pseudo-inversa de la matriz de sensado y la librería espectral, a esta estimación se le aplica un suavizado que promueve la escases y la generación de valores positivos. Adicionalmente, en cada iteración se observa

la variación de x con respecto a las iteraciones anteriores con el fin de controlar cambios bruscos modificando el parámetro de regularización μ .

Capítulo 5

RESULTADOS Y SIMULACIONES

El algoritmo seleccionado se evaluó usando imágenes sintéticas y reales con un número fijo de iteraciones como criterio de parada. El cubo de datos sintético fue creado usando firmas seleccionadas aleatoriamente de la base de datos RRUFF [38], que contenían información en el rango de $326\text{-}1296\text{ cm}^{-1}$. Todas las firmas en el cubo de datos sintético fueron reducidas a 256 bandas. Así, imágenes de 16×16 y 32×32 pixeles de resolución espacial y 256 bandas espectrales fueron generadas. El mapa de abundancias se muestra en la figura 5.1. el modelo multi-captura de CASSI, descrito en [29], se usó para comprimir las imágenes y la técnica de separación espectral se aplica sobre estas mediciones. Las medidas del sistema CASSI se obtuvieron variando la cantidad de información adquirida del 14 % al 48 %, y los resultados se comparan con aquellos obtenidos cuando se reconstruye el cubo de datos y luego se aplica el algoritmo descrito, el desempeño se evalúa usando como medida el error de señal a reconstrucción (SRE), definido como $\text{SRE} = 10 \log \frac{\|\mathbf{a}\|_2^2}{\|\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}}\|_2^2}$.

Mapa de abundancias

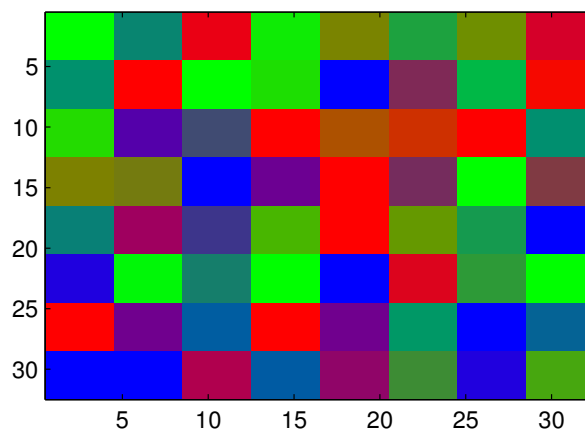


Figura 5.1: Mapa de abundancias para el cubo de datos sintético

Un análisis de aperturas codificadas se llevó a cabo para encontrar el valor óptimo de transmitancia, usando una distribución aleatoria Bernoulli para su generación. La figura 5.2 muestra el comportamiento de la medida SRE con diferentes transmitancias, se puede evidenciar que los mejores resultados se alcanzan con alrededor de 20% de transmitancia.

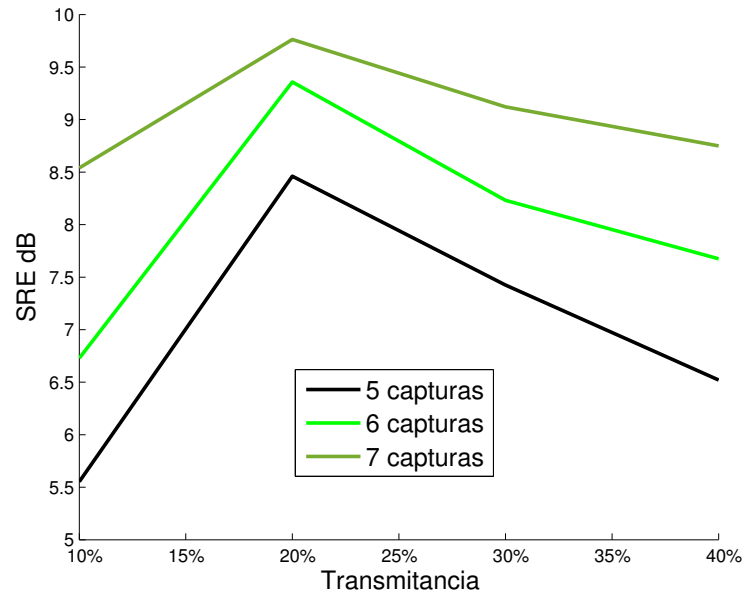


Figura 5.2: Comportamiento de SRE con diferentes transmitancias y con diferente cantidad de capturas para el cubo de datos de $32 \times 32 \times 256$

Los resultados del algoritmo estudiado y el tradicional sobre el cubo de datos reconstruido se muestra en las tablas 5.1 y 5.2, note que con solo el 17% de información, el algoritmo usado sobre la imagen comprimida tiene un SRE promedio de 5 dB o más, el cual es definido como la precisión mínima requerida por Ramirez *et al.* [21]. Además, el aplicar la técnica de separación espectral directamente sobre las medidas comprimidas exhibe mejores resultados que aquellos alcanzados al usar dicha técnica en la señal reconstruida.

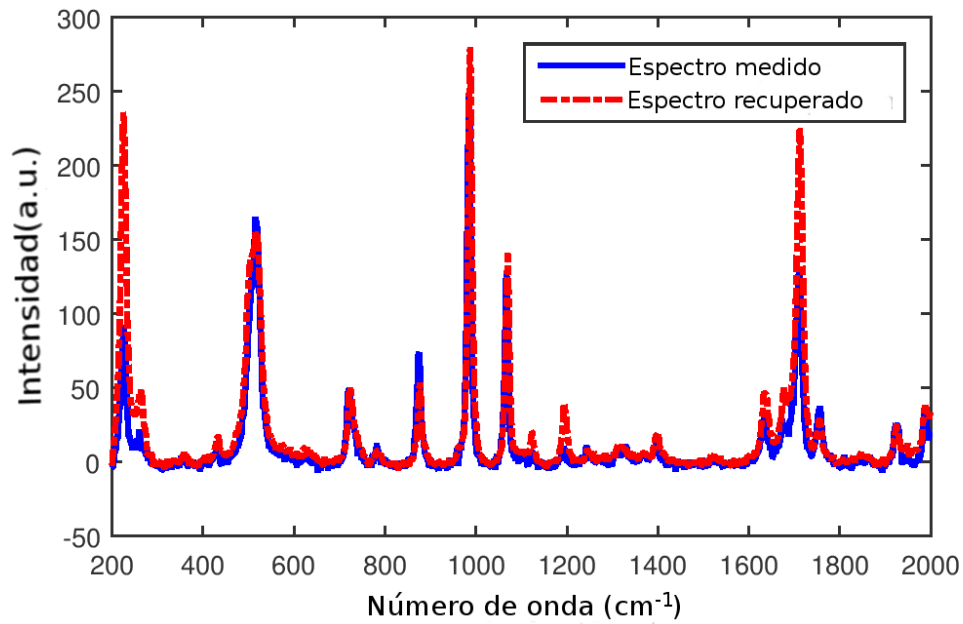
Para demostrar aún más la validez del algoritmo usado, se captaron en el laboratorio cubos de datos de una píldora, que contiene cafeína, aspirina y paracetamol, usando un espectrometro Horiba LabRAM [41]. Los cubos de datos tienen una re-

Capturas	Propuesto	SUnSAL	Capturas	Propuesto	SUnSAL
4 (14 %)	4.2774	1.3317	2 (13 %)	2.3918	0.5774
5 (17 %)	5.7539	1.9875	3 (20 %)	5.5039	0.6768
6 (21 %)	7.2493	2.8147	4 (26 %)	7.2878	1.3954
7 (25 %)	8.9085	2.8711	5 (33 %)	7.5347	2.0492
8 (28 %)	9.3444	3.2480	6 (39 %)	9.2887	2.1867
9 (31 %)	9.7104	3.5653	7 (46 %)	9.9718	2.7555
10 (35 %)	10.1799	3.6935	8 (53 %)	10.1815	3.4501
11 (38 %)	10.7702	4.8107			
12 (41 %)	10.7813	5.1656			
13 (45 %)	11.0528	5.2325			
14 (48 %)	11.2196	7.9111			

Tabla 5.1: SRE (en decibeles) para el cubo de datos sintético de resolución espacial 32×32 . **Tabla 5.2:** SRE (en decibeles) para el cubo de datos sintético de 16×16 .

solución espacial de 16×16 y 32×32 píxeles, así como 1024 bandas espectrales. El diccionario de firmas se obtuvo de la base de datos *RRUFF database* [38]. La figura 5.3 muestra un píxel del cubo de datos que fue identificado como un píxel puro por el algoritmo estudiado, y es comparado con la firma de referencia usada en la librería espectral, vemos que estas dos son comparables visualmente. Adicionalmente, para tener una medida cuantitativa de la precisión de la técnica de separación espectral sobre medidas compresas se aplicó el algoritmo clásico sobre el cubo de datos completo para obtener la matriz de abundancias que se usó como referencia para evaluar la precisión del algoritmo.

Los resultados se muestran en la tabla 5.3; allí se evidencia que solo el 12% de la información es requerida en el caso del cubo de datos de 32×32 de resolución espacial para obtener una medida SRE deseable que en este caso se ha establecido como 5dB. Para el caso de la imagen de 16×16 de resolución espacial se necesitó de un 40% de información para lograr esto si bien es mucho mayor que el obtenido para el cubo de datos más grande, aún es una cantidad mucho menor de información total.



Comparación de pixel puro contra firma de referencia

Figura 5.3: Pixel identificado como pixel puro (azul) contra la firma espectral usada en la librería (roja) ($16 \times 16 \times 1024$ (usando 31 % de información))

Capturas	SRE (db)
3 (9 %)	4.6120
4 (12 %)	5.6688
5 (16 %)	6.1781
6 (19 %)	7.0650
7 (22 %)	7.1501
8 (25 %)	8.1799
9 (28 %)	9.9379
10 (32 %)	10.1130
11 (35 %)	10.230
12 (38 %)	10.3066
13 (41 %)	10.5694
14 (45 %)	10.6435

Capturas	SRE (db)
1 (6 %)	2.447
2 (13 %)	2.7402
2 (19 %)	2.9005
4 (25 %)	3.4821
5 (31 %)	3.6517
6 (38 %)	4.4685
7 (44 %)	5.091
8 (50 %)	5.3762

Tabla 5.3: SRE (en decibeles) para el cubo de datos de resolución espacial 32×32 .

Tabla 5.4: SRE (en decibeles) para el cubo de datos de resolución espacial 16×16 .

Comparación de pixel puro contra firma de referencia

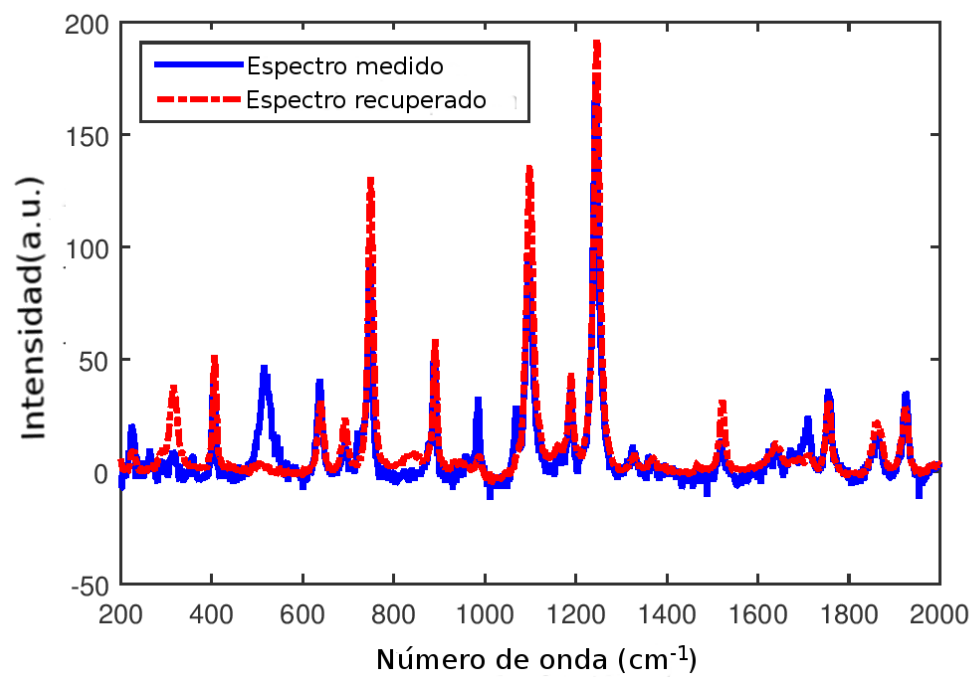


Figura 5.4: Pixel identificado como pixel puro (azul) contra la firma espectral usada en la librería (roja) ($32 \times 32 \times 1024$ (usando 28% de información))

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

6.1. CONCLUSIONES

La técnica de separación espectral es una herramienta importante en muchas áreas como clasificación, detección de objetivos, superresolución y con importantes aplicaciones en industria alimenticia, industria petroquímica, farmacéutica entre otras, por esto se estudiaron las técnicas de separación espectral clásicas usadas tanto para señales Raman como para otros tipos de señales, y se estableció el estado del arte en esta área.

Para la planificación y puesta en marcha de las simulaciones se consultaron las bases de datos de espectroscopia Raman existentes en la internet, se escogió la base de datos RRUFF como fuente de firmas espectrales, debido a la gran cantidad de compuestos y a la facilidad de acceso; el diccionario creado contiene 15 firmas espectrales escogidas aleatoriamente, con la cual se crearon imágenes sintéticas y a su vez fue usada como firmas puras para las imágenes Raman reales.

Se implementó el algoritmo para la separación espectral SUnSAL, con una modificación para aceptar y procesar datos comprimidos del sistema CASSI evaluando su desempeño con imágenes de espectroscopia Raman. Con estas simulaciones se demostró que aplicar la técnica de separación espectral sobre las medidas comprimidas es más eficiente que aplicarlo sobre el cubo de datos reconstruido, ya que se evita la costosa tarea de reconstrucción de la señal y además, se obtienen mejores resultados con hasta 5 dB más, usando el algoritmo propuesto. Los resultados muestran que en el caso de la imagen sintética se necesitó tan solo de un 17% y 20% de la información del cubo de datos de resolución espacial 32×32 y 16×16 respectivamente, para obtener la matriz de abundancias de manera precisa contra el 41% de la información necesaria por el método que implica reconstruir el cubo de datos. Para el caso del cubo de datos real se requirió de un 12% de la información para obtener una buena estimación de la matriz de de abundancias, mostrando así

que la cantidad necesaria de información para obtener el conjunto de abundancias puede ser reducido de manera drástica aprovechando la teoría de muestreo compresivo.

En busca de los mejores resultados se llevaron a cabo simulaciones para encontrar el parámetro de regularización τ óptimo, y el valor de transmitancia que generara los mejores resultados. Se encontró que el valor tau óptimo es de 0,095 y la transmitancia de las aperturas codificadas que mostró mejores resultados fue de 20 %.

6.2. TRABAJO FUTURO

Como trabajo futuro se plantea la idea de diseñar una manera óptima de invertir la matriz descrita en el problema inverso 4.11, ya que obtener dicha matriz inversa es un trabajo arduo que puede requerir alrededor del 50 % del tiempo de cómputo e incluso más, por lo que reducir este tiempo tendría un efecto considerable en la complejidad computacional de todo el algoritmo.

Adicionalmente se plantea la posibilidad de diseñar aperturas codificadas que favorezcan los algoritmos de separación espectral, ya que aunque se realizó un análisis de transmitancia, las aperturas codificadas fueron generadas de manera aleatoria, y su diseño óptimo podría producir mejores resultados.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Diana Fernanda Galvis-Carreño, Yuri Hercilia Mejía-Melgarejo, and Henry Arguello-Fuentes. Efficient reconstruction of Raman spectroscopy imaging based on compressive sensing. *DYNA*, 81(188):116–124, 2014.
- [2] E B Hanlon, R Manoharan, T W Koo, K E Shafer, J T Motz, M Fitzmaurice, J R Kramer, I Itzkan, R R Dasari, and M S Feld. Prospects for in vivo Raman spectroscopy. *Physics in medicine and biology*, 45(2):R1–R59, 2000.
- [3] Diana Galvis Carreno and Henry Arguello Fuentes. Transmittance analysis in coded aperture compressive Raman spectroscopy imaging. In *Symposium of Signals, Images and Artificial Vision - 2013, STSIVA 2013*, pages 0–4, 2013.
- [4] Norbert Bergner, Anna Medyukhina, Kathrin D. Geiger, Matthias Kirsch, Gabriele Schackert, Christoph Krafft, and Jürgen Popp. Hyperspectral unmixing of Raman micro-images for assessment of morphological and chemical parameters in non-dried brain tumor specimens. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405:8719–8728, 2013.
- [5] Marta B Lopes, José M. Bioucas-Dias, Mario A T Figueiredo, Jean Claude Wolff, Nisha Mistry, and John Warrack. Comparison of near infrared and Raman hyperspectral unmixing performances for chemical identification of pharmaceutical tablets. In *Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing, Evolution in Remote Sensing*, volume 1, pages 1–4, 2011.
- [6] José M. Bioucas-Dias, Antonio Plaza, Nicolas Dobigeon, Mario Parente, Qian Du, Paul Gader, and Jocelyn Chanussot. Hyperspectral unmixing overview: Geometrical, statistical, and sparse regression-based approaches, 2012.
- [7] Rafal Zdunek. Spectral signal unmixing with interior-point nonnegative matrix factorization. In *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*, volume 7552 LNCS, pages 65–72, 2012.

-
- [8] Kelly Canham, Ariel Schlamm, Amanda Ziemann, Bill Basener, and David Messinger. Spatially adaptive hyperspectral unmixing. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 49(11):4248–4262, 2011.
- [9] Marian Daniel Iordache, Laurent Tits, Jose M. Bioucas-Dias, Antonio Plaza, and Ben Somers, 2014.
- [10] José M. P. Nascimento and José M. Bioucas-Dias. Vertex component analysis: A fast algorithm to unmix hyperspectral data. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 43(4):898–910, 2005.
- [11] Oawaldo Sala. Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman. In *Fundamentos da espectroscopía Raman e no infravermelho*, pages 10–34. 1996.
- [12] Nicolas Dobigeon, Jean Yves Tourneret, Cedric Richard, Jose Carlos M Bermudez, Stephen McLaughlin, and Alfred O. Hero. Nonlinear unmixing of hyperspectral images: Models and algorithms. *IEEE Signal Processing Magazine*, 31(1):82–94, 2014.
- [13] N. Keshava and J.F. Mustard. Spectral unmixing. *IEEE Signal Processing Magazine*, 19(1), 2002.
- [14] Nirmal Keshava. A Survey of Spectral Unmixing Algorithms. *Lincoln Laboratory Journal*, 14(1):55–78, 2003.
- [15] Wing Kin Ma, Jose M. Bioucas-Dias, Tsung Han Chan, Nicolas Gillis, Paul Gader, Antonio J. Plaza, Arulmurugan Ambikapathi, and Chong Yung Chi. A signal processing perspective on hyperspectral unmixing: Insights from remote sensing. *IEEE Signal Processing Magazine*, 31(1):67–81, 2014.
- [16] J.M. Bioucas-Dias. A variable splitting augmented Lagrangian approach to linear spectral unmixing. *Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing, 2009. WHISPERS'09. First Workshop on*, 1:1–4, 2009.
- [17] Marian Daniel Iordache, José Bioucas-Dias, and António Plaza. Unmixing sparse hyperspectral mixtures. In *International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS)*, volume 4, pages 2–5, 2009.

-
- [18] José M. Bioucas-Dias and Mário a T Figueiredo. Alternating direction algorithms for constrained sparse regression: Application to hyperspectral unmixing. In *2nd Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing, WHISPERS 2010 - Workshop Program*, 2010.
- [19] Jie Chen, Cédric Richard, and Alfred O. Hero. Nonlinear unmixing of hyperspectral images using a semiparametric model and spatial regularization. In *ICASSP, IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing - Proceedings*, pages 7954–7958, 2014.
- [20] Zhaohui Guo, Todd Wittman, and Stanley Osher. L1 unmixing and its application to hyperspectral image enhancement. In *SPIE Defense, Security, and Sensing*, pages 73341M–73341M–9, 2009.
- [21] Ana Ramirez, Gonzalo R Arce, and Brian M Sadler. Spectral Image Unmixing From Optimal Coded-Aperture Compressive Measurements. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 53(1):405–415, 2015.
- [22] Junmin Liu and Jianshe Zhang. Spectral unmixing via compressive sensing. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 52(11):7099–7110, 2014.
- [23] Yanfei Zhong, Ruyi Feng, and Liangpei Zhang. Non-local sparse unmixing for hyperspectral remote sensing imagery. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 7(6):1889–1909, 2014.
- [24] Claude Shannon. Communication In The Presence Of Noise. *Proceedings of the IEEE*, 86(2):442–446, February 1998.
- [25] H. Nyquist. Certain topics in telegraph transmission theory. *Proceedings of the IEEE*, 90(2):280–305, 2002.
- [26] Simon Foucart and Holger Rauhut. *A Mathematical Introduction to Compressive Sensing*. Applied and Numerical Harmonic Analysis. Springer New York, New York, NY, 2013.
- [27] E.J. Candes and M.B. Wakin. An Introduction To Compressive Sampling. *IEEE Signal Processing Magazine*, 25(2):21–30, 2008.

-
- [28] D.L. L Donoho. Compressed sensing. *IEEE Transactions on Information Theory*, 52(4):1289–1306, 2006.
- [29] Gonzalo R Arce, David J Brady, Lawrence Carin, Henry Arguello, and David S Kittle. Compressive coded aperture spectral imaging: An introduction, 2014.
- [30] Henry Arguello and Gonzalo R. Arce. Colored coded aperture design by concentration of measure in compressive spectral imaging. *IEEE Transactions on Image Processing*, 23(4):1896–1908, 2014.
- [31] Henry Arguello and Gonzalo R Arce. Rank Minimization Code Aperture Design for Spectrally Selective Compressive Imaging. *IEEE Transactions on Image Processing*, 22(3):941–954, March 2013.
- [32] Henry Arguello and G.R. Arce. Restricted isometry property in coded aperture compressive spectral imaging. *2012 IEEE Statistical Signal Processing Workshop, SSP 2012*, 0:716–719, 2012.
- [33] D.H. Foster, K. Amano, S.M.C. Nascimento, and M.J. Foster. Frequency of metamerism in natural scenes. *Journal of the Optical Society of America*, 23(23):2359–2372, 2006.
- [34] B. D. Guenther. Snapshot Raman Spectral Imager, 2010.
- [35] Mário A. T. Figueiredo, Robert D. Nowak, and Stephen J. Wright. Gradient projection for sparse reconstruction: Application to compressed sensing and other inverse problems. *IEEE Journal on Selected Topics in Signal Processing*, 1(4):586–597, 2007.
- [36] José M Bioucas-dias, Mário a T Figueiredo, Senior Member, and Abstract Iterative. A New TwIST : Two-Step Iterative Shrinkage / Thresholding Algorithms for Image Restoration. *Image (Rochester, N.Y.)*, 16(12):2992–3004, 2007.
- [37] John B. Greer. Sparse demixing of hyperspectral images. *IEEE Transactions on Image Processing*, 21(1):219–228, 2012.
- [38] RRUFF project. Database the rruff project. <http://www.rruff.info>, 2006. Downs R T (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and

Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O03-13.

- [39] Bavishna B. Praveen, Praveen C. Ashok, Michael Mazilu, Andrew Riches, Simon Herrington, and Kishan Dholakia. Fluorescence suppression using wavelength modulated Raman spectroscopy in fiber-probe-based tissue analysis. *Journal of Biomedical Optics*, 17(7):077006, 2012.
- [40] A. N. Tikhonov. Solution of incorrectly formulated problems and the regularization method. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 151:501–504, 1963.
- [41] Horiba group. Spectrometer horiba labram hr evolution. <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-spectrometers/raman-microscopes/hr-evolution/labram-hr-evolution-17309/>, 2014.