



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Física

**Desarrollo de rutinas y modelos para el procesamiento de datos espectroscópicos
Raman para el estudio *in-situ* de Marte**

Autor: Jorge Pacheco Terán
Tutores: Guillermo López Reyes, Marco Veneranda
Año 2023

Agradecimientos.

A mis tutores, G. López-Reyes y M. Veneranda, por haberme ofrecido la oportunidad de comenzar mi carrera científica en un campo y contexto tan apasionante.

A mi familia, que sin ellos nada de esto habría sido posible.

A mis amigos, por el apoyo que me han brindado en los buenos momentos y en los más difíciles. Y por último, pero no menos importante;

A Patri, por elevar mi ánimo siempre, en especial, durante la etapa del grado.

“We must also continue to go into space for the future of humanity. I don’t think we will survive another thousand years without escaping beyond our fragile planet. I therefore want to encourage public interest in space...” -

Stephen Hawking, University of Oxford Union Speech, 2016.

Abstract

The present study is directly involved in the planetary exploration missions Mars 2020 by NASA and ExoMars by ESA, whose primary objective is the search for signs of life on our neighboring planet, Mars.

The main focus of this investigation is the development of an innovative spectral baseline correction algorithm for the automated processing of Raman spectroscopic data collected by the Perseverance and Rosalind Franklin rovers on the Martian surface.

Additionally, a control software has been developed capable of reading spectroscopic data, preparing them for processing, applying three different baseline correction methods (including the newly developed one), and saving the data in various formats. This has supported the evaluation of the new algorithm and its comparison with other pre-existing models. The contrast of results has highlighted the effectiveness of the proposed algorithm.

Raman spectroscopy has a short but successful history in space missions, consistently yielding promising results for astrobiology. In this context, the creation of new algorithms to optimize these results is a crucial challenge for space exploration missions. This work will have a real scientific impact as the new algorithm will be incorporated into the SpectPro software used for the analysis of spectroscopic data collected on Mars.

Resumen

El presente estudio está directamente involucrado en las misiones de exploración planetaria Mars 2020 de la NASA y ExoMars de la ESA cuyo objetivo principal es la búsqueda de señales de vida en nuestro planeta vecino Marte.

El enfoque principal de este trabajo es el desarrollo de un algoritmo innovador de corrección de la línea de base espectral para el procesamiento automático de los datos espectroscópicos Raman recogidos por los rover Perseverance y Rosalind Franklin en la superficie marciana.

Adicionalmente se ha desarrollado un software de control capaz de leer los datos espectroscópicos, prepararlos para su procesamiento, aplicar 3 métodos diferentes de corrección de la línea de base (entre ellos el de nuevo desarrollo) y guardar los datos en diversos formatos. De esta manera, se ha facilitado la evaluación del nuevo algoritmo y su comparación con otros modelos preexistentes. El contraste de resultados ha destacado la eficacia del algoritmo propuesto.

La espectroscopía Raman tiene una corta pero exitosa trayectoria en misiones espaciales, ya que no deja de arrojar resultados prometedores para la astrobiología. En este contexto, la creación de nuevos algoritmos que ayuden a optimizar estos resultados es un reto crucial para las misiones de exploración espacial. Este trabajo tendrá un impacto científico real ya que el nuevo algoritmo será incluido en el software SpectPro utilizado para el análisis de datos espectroscópicos recogidos en Marte.

Índice

1. Introducción.	1
1.1. NASA Mars 2020.	1
1.2. ESA ExoMars	3
2. Fundamento Teórico	6
2.1. Espectroscopía Raman	6
2.1.1. Fundamentos del efecto Raman	6
2.1.2. Espectroscopía Raman	7
2.1.3. Espectroscopía Raman en el espacio: Implicaciones y limitaciones	8
3. Objetivos	11
4. Materiales y métodos	12
4.1. Colección de minerales ADaMM	12
4.2. Equipos Raman	12
4.2.1. Espectrómetro Raman de alta resolución	12
4.2.2. RLS Sim	13
4.3. Herramientas de procesamiento de datos	14
4.3.1. Métodos de ajuste de la línea de base	14
4.3.2. SpectPro	16
5. Presentación y análisis de resultados.	17
5.1. Desarrollo del método de ajuste de la línea de base EricaBBL23	17
5.2. Desarrollo del software Baseline Subtractor	17
5.3. Ajuste de espectros con picos Raman estrechos (Calcita)	21
5.3.1. Aplicación del método de Ajuste Polinómico	21
5.3.2. Aplicación del método de EricaBBL21	22
5.3.3. Aplicación del método de EricaBBL23	23
5.3.4. Comparativa de los 3 métodos	24
5.4. Ajuste de espectros con picos Raman de anchura media (grafito)	25
5.4.1. Aplicación del método de Ajuste Polinómico	25
5.4.2. Aplicación del método de EricaBBL21	26
5.4.3. Aplicación del método de EricaBBL23	28
5.4.4. Comparativa de los 3 métodos	30
5.5. Ajuste de espectros con picos Raman de gran anchura (agua pesada (D ₂ O))	33
5.5.1. Aplicación del método de Ajuste Polinómico	33
5.5.2. Aplicación del método de EricaBBL21	34
5.5.3. Aplicación del método de EricaBBL23	35
5.5.4. Comparativa de los 3 métodos	37
5.6. Síntesis de los resultados	39
6. Conclusiones	40

1. Introducción.

¿Es posible la vida fuera del planeta Tierra? ¿Existe o Existió alguna vez vida extraterrestre? Son algunos de los grandes interrogantes que la ciencia aún persigue responder. En este marco, la astrobiología reúne a físicos, biólogos, geólogos, ingenieros y otros muchos científicos de diferentes disciplinas y países que trabajan codo con codo con el fin de abordar nuevos retos que permitan a la humanidad comprender mejor los misterios de la vida y su relación con el vasto cosmos que nos rodea.

Mientras tanto, en nuestro pequeño planeta, la tecnología evoluciona de manera exponencial con el tiempo, con ella la medicina, que aumenta la esperanza de vida y la población mundial cada vez es mayor. Las crecientes demandas de una sociedad cada vez más extensa y especializada suponen una amenaza para los recursos naturales de nuestro planeta. Por ello la exploración espacial en busca de recursos y alternativas habitables actualmente se plantea como un reto crucial para la humanidad y ya son numerosas las misiones que se han enviado al espacio con el fin de encontrar nuevas fuentes de recursos, explorar lugares propicios para la existencia de vida y desarrollar espacios adecuados para los humanos.

Con el fin de abordar estos objetivos científicos, tanto la agencia espacial estadounidense, NASA, como la agencia espacial europea, ESA están profundamente involucradas en la búsqueda de vida en Marte, en varias misiones que o bien ya se han lanzado o serán lanzadas próximamente. A continuación daremos algunos detalles de dos de las más relevantes.

1.1. NASA Mars 2020.

La misión Mars 2020 de la NASA se encarga, entre otras cosas, de hacer un reconocimiento y análisis mineralográfico y geoquímico de la superficie de nuestro planeta vecino. Los objetivos principales son la búsqueda de cualquier indicio de vida pasada o presente, la evaluación de la viabilidad potencial para el establecimiento de vida en el futuro y la preparación de una serie de muestras que serán traídas a la tierra por una futura misión llamada Mars Sample Return para un análisis más exhaustivo.

Para llevar a cabo esta misión, en febrero de 2021 aterrizó en la superficie de Marte el rover Perseverance, equipado con instrumentos analíticos capaces de localizar, identificar, preparar, analizar y almacenar muestras geológicas de la superficie marciana. Además, funciona como un banco de pruebas de diversos dispositivos que serán evaluados y optimizados para futuras misiones de exploración planetaria como un generador de oxígeno gas a partir de la electrolisis del dióxido de carbono, que constituye la mayor parte de la atmósfera de Marte, o un pequeño helicóptero, Ingenuity, que si bien era una prueba, se ha convertido en un eficaz compañero de Perseverance en esta misión [1].

Los objetivos científicos de Mars 2020 son: [2]

1. Caracterizar los procesos que formaron y modificaron el registro geológico dentro de un entorno antiguo astrobiológicamente relevante.
2. Realizar investigaciones astrobiológicamente relevantes para determinar la habitabilidad, buscar materiales con potencial de preservación de firmas biológicas y buscar evidencia de vidas pasadas.
3. Reunir un conjunto retornable de muestras (incluida la búsqueda de las mejores muestras y la documentación de sus condiciones).
4. Contribuir a la preparación para la exploración humana de Marte (incluida la caracterización del tamaño y la morfología del polvo atmosférico).

Para cumplir con ellos Perseverance aloja instrumentos científicos como Sherlock [3], PIXL [4] y SuperCam [2][5][6], que se centran en el análisis geoquímico de la superficie del planeta rojo y que son pioneros en el empleo de la técnica Raman en el espacio. Además, el Rover equipa el instrumento MOIXE (Mars Oxygen in Situ Resource Utilization (ISRU) Experiment) [7], que genera oxígeno gas a partir de CO_2 , RIMFAX (Radar Imager for Mars' Subsurface Exploration) [8], un radar de penetración que analiza los estratos del suelo y sus propiedades dieléctricas, Mastcam-Z [9], que se compone de varias cámaras multispectrales de gran precisión y MEDA [10], una estación meteorológica. Todos ellos forman parte de una gran colaboración de diferentes países entre los que destacan USA, España, Noruega y Francia [11].

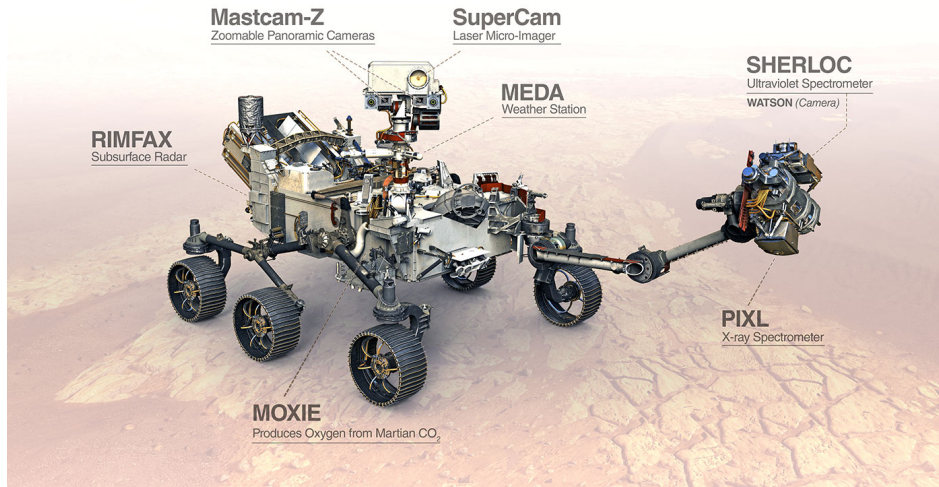


Figura 1: Rover Perseverance de Mars 2020 [11]

De todos ellos, SuperCam es especialmente relevante para nuestro estudio, ya que este proyecto está orientado al procesamiento de los datos espectroscópicos que son recogidos por el citado instrumento. Supercam supone una evolución de un instrumento llamado ChemCam embarcado en el rover Curiosity que aterrizó en el planeta rojo en el año 2012. ChemCam sólo realiza una técnica espectroscópica, LIBS, mientras que SuperCam es capaz de combinar el uso de múltiples técnicas analíticas complementarias en un mismo *spot*, algo nunca antes visto en una misión espacial, de forma que el estudio de la muestra es mucho más profundo.

El instrumento Supercam ostenta un conjunto de cinco técnicas diferentes de espectroscopia capaces de operar a distancias de hasta 5 metros para Raman, 8 metros para LIBS y cientos de metros para VISIR. En concreto las técnicas empleadas por SuperCam son: Espectroscopia de Ruptura Inducida por Láser (LIBS), espectroscopia Raman y Luminiscencia Resueltas en el Tiempo (TRR/L), Espectroscopia Visible-Infrarroja (VISIR) y Micro-Imagen Remota (RMI), además está provisto del primer micrófono capaz de grabar los sonidos del planeta vecino (MIC), lo que le hace un instrumento altamente versátil y novedoso.

El equipo de Supercam se compone de 3 unidades:

- Mast Unit (MU) [2]. Situada en el mástil del rover, ha sido diseñada y construida en Francia y consta del láser, el espectrómetro de infrarrojo, un telescopio, el RMI (Remote Mic-Imager) y

una caja con la electrónica asociada a estos instrumentos.

- Body Unit (BU) [5]. Localizada en el interior del Perseverance y cuyo desarrollo es estadounidense. Es la encargada de recibir la luz proveniente de la muestra y analizarla mediante tres espectrómetros entre los que se encuentran uno del rango ultra violeta, otro del rango violeta y un tercero del rango visible e infrarrojo capaz de detectar los desplazamientos Raman.
- Calibration Target (CT) [6]. Ubicada en la parte superior trasera del rover, ha sido diseñado y construido en España, concretamente en Valladolid, por el Grupo de Investigación Reconocido ERICA (Espectroscopía Raman e Infrarroja aplicado a Cosmogeología y Astrobiología), perteneciente a la Universidad de Valladolid, en cuyo seno ha sido desarrollado este proyecto. Consiste en una plataforma que lleva integrado un conjunto de 36 blancos de calibración escogidos de manera cuidadosa para abordar el reto de cumplir con las necesidades específicas de calibración de cada uno de los espectrómetros y cámaras de SuperCam; y del conjunto de ellos. Los blancos de calibración elegidos son tanto minerales naturales como sintéticos bien conocidos para calibrar los espectrómetros y patrones de calibración de formas y balance de blancos para las cámaras ópticas.

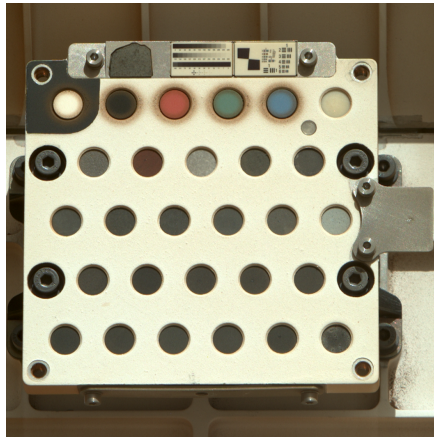


Figura 2: SuperCam Calibration Target, Desarrollado en Valladolid. Imagen tomada desde Marte por el Rover Perseverance.

1.2. ESA ExoMars

A pesar de haber sido retrasada en dos ocasiones debido a la difícil situación geopolítica que atraviesa Europa y el mundo [12], el rover Rosalind Franklin de ExoMars despegará hacia el planeta rojo en una nueva ventana de lanzamiento prevista para 2028 [13].

ExoMars (Exobiology on Mars) es el primer programa de exploración planetaria liderado por la ESA (European Space Agency), en colaboración con Roscosmos (agencia espacial federal de Rusia) en un principio y NASA (National Aeronautics and Space Administration de Estados Unidos) actualmente.

Los objetivos científicos de ExoMars son: [14]

- Buscar señales de vida pasada o presente en Marte.
- Caracterizar la humedad y la geoquímica de la superficie en función de la profundidad.

- Estudiar el entorno de la superficie e identificar posibles peligros para futuras misiones humanas.
- Investigar las profundidades del planeta para entender su evolución y su habitabilidad.
- Estudiar los gases traza de la atmósfera marciana y sus fuentes.

Para cumplir con esos objetivos, la misión se ha dividido en dos fases:

La primera fase incluye dos módulos. El primero es Trace Gas Orbiter (TGO) una sonda que orbitará el planeta equipada, entre otros instrumentos, con NOMAD (Nadir and Occultation for Mars Discovery) [15], un dispositivo que incorpora varios espectrómetros entre los que encontramos un espectrómetro UV y dos espectrómetros del visible e infrarrojo, ambos se encargarán de analizar la atmósfera marciana. El otro módulo se llamó Descent and Landing Demonstrator Module (EDM) [16], era una plataforma de prueba de aterrizaje cuyo objetivo era demostrar la viabilidad de un aterrizaje en Marte con una carga pesada (577 kg) y reportar los datos telemétricos de todo el proceso de aproximación. Esta parte de la misión despegó en 2016 según lo previsto, el orbitador sigue operando con éxito a día de hoy, Descent and Landing Demonstrator Module (EDM) no completó su misión ya que no logró aterrizar en el planeta rojo de forma controlada, EDM impactó en la superficie marciana el día 16 de Octubre de 2016 a una velocidad de 545 km/h (151,3 m/s), teniendo planeado hacerlo a 0,9 km/h (3,16 m/s) debido a diversos fallos entre los que destaca el prematuro apagado de los cohetes de frenado (a 3.88 km de altura, teniendo previsto hacerlo a 1,34m), sin embargo, la trayectoria y la entrada a la atmósfera fueron un éxito y se reportaron con éxito los datos telemétricos de la aproximación que servirán de gran ayuda para el diseño de las siguientes misiones [17].

La segunda fase de la misión ha sido pospuesta en varias ocasiones debido a las adversidades geopolíticas y finalmente al cese de la colaboración entre la ESA y Roscosmos. Actualmente la cooperación en la misión ha pasado a ser entre la ESA y la NASA y se prevee su despegue en 2028.

En esta fase de la misión se transportará hasta Marte un módulo de aterrizaje equipado con diversos sensores para medir datos atmosféricos y geofísicos y un rover que se encargará de analizar y buscar cualquier rastro de vida. El innovador rover Rosalind Franklin está equipado con un taladro capaz de perforar hasta 2 metros la superficie del planeta y recolectar muestras a esa profundidad. A esta profundidad es más favorable la conservación de los compuestos orgánicos puesto que en la superficie de un planeta como Marte, que no tiene campo magnético, la radiación solar es muy intensa y debido a la oxidación y otros factores climáticos las biofirmas más externas pueden haberse visto gravemente alteradas. Además se considera más probable la presencia de compuestos orgánicos a 2 metros bajo la superficie, ya que de haber existido vida en el planeta rojo, se estima que fue en épocas pasadas, cuando Marte era un planeta mucho más húmedo, a esta época le corresponden estratos ya enterrados bajo la superficie actual [18, 19].

De cara a nuestra investigación, lo que nos atañe es el rover Rosalind Franklin y su carga útil.

El Rosalind Franklin [18] alberga el laboratorio Pasteur que cuenta con multitud de instrumentos entre los que se encuentran, cámaras del espectro visible e infrarrojo, un radar de penetración terrestre, un detector de neutrones, un novedoso taladro de 2 metros equipado con una cámara de planos cercanos y un espectrómetro de infrarrojo; un dispositivo para preparar y distribuir las muestras (SPDS) y por último, un laboratorio analítico de muestras minerales.

El laboratorio analítico consta de tres unidades:

- MicrOmega [20], se trata de un espectrómetro infrarrojo con una cámara del rango visible que localizará los puntos de la muestra de mayor interés para ser posteriormente analizados en profundidad.
- Raman Laser Spectrometer (RLS) [21, 22], que aportará valiosa información sobre las fases minerales de la muestra y será capaz de localizar compuestos orgánicos y otros posibles indicadores de biofirmas para guiar un posterior análisis más profundo por el MOMA.
- Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) [23, 24, 25], el instrumento más grande del rover, que contiene varios espectrómetros muy sensibles a las moléculas orgánicas y que está específicamente diseñado y desarrollado para localizar señales de vida pasada o presente.

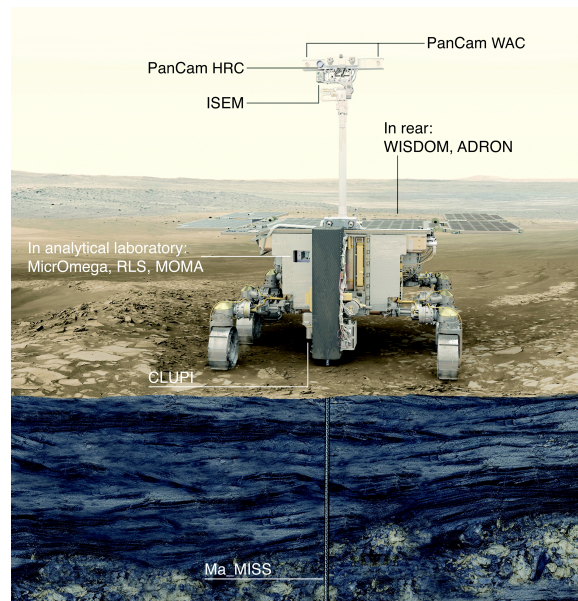


Figura 3: Rover Rosalind Franklin de ExoMars [26]

El RLS ha supuesto una innovación en el campo la astrobiología ya que fue el primer instrumento Raman en ser validado para una misión espacial, a pesar de ello, debido a los sucesivos retrasos que han afectado a esta misión, Supercam y Sherloc, han sido los primeros instrumentos Raman en salir del planeta Tierra. Además, RLS es un instrumento con especial importancia para este proyecto ya que está liderado por la Universidad de Valladolid y el investigador principal es Fernando Rull, profesor emérito de esta universidad. El desarrollo técnico de esta unidad es una colaboración entre varios países, pero se realiza en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial de España y la coordinación de las operaciones científicas relativas a este instrumento se llevará a cabo también desde Valladolid.

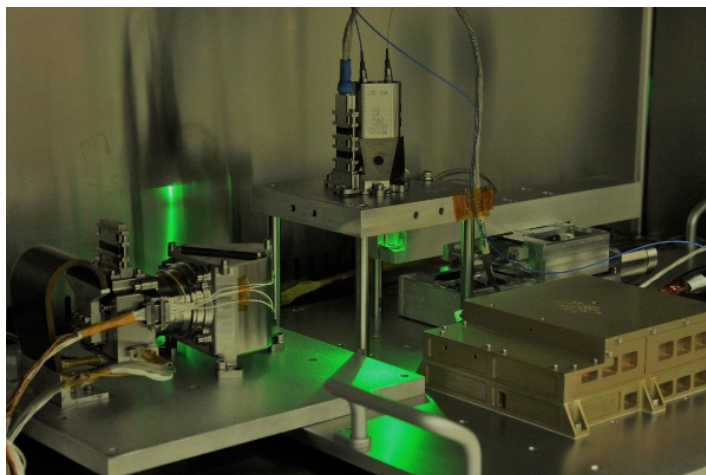


Figura 4: Modelo de vuelo del Instrumento RLS desarrollado en Valladolid

2. Fundamento Teórico

2.1. Espectroscopía Raman

Este proyecto está estrechamente vinculado a las misiones NASA Mars 2020 y ESA ExoMars mencionadas anteriormente, ya que el total de la investigación ha sido realizada en el seno del Grupo de Investigación Reconocido ERICA, unidad asociada a la Universidad de Valladolid-CSIC. Este equipo está especializado en el desarrollo de espectrómetros Raman y está directamente involucrado en el desarrollo de estas misiones. Por lo tanto, como se detalla en el apartado Objetivos, el fin principal de este trabajo, es la realización de ciencia de soporte para las misiones de exploración espacial mencionadas y las futuras. Este soporte tiene como finalidad maximizar el rendimiento científico de los datos espectroscópicos Raman que se están adquiriendo y se adquirirán en un futuro en Marte.

2.1.1. Fundamentos del efecto Raman

El efecto de dispersión Raman fue descubierto por los físicos Chandrasekhara Venkata Raman y su discípulo Kariamanikkam Srinivasa Krishnan, motivo por el cual C.V. Raman fue galardonado con el premio Nobel de Física de 1930.

La interacción de un campo electromagnético (un rayo de luz), con un material provoca diferentes tipos de excitación como podemos ver en la figura 5. La dispersión Raman se produce al incidir sobre un material con un rayo de luz monocromático, los fotones excitan los fonones (modos vibratorios de las moléculas), modos rotacionales y otros modos de baja frecuencia propios de la estructura y composición del material objetivo. Esta excitación conlleva la emisión de fotones de frecuencia diferente a la incidente debido al intercambio de energía que se produce en la excitación, si la frecuencia de dispersión es mayor da lugar a las bandas Raman de Stokes, si es menor a las bandas Raman anti-Stokes, debido a este intercambio de energía a la dispersión Raman también se la conoce como dispersión inelástica de la luz. El efecto Raman es un fenómeno muy débil, ya que cuando la luz interactúa con la materia (sea líquida, sólida o gaseosa), la mayor parte de la energía incidente es transmitida en la misma dirección o absorbida y una mínima parte es dispersada. De la parte de luz dispersada, la intensidad de la luz con una frecuencia igual a la incidente (dispersión Rayleigh) es mucho mayor que la intensidad de la dispersión Raman, del orden de 1 de cada 10^7 fotones son dispersados por efecto Raman. Por esto,

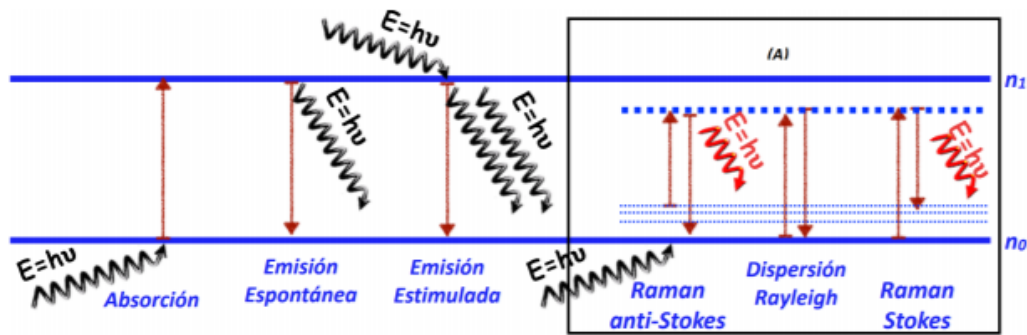


Figura 5: Tipos de intercambios energéticos entre la luz y la materia.
En el recuadro: Tipos de dispersión.

al principio, el scattering Raman solo era motivo de estudio en laboratorios científicos. Sin embargo, actualmente debido a la introducción de nuevos dispositivos como detectores CCD, filtros holográficos de la luz, la introducción del láser y otros avances tecnológicos, el efecto Raman es comúnmente utilizado para realizar análisis espectroscópicos en múltiples áreas del conocimiento que van desde las ciencias de la salud hasta la exploración espacial, pasando por la arqueología y la geología. [27, 28, 29]

Para profundizar más en el estudio de la teoría de dispersión Raman, se debe tratar desde el punto de vista de la mecánica cuántica en el marco de la teoría de perturbaciones, lo cual se deja para el lector interesado. [30, 31]

2.1.2. Espectroscopía Raman

Si recogemos los fotones dispersados por una muestra sobre la que se incide con un haz de luz monocromático (LASER) y representamos la intensidad de los fotones (número de fotones recogidos por el detector de una determinada frecuencia) en función de su longitud de onda, despreciando aquellos que tengan la misma frecuencia que el LASER, obtendremos un espectro Raman, cuya forma dependerá entre otros factores, de los modos vibratorios, rotacionales y otros modos de baja frecuencia propios de las moléculas que componen la muestra y de las interacciones entre ellas.

Considerando que cada molécula emite unas señales Raman características y distintivas (algunos autores lo califican como su “huella dactilar” [32, 33]), los espectros obtenidos del análisis de una muestra sólida o líquida, permiten desvelar su composición molecular.

En el caso de la exploración de Marte, el análisis Raman de muestras geológicas permite determinar los minerales primarios y de alteración que las componen así como detectar la posible presencia de compuestos orgánicos. Su versatilidad, combinada con su carácter no destructivo, hace que la espectroscopía sea la técnica ideal para ser empleada en el campo de la astrobiología.

La espectroscopía Raman ha evolucionado mucho desde sus orígenes debido a los avances tecnológicos tanto en *hardware* como en *software* introducidos para abordar las dificultades que han ido apareciendo. Actualmente el equipo utilizado para obtener espectros Raman varía dependiendo de la aplicación para la que haya sido diseñado. Sin embargo, podemos presentar un esquema típico del equipo.

Un dispositivo Raman normalmente consta de:

- Una fuente de excitación monocromática, generalmente un Láser verde de 532 nm o rojo de 785

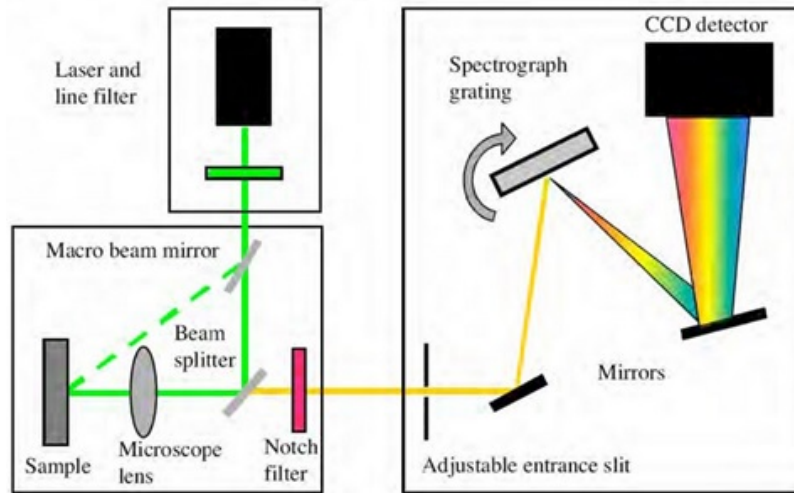


Figura 6: Esquema de un equipo Raman [34]

nm.

- Un sistema óptico para enfocar la muestra.
- Un espectrómetro provisto de redes de difracción y/o prismas para separar el haz dispersado en sus distintas longitudes de onda.
- Un detector, típicamente CCD, encargado de recoger las diferentes longitudes de onda del haz dispersado.
- Un dispositivo para la lectura, procesamiento y almacenamiento de datos, provisto del software pertinente.

2.1.3. Espectroscopía Raman en el espacio: Implicaciones y limitaciones

Para confeccionar espectros Raman, hay que tener en cuenta diferentes factores que pueden afectar a la calidad de nuestro espectro mediante diferentes problemas derivados. Estos problemas pueden ser abordados mediante la mejora de nuestro equipo o mediante algoritmos y rutinas de procesamiento de datos.

En primer lugar, la diferencia entre la intensidad de la dispersión Raileigh y la Raman, que podremos abordarla mediante filtros que reduzcan la captación de fotones de la misma frecuencia del láser utilizado o espectrómetros capaces de despreciar ciertas frecuencias. Es importante tener en cuenta que a temperatura ambiente la intensidad de las bandas de Stokes son mucho más intensas que las anti-Stokes debido a que las moléculas se encontrarán en sus niveles más bajos de energía, por eso la mayoría de espectrómetros solo tienen en cuenta las bandas de Stokes, lo cuál no desprecia información ya que las bandas son simétricas en cuanto a la posición de desplazamiento Raman. La intensidad espectral dependerá del tiempo de adquisición de datos, ya que cuanto más tiempo esté el láser incidiendo en la muestra, más veces se excitarán los modos vibratorios de las moléculas y mejor será la calidad del espectro, pero un tiempo de adquisición demasiado largo saturaría el espectro, también depende del número de acumulaciones, por lo que se recurre a recolectar varios espectros de un mismo punto para disminuir el ruido de fondo, de esta manera se aumenta la SNR (Signal-Noise ratio). Por último,

es importante tener en cuenta otros fenómenos físicos que conllevan la emisión de fotones, como la fluorescencia, uno de los principales responsables del ruido de fondo en los espectros Raman y uno de los mayores problemas a abordar en este campo.

El fenómeno de fluorescencia se presenta como una curvatura que eleva el fondo del espectro en mayor o menor medida dependiendo de la muestra, esta elevación de lo que llamamos línea de base (una línea imaginaria que se mantiene siempre por debajo de las bases de los picos Raman y representa la intensidad del fondo del espectro Raman) afecta a la calidad del espectro y complica la clasificación y el análisis espectral. Existen diversos métodos para afrontar la fluorescencia como aumentar el tiempo de adquisición o mediante filtros, pero muchas veces no son suficientes, por ello se recurre a eliminar la línea de base de los espectros ya sea a mano o mediante el uso de software automatizados.

Como hemos comentado antes, el abordaje de las dificultades que presenta la obtención de espectros Raman de calidad, se puede realizar mediante mejoras de los instrumentos y condiciones físicas del laboratorio u optimizando los datos obtenidos mediante el procesamiento post-adquisición.

En los laboratorios terrestres es relativamente sencillo optimizar las condiciones físicas y crear ambientes propicios para la óptima adquisición de los espectros Raman, controlando la temperatura, la luminosidad, aislando tanto la muestra como el detector de posibles radiaciones ajenas a la del láser... También es relativamente sencillo, mientras se pueda costear, mejorar el sistema de instrumentos de laboratorio, utilizando mejores láseres, optimizando la parte óptica del instrumento para obtener un mejor enfoque de la muestra y una mejor dispersión, acoplado detectores refrigerados de alta resolución espectral, etc.

Sin embargo en una misión espacial todo esto se complica. Para que un instrumento sea validado para viajar al espacio, primero ha de superar pruebas muy rigurosas (entre ellas, ensayos térmicos y de choque) que examinarán de manera muy estricta sus características. Los instrumentos que viajan a bordo de una misión espacial deben ser lo más ligeros posible y deben ocupar lo mínimo posible dentro del transbordador o el rover en el que se instalen, el peso y el volumen son dos magnitudes cruciales en los viajes espaciales y suponen grandes retos en el desarrollo de cualquier instrumento abordo, es muy importante tener en cuenta cada milímetro y cada gramo de cada elemento.

Por último, en el caso de Marte, además de las implicaciones que tiene el viaje en el desarrollo del instrumento, se ha de tener en cuenta que las condiciones de trabajo son muy adversas. La atmósfera de Marte es muy débil y no posee campo magnético, por lo que la radiación en su superficie es muy elevada y sus temperaturas son extremas, pudiendo variar desde los -5°C hasta los -100°C en cuestión de horas. Por ello, el rover va a estar continuamente expuesto a los rayos ultravioleta y rayos cósmicos, que suponen una amenaza para los distintos componentes del espectrómetro, por lo que tiene que estar debidamente protegido.

Además, el espectrómetro Raman de SuperCam tiene algunas dificultades añadidas; en primer lugar, el instrumento debe trabajar de forma completamente autónoma, lo que supone una capacidad de toma de decisiones inferior en comparación con un instrumento manipulado por un técnico especializado. Además, forma parte de un conjunto de instrumentos que utilizan diferentes técnicas sobre un mismo blanco a distancia (figura 7), por tanto la técnica que emplea es "time-resolved Raman". Esta técnica se basa en realizar mediciones con tiempos de adquisición muy cortos (del orden de nanosegundos) para minimizar la intrusión de señales parásitas, en detrimento de la intensidad de las bandas Raman.

La suma de todas las implicaciones y limitaciones mencionadas hace que los espectros Raman obtenidos por los instrumentos validados para la exploración espacial sean de menor calidad respecto a los obtenidos por los instrumentos de alta gama utilizados en los laboratorios terrestres. Cabe recalcar que esto no significa que los instrumentos desarrollados para la exploración planetaria sean menos

tecnológicos, sino que están diseñados con propósitos diferentes.

La solución a estas limitaciones físicas, para maximizar la explotación científica de los espectros de baja calidad (que presentan un Signal-Noise ratio bajo, una mala resolución espectral, señales parásitas...) que se reciben de Marte, pasa por optimizar las rutinas y modelos para el procesamiento de los datos brutos. El tratamiento de estos datos tiene como objetivo extraer la mayor cantidad de información relevante posible y desechar aquella que no tiene valor.

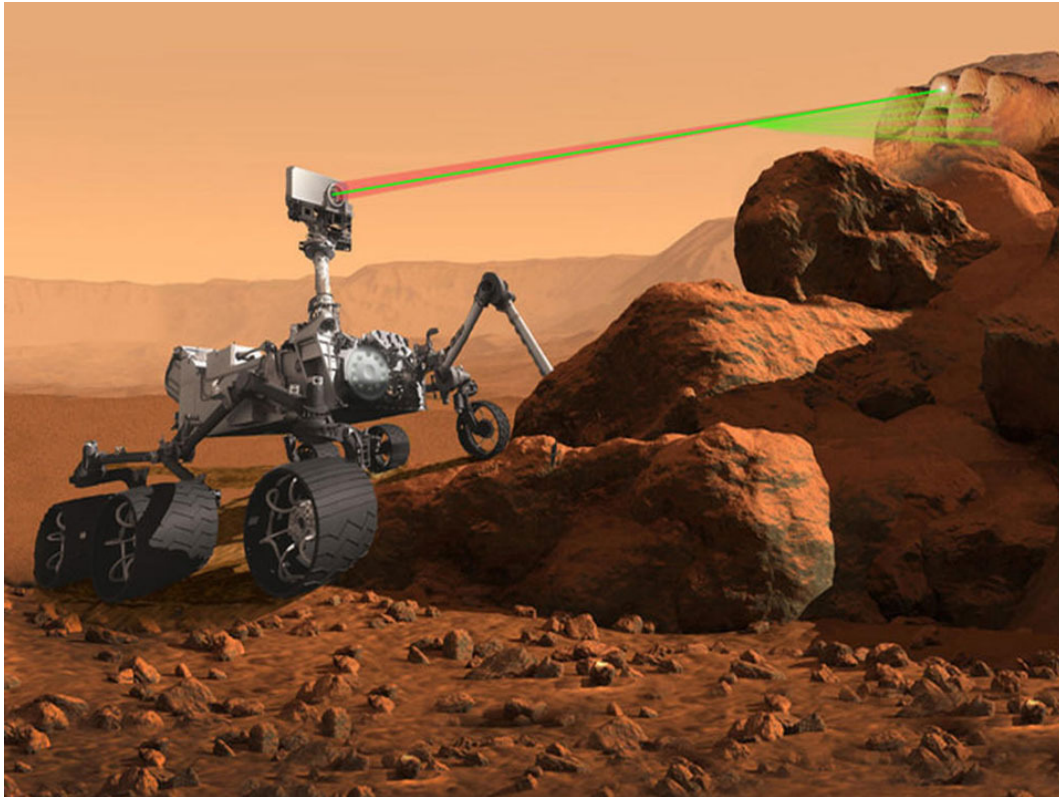


Figura 7: Ilustración digital de SuperCam operando en Marte

3. Objetivos

La exploración planetaria es una tarea desafiante que ha supuesto multitud de nuevos retos y avances científicos a bordo de misiones como Mars 2020 y ExoMars, destinadas a analizar la superficie de Marte en busca de señales de vida. En este contexto, el análisis espectroscópico Raman se ha convertido en una novedosa y potente herramienta para comprender la composición mineralógica y geoquímica del planeta Rojo.

Ante la importancia de descifrar los datos brutos que llegan de Marte, el objetivo principal de este trabajo es:

Optimizar los algoritmos de procesamiento de datos para maximizar la explotación científica de los espectros obtenidos en la superficie marciana.

Para cumplir con ello se han establecido los siguientes objetivos parciales:

- Optimizar los algoritmos de tratamiento de datos espectroscópicos Raman (en concreto, los encargados de la corrección de la línea de base), para optimizar el retorno científico de los datos recogidos en Marte por SuperCam y RLS.
 - Implementar un software de control capaz de manejar datos espectroscópicos y emplear diversos métodos de corrección de la línea de base, incluido el de nuevo desarrollo.
 - Evaluar el rendimiento del nuevo método de corrección de la línea de base mediante el tratamiento de datos espectroscópicos Raman recogidos de muestras de interés para la exploración marciana.
 - Contrastar los resultados obtenidos mediante la implementación del nuevo método con los de otros dos modelos preexistentes para evaluar su eficacia relativa y verificar si supone una mejora en la calidad del ajuste de la línea de base y de los espectros corregidos.

4. Materiales y métodos

Algunos de los materiales y métodos utilizados para realizar este proyecto han sido tomados del estado del arte, otros han sido desarrollados específicamente para cumplir con los objetivos del proyecto.

4.1. Colección de minerales ADaMM

Para llevar a cabo el análisis de los datos espectroscópicos procedentes de las misiones de exploración planetaria, es necesario el uso de bases de datos de espectros de análogos conocidos, de esta manera se pueden comparar con muestras terrestres de las cuáles se posee información más detallada. Sin embargo, las bases de datos disponibles actualmente [35, 36, 37] presentan limitaciones para la exploración planetaria, ya que han sido confeccionadas a partir de datos obtenidos en laboratorios mediante instrumentos de alta gama, de forma que la calidad de los resultados no es comparable a la de los obtenidos en el espacio, como hemos comentado anteriormente. Por este motivo, el grupo ERICA está confeccionando una base de datos creada específicamente para dar soporte a las misiones Mars 2020 y ExoMars. Para ello se han utilizado datos obtenidos mediante instrumentos analíticos cuya calidad espectral permite reproducir de la manera más fiable posible los datos obtenidos por los espectrómetros instalados en los rovers Perseverance y Rosalind Franklin [38].

La base de datos “Analytical database of Martian minerals” (ADaMM) provee una plataforma online a través de la cual los usuarios con permiso podrán acceder a más de 300 fases minerales puras y a gran cantidad de información relativa a su análisis, los instrumentos utilizados y los resultados obtenidos, todo ello mediante una interfaz amable para el usuario.

La base de datos está compuesta principalmente por muestras naturales proporcionadas por la Universidad de Valladolid, por el Instituto Nacional Español de Geología y Minería y algunas colecciones privadas, la autenticidad de estas muestras ha sido verificada por análisis de rayos X y observaciones petrológicas antes de ser analizadas e incorporadas a la base de datos.

De entre las 400 muestras que incluye esta colección, durante esta investigación se han estudiado multitud de espectros Raman provenientes de muestras de diferentes grupos geológicos de interés en la exploración espacial [39, 40], entre los que se encuentran carbonatos (calcita, aragonito, dolomita, siderita y magnesita), también del grupo de los sulfatos (yeso, anhidrita, barita y coquimbita), por otro lado óxidos de silicio (chert y cuarzo), se han estudiado los olivinos (fayalita, fosterita y sus fases intermedias), así como óxidos e hidróxidos de hierro (hematita, goethita y magnesita), y otros minerales y muestras no geológicas (grafito, fluorita, brucita, magnesita, agua pesada, etc). De todos ellos se ha decidido seleccionar para la presentación de resultados solamente tres espectros obtenidos de las muestras de calcita, grafito y agua pesada, los cuales se diferencian principalmente en la anchura de sus picos característicos (siendo esto un parámetro que afecta de manera evidente al resultado de los métodos de corrección de la línea de base).

4.2. Equipos Raman

Para la realización de esta investigación se han empleado dos espectrómetros Raman, un equipo de laboratorio de alta resolución y un simulador del ExoMars/RLS (el RLS Sim). A continuación se describen sus características principales.

4.2.1. Espectrómetro Raman de alta resolución

Este equipo se ha utilizado durante el estudio con el propósito de adquirir familiaridad con la técnica analítica de la espectroscopía y comprender su funcionamiento. Este equipo ha sido desarrollado por el grupo ERICA mediante el acoplo de diferentes componentes comerciales.

El equipo Raman utilizado cuenta con las siguientes características principales:

- Un láser BWTEK de longitud de onda de 532 nm (verde) y una potencia regulable que va desde los 0 a los 50 mW. Además consta de un software de control instalado en un ordenador de sobremesa.
- Un espectrómetro Kayser con una red de difracción de doble “track” y un detector Andor Newton de 2048 píxeles refrigerado hasta $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, para la visualización de los datos y el control del espectrómetro, dispone de una interfaz gráfica instalada en el ordenador de sobremesa.
- Una sonda Raman de la marca BWTEK, se compone de una fibra óptica para guiar la luz de emisión desde el dispositivo LASER hasta la muestra y la luz dispersada hasta el detector.
- Una plataforma de altura regulable para colocar las muestras y regular el enfoque del láser.

El conjunto de estos componentes permite obtener espectros con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .



Figura 8: **Espectrómetro Raman de alta resolución**

(a) Equipo Raman

(b) Equipo Raman siendo utilizado durante esta investigación.

4.2.2. RLS Sim

El RLS Sim es una versión de laboratorio del instrumento RLS que va equipado en el rover de la misión ESA Exomars. Está diseñado con el fin de ofrecer soporte científico a los otros simuladores y modelos de prueba de la misión como GTM (Ground Test Model) y también a la versión de vuelo, pero bajo condiciones de laboratorio más controladas y sin las limitaciones que suponen las condiciones de vuelo, además es más accesible de forma que es más fácil trabajar con él y sobre él. En un principio se desarrolló con el objetivo de crear y probar los algoritmos para la automatización del posicionamiento, enfoque y adquisición de espectros multi-punto que posteriormente han sido incorporadas en la versión de vuelo del RLS, pero actualmente se sigue utilizando para obtener datos representativos para el instrumento RLS (como curvas de calibración a partir de muestras sintéticas) y desarrollar otros algoritmos útiles para la misión como los del procesamiento de los datos espectroscópicos [41].

Los componentes principales del RLS Sim son:

- Un láser de excitación de 532 nm es un BWTek BWN-532-100 comercial con potencia regulable de 100 mW.
- Un espectrómetro RAD1 que usa la misma rejilla de difracción que la utilizada en el RLS original.
- Una configuración óptica y un aumento idénticos a los de RLS pero utilizando materiales comerciales (un objetivo de recolección Pentax SMC 70mm F2.4, un objetivo de enfoque Nikon 50mm F1.4).
- Un detector CCD Hamamatsu S10141/1109S refrigerado a $-9,5^{\circ}\text{C}$ que presenta unas características muy similares a los de RLS en cuanto resolución, dimensiones y ruido.
- Una caja envolvente de protección contra las condiciones ambientales de Marte.

En base a esta configuración, las características como la geometría óptica, el rango de análisis ($70\text{-}4200\text{ cm}^{-1}$), la distancia de trabajo (aproximadamente 15 mm), la potencia de salida del láser (20 mW), la resolución espectral ($6\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) y el punto de análisis (aproximadamente $50\text{ }\mu\text{m}$) son muy similares a las del instrumento RLS. Además de esto, el simulador RLS ExoMars incorpora los mismos algoritmos empleados por el RLS para operar de forma autónoma en Marte, tales como análisis secuenciales, enfoque automático y optimización de la relación señal-ruido, seleccionando de manera automática los parámetros de adquisición más adecuados.

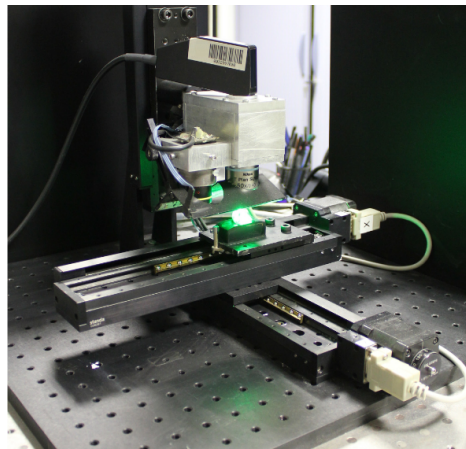


Figura 9: Instrumento RLS Sim [41]

Este dispositivo se ha utilizado en este proyecto para obtener espectros que posteriormente han sido utilizados para el desarrollo de los software Baseline Subtractor y EricaBBL23 y para el análisis de los resultados.

4.3. Herramientas de procesamiento de datos

4.3.1. Métodos de ajuste de la línea de base

La línea de base de un espectro Raman es una señal continua de fondo que aparece superpuesta a las bandas Raman de interés. La línea de base se debe generalmente a fenómenos de dispersión diferentes al Raman y la intrusión de otras señales parásitas como el ruido electrónico o interferencias con otros materiales presentes en el ambiente de laboratorio como gases o partículas suspendidas.

Una línea de base muy elevada contribuye a disminuir la SNR y puede llegar a eclipsar las señales Raman, por ello, es muy importante sustraerla de nuestros espectros.

Para sustraer la línea de base, primero debemos identificar lo que queremos eliminar, para ello existen dos formas: A mano, seleccionando los datos que queremos borrar y eliminándolos, o mediante software automáticos que ajustan la línea de base y posteriormente la sustraen. A continuación vamos a presentar 2 métodos diferentes de ajuste automático de la línea de base que se han utilizado durante esta investigación.

4.3.1.1. Ajuste polinómico de grado 5

El método de ajuste de la línea de base mediante la aproximación polinómica es ampliamente utilizado y referenciado en espectroscopia Raman, por eso, hemos decidido utilizarlo para el desarrollo del software Baseline Subtractor y para comparar sus resultados con los otros métodos [27, 42]. Consiste en la creación de una línea de base mediante la aproximación del espectro por un polinomio, en nuestro caso hemos elegido el polinomio de grado 5 ya que es capaz de ajustarse a espectros con fondos más complejos que otros de menor grado, otros autores utilizan polinomios de grados diferentes e incluso combinaciones de varios polinomios para un mismo espectro [43], sustituyendo los puntos que queden por encima de la línea del espectro por los de la propia línea del espectro. Además, es un procedimiento recursivo que se puede realizar iterativamente un número determinado de veces, cuya variable asociada es “Nb_iter”, o en su defecto hasta que haya una determinada diferencia entre la línea de base del ajuste anterior y la actual, es decir hasta que el nuevo ajuste no mejore más de cierta cantidad, cuya variable asociada es “limiting_value”, ajustando la línea de base calculada en la iteración anterior (o el propio espectro en la primera iteración) mediante un polinomio de grado 5 para mejorar el ajuste.

4.3.1.2. EricaBBL21

EricaBBL21 es un método de ajuste de la línea de base parcialmente desarrollado y optimizado por el Grupo de Investigación Reconocido ERICA. Es el método implementado en el software SpectPro, que se utiliza para el análisis y procesamiento de los datos Raman procedentes de Marte en las misiones NASA Mars 2020 y Esa ExoMars.

Este procedimiento se basa en el estudio punto por punto del espectro, de tal forma que para cada punto del espectro y un número determinado por las variables “Delta” de los siguientes puntos, se realizan una serie de promedios, el resultado de cada promedio, se compara con el valor de la intensidad en la posición del espectro que corresponde a la mitad entre el punto que se está estudiando y el punto con el que se ha promediado. Si el promedio correspondiente es menor que la intensidad del espectro entre los dos puntos del promedio, la intensidad de la línea de base correspondiente a esa posición en Raman-shift (la que se encuentra a la mitad entre el punto del espectro que se está estudiando y el punto con el que se ha promediado) tomará el valor del promedio, en caso contrario, será el mismo valor que el del espectro, de esta forma se confecciona punto a punto la línea de base. Además EricaBBL21 dispone de otras variables; “BandLimit”, que divide el espectro en dos a elección del usuario para poder utilizar un delta diferente en cada parte del espectro, de ésta forma la variable “Delta” se desdobra en dos “Delta 1” y “Delta 2” y “FilterIndx” que sirve para suavizar el espectro antes de ajustar la línea de base, de esta manera a la hora de ajustar la línea de base, se consigue ignorar el ruido en espectros donde éste es muy pronunciado, “FilterIndx” solo se aplica para el ajuste de la línea de base, no modifica la información del espectro.

Este software se ha utilizado para desarrollar tanto el software Baseline Subtractor como el software EricaBBL23. Ha sido de gran importancia entender en profundidad éste método y su *script* ya que EricaBBL23 se ha desarrollado como una evolución de éste y basándose principalmente en su lógica.

4.3.2. SpectPro

SpectPro es un software de análisis de datos desarrollado por el grupo ERICA con la finalidad de dar soporte científico a las actuales misiones de exploración planetaria, en concreto para el análisis y tratamiento de los datos relativos al instrumento RLS de la misión ExoMars.

SpectPro está diseñado para procesar automáticamente los datos espectroscópicos recibidos de Marte. Además ofrece multitud de herramientas para realizar un análisis más exhaustivo, como el etiquetado de los datos, recorte de los espectros, desplazamiento del espectro, corrección de la línea de base, normalización, ajuste espectral a curvas gaussianas/lorentzianas, eliminación de los rayos cósmicos, cálculo de SNR, filtrado... También cuenta con una calculadora espectral capaz de realizar combinaciones lineales, productos, divisiones y derivadas del espectro [44,45].

Este programa está en continuo desarrollo y perfeccionamiento, actualmente se está elaborando un algoritmo capaz de identificar y clasificar espectros Raman automáticamente a partir de las herramientas de las que dispone para detectar y comparar posiciones e intensidades de los picos [46, 47]. Además actualmente utiliza el método EricaBBL21, presentado anteriormente, para realizar el ajuste y sustracción de la línea de base de los espectros tomados en Marte y los relativos a las bases de datos de análogos marcianos, sin embargo, si en este estudio se encontrase un nuevo modelo más adecuado y capaz de abordar las limitaciones actuales, sería incorporado a SpectPro.

Esta herramienta se presenta mediante una interfaz muy sencilla y cómoda que estará disponible en una versión online para los usuarios de la base de datos ADaMM.

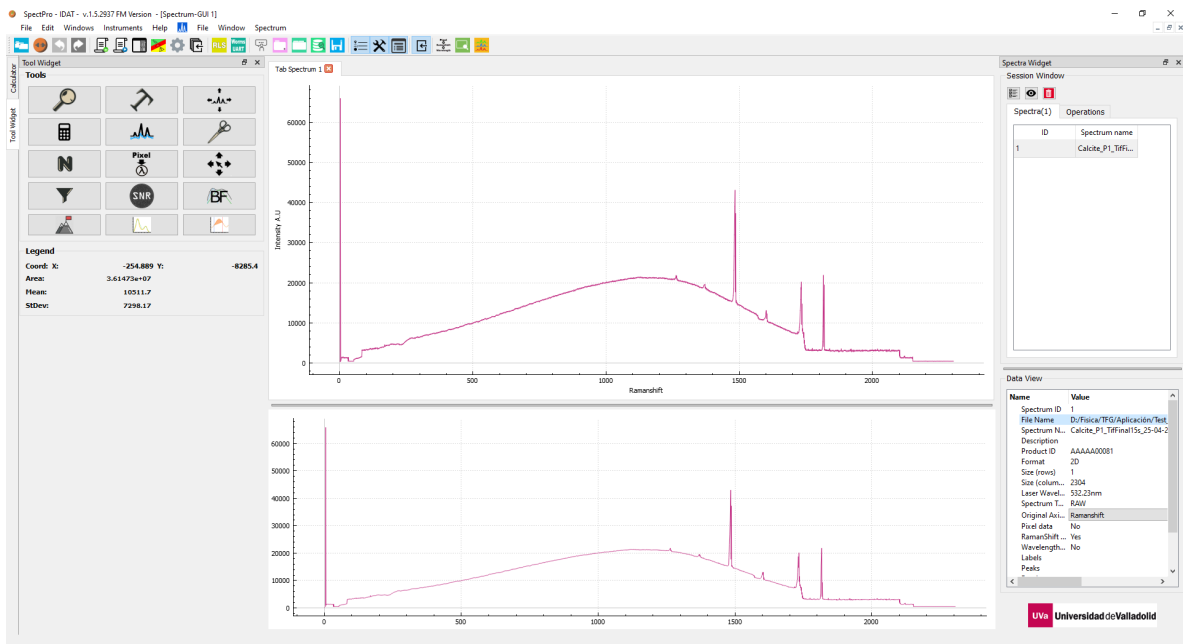


Figura 10: Interfaz de SpectPro analizando un espectro bruto de calcita

Este software se ha utilizado durante el proyecto para analizar más en profundidad los espectros que han sido más relevantes para el estudio, de forma que se han podido obtener de manera precisa las anchuras de los picos, sus posiciones en raman-shift (mediante la aproximación del espectro por curvas

Gaussianas-Lorentzianas) y sus SNR (Signal-Noise Ratios).

5. Presentación y análisis de resultados.

5.1. Desarrollo del método de ajuste de la línea de base EricaBBL23

EricaBBL23 es un software escrito en lenguaje MATLAB que se ha desarrollado como objetivo principal de éste proyecto para abordar y corregir las debilidades que encontramos en EricaBBL21.

Este procedimiento comienza con la elección de las variables “BandLimit”, “Delta 1” , “Delta 2” y “Smooth_bl” por parte del usuario, posteriormente el proceso se divide en dos operaciones principales: En primer lugar se ejecuta un procedimiento análogo al que se realiza en EricaBBL21, en el que empezando por el primer punto del espectro, se toma un número determinado por las variables “Delta” de los siguientes puntos y se hace un promedio de la intensidad entre el punto que se está estudiando y cada uno de los “Delta” siguientes, para cada uno de los promedios, se compara el resultado con el valor de la intensidad de la posición correspondiente a la mitad entre dos puntos promediados¹, si el resultado del promedio es menor que dicha intensidad, la línea de base tomará la intensidad del valor resultante en la posición correspondiente a la mitad de los dos puntos promediados, en caso contrario, la intensidad de la línea de base valdrá lo mismo que el espectro en esa posición. La variable “BandLimit” separa en dos partes el espectro, desdoblando la variable “Delta” en dos, “Delta 1” se utilizará para realizar los promedios desde la posición “0” del espectro hasta la posición determinada por “BandLimit” y “Delta 2” se utilizará para realizar los promedios desde la posición determinada por “BandLimit” hasta el final del espectro. De ésta forma se construye punto por punto la línea de base que llamaremos “Baseline 1”.

En segundo lugar, y de manera novedosa con respecto a EricaBBL21, se realiza el mismo procedimiento que anteriormente pero esta vez al revés, se empezará a realizar el estudio desde el último punto del espectro hacia atrás, ésta vez, para ser rigurosos en la utilización de los “Deltas” se utilizará primero “Delta 2” para seleccionar los rangos a promediar y al llegar a la posición determinada por “BandLimit”, se utilizará “Delta 1” hasta llegar al primer punto del espectro. De ésta forma, se confeccionará punto a punto una segunda línea de base que llamaremos “Baseline 2”.

Una vez terminadas estas dos operaciones, se compararán punto a punto las intensidades de “Baseline 1” y “Baseline 2” y se confeccionará la línea de base final tomando para cada punto, el menor de los dos valores.

Por último, todo el proceso se repetirá un número de veces que vendrá determinado por la variable “Smooth_bl” pero en cada nueva iteración se tomará como nuevo “espectro original” la línea de base obtenida en la iteración anterior, de tal forma que si hubieran quedado picos y accidentes abruptos indeseados en la iteración anterior, se suavizarán y disminuirán en intensidad.

5.2. Desarrollo del software Baseline Subtractor

Baseline Subtractor es un software desarrollado durante esta investigación específicamente para cumplir con los objetivos del proyecto.

Este software se ha elaborado en lenguaje MATLAB a partir de la herramienta MATLAB App Designer.

Se trata de un programa capaz de abrir, procesar, representar y guardar datos espectroscópicos.

¹Ejemplo: si se ha promediado la intensidad de las posiciones 0 cm^{-1} y 10 cm^{-1} , se compara el resultado con el valor espectral de la posición 5 cm^{-1} , en caso de que el promedio sea menor que el valor de la posición 5 cm^{-1} , se intercambia dicho valor por el promedio entre las intensidades de las posiciones 0 cm^{-1} y 10 cm^{-1}

Para abrir los espectros, en la parte superior izquierda se le ha incorporado un menú desplegable “File” en el que aparece una pestaña “Examinar”, esta pestaña ha sido programada para abrir la ruta de la computadora en la que se haya instalado la aplicación, de esta forma será más fácil para el usuario ubicar los archivos que desea abrir, ya sean unos propios o los que Baseline Subtractor trae instalados por defecto en una carpeta llamada “Test_Spectra”.

Una vez seleccionado el espectro, éste se abrirá y automáticamente será procesado y representado en los paneles de ejes disponibles. Por defecto, si no se ha modificado anteriormente, el procesado de los datos se hará mediante el método EricaBBL23, que ajustará la línea de base del espectro y posteriormente se la eliminará automáticamente. En la parte izquierda se puede encontrar un panel con las variables disponibles para cada uno de los cuatro métodos elegibles para el cálculo de la línea de base, que cambiarán automáticamente al seleccionar otro método. Las variables aparecen con su nombre asociado a un “Spinner” situado a su derecha en el que podremos seleccionar el valor que queremos darle a cada variable, usando las flechas para aumentarlas y reducirlas o escribiendo directamente el valor en el cuadro blanco.

Las variables disponibles, en el siguiente orden, son:

- Cut Spectrum Left: Esta variable está programada para cortar el espectro por su parte izquierda, de forma que elimina todos los datos que se encuentren en posiciones del eje X menores a la seleccionada. Es una variable muy útil para eliminar la dispersión Raileigh del láser y para centrarse en el análisis de la parte del espectro con información interesante. Por defecto, al abrir un espectro vale 0 y el “Spinner” está programado para modificar el valor en una unidad por cada *click*.
- Cut Spectrum Right: Esta variable se comporta de forma análoga a la anterior, la diferencia es que elimina los datos situados más a la derecha del valor seleccionado en el eje X. De esta forma se pueden eliminar filtros y otra información que no sea relevante. Por defecto tiene el valor correspondiente a la longitud del espectro y el “Spiner” está configurado para modificar su valor en una unidad por cada *click*.
- Noise_th: Esta variable sirve para centrar el nivel medio del espectro corregido alrededor del origen en el eje Y. Noise_th es un valor entre 0 y 1 que indica el porcentaje de puntos del espectro que se consideran como valores de ruido (no picos). El valor estándar es 0,7 y el “Spinner” está programado para cambiar el valor en intervalos de 0,1.
- A continuación aparecen las variables correspondientes al método de corrección de la línea de base que estamos utilizando. Han sido programadas para que por defecto tengan unos valores estándar y para que los intervalos del “Spinner” se ajusten a los requerimientos de las mismas.

Una vez abierto el espectro, se corrige automáticamente con los valores por defecto del método seleccionado (o EricaBBL23 si aún no se ha seleccionado otro), podemos observar el panel de ejes XY llamado “Spectrum + Baseline” (que es el primero que aparece por defecto). El panel se sitúa a la derecha de las variables y como su nombre indica, muestra en formato gráfico el espectro sin corregir en azul y la línea de base calculada en verde. En la parte superior izquierda del panel hay dos pestañas, que sirven para intercambiar la vista entre éste y el otro llamado “Corrected Spectrum”, que muestra en azul el espectro con la línea de base ya eliminada.

Si el ajuste de la línea de base y el espectro corregido obtenido no son satisfactorios, se pueden modificar las variables tantas veces como sea necesario y los gráficos se actualizarán automáticamente.

Por último en la parte inferior de los paneles de gráficos se observa un botón que dice “Ajustar ejes”. Normalmente al modificar los datos del espectro se suelen actualizar los valores máximo y mínimo representados en los ejes para encuadrar nuestros datos de manera que sean fácilmente visualizables.

En caso contrario, o si hemos modificado manualmente el ajuste de los ejes y queremos restablecerlos, al pulsar el botón “Ajustar ejes”, éstos se actualizarán automáticamente a los valores óptimos.

En la parte inferior izquierda, debajo del panel de variables, se encuentra un desplegable en el que podemos seleccionar cualquiera de los cuatro métodos disponibles (EricaBBL23, EricaBBL21, Ajuste polinómico por iteraciones, Ajuste polinómico por “Limiting Value”, respectivamente) de los cuales, como ya hemos comentado, EricaBBL23 es el predeterminado.

Al elegir uno de estos métodos, se actualizarán automáticamente tanto los paneles de gráficos como el panel de variables, manteniendo el valor de las variables compartidas con el método anterior y usando los valores predeterminados de las nuevas variables. Si se elige un método diferente a EricaBBL23 antes de abrir un espectro, se tendrá que esperar a abrir un espectro para que se lleve a cabo la actualización del panel de variables.

Por último, cuando ya se haya ajustado la línea de base de la manera deseada, se podrá volver al menú “File” y colocando el cursor sobre la opción “Guardar”, se abrirán varias opciones, cada una de estas opciones están programadas para configurar la manera en la que queremos guardar nuestros archivos. Estas opciones son:

- Baseline → como lista (.xy). Que guardará en un archivo “.xy” los datos numéricos de la línea de base representada en verde en el panel gráfico “Spectrum + Baseline”. Dónde la primera columna corresponderá a la longitud de onda en cm^{-1} (eje X) y la segunda columna a la intensidad (eje Y) ambas columnas estarán separadas por el caracter “;”.
- Baseline → como figura (.fig). Que abrirá una figura de MATLAB en la que se representarán tanto el espectro sin corregir como la línea de base, que podrá ser editada antes de guardarse en formato “.fig”.
- Corrected Spectrum → como lista (.xy). Que guardará en un archivo “.xy” los datos numéricos del espectro corregido representado en azul en el panel gráfico “Corrected Spectrum”. Dónde la primera columna corresponderá a la longitud de onda en cm^{-1} (eje X) y la segunda columna a la intensidad (eje Y) ambas columnas estarán separadas por el caracter “;”.
- Corrected Spectrum → como figura (.fig). Que abrirá una figura de MATLAB en la que se representará el espectro corregido, que podrá ser editada antes de guardarse en formato “.fig”.

Al seleccionar una de estas opciones, se abrirá automáticamente la ruta en la que está instalada la aplicación en la que se verán, entre otras, dos carpetas (Baselines_Finales y Espectros_Corregidos) donde se podrán guardar los archivos o si se desea, se podrá elegir cualquier otra carpeta de la computadora. Además, para facilitar el guardado de los archivos, la aplicación está programada para que el nombre de guardado por defecto sea el mismo que el nombre del archivo del espectro que se abrió en un principio añadiéndole un “baseline_” delante si se trata de una línea de base y un “corrected_” si se trata de un espectro corregido.

Cabe destacar que la aplicación soporta la selección de hasta 3 archivos a la vez para ser abiertos y ajustados. Sin embargo, el requisito es que tengan la misma resolución espectral, es decir que la longitud del vector X sea igual para todos. De esta forma se podrán comparar 3 espectros simultáneamente.

Esta aplicación ha sido desarrollada con el fin de realizar un análisis y comparación entre los 3 métodos (se pueden seleccionar 4 métodos, pero dos de ellos son el mismo con un criterio diferente para salir del bucle principal) que hemos elegido para ajustar y eliminar las líneas de base de los espectros.

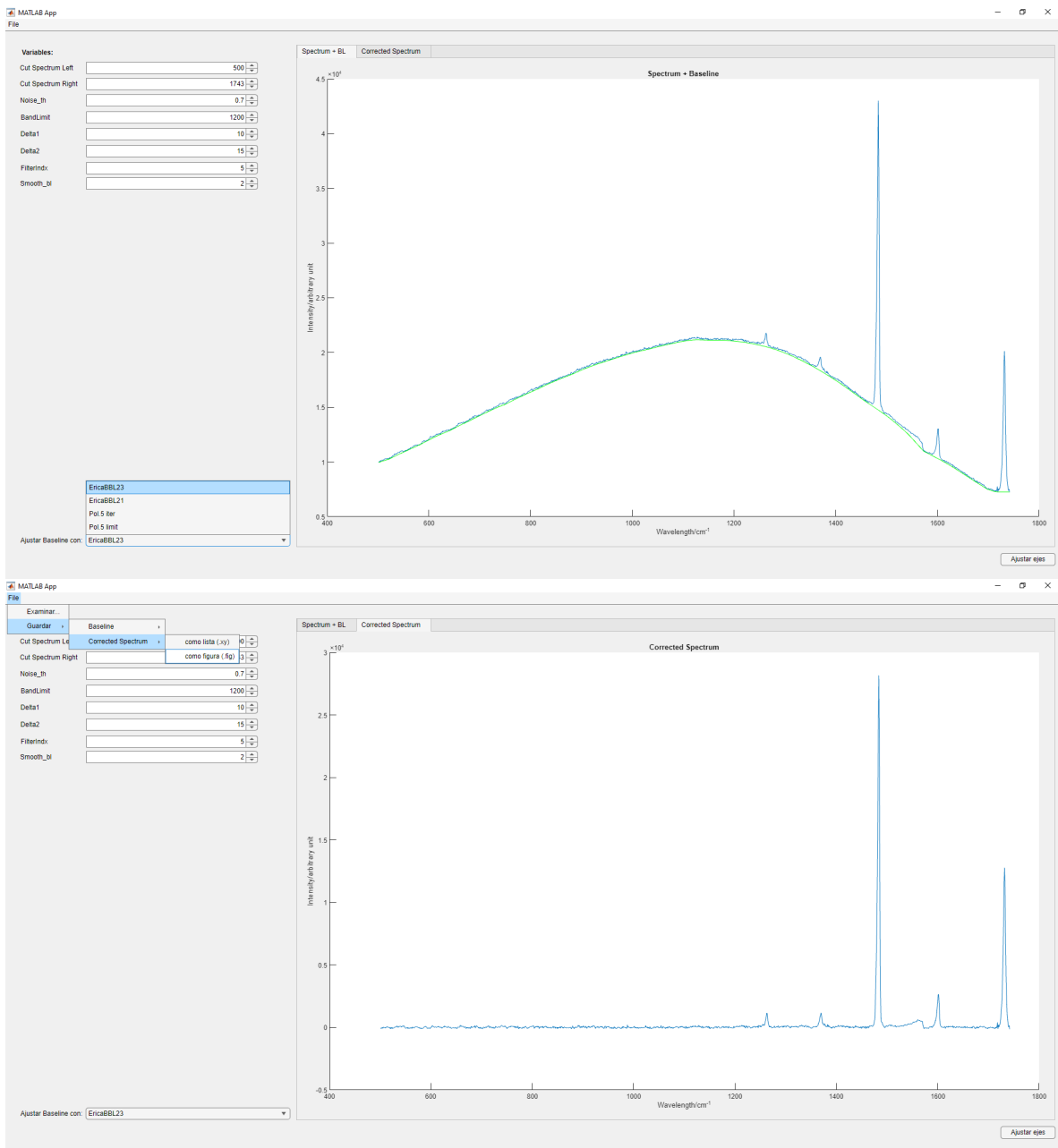


Figura 11: **Interfaz de Baseline Subtractor**

- (a) Baseline Subtractor mostrando la línea de base de un espectro de calcita
- (b) Baseline Subtractor mostrando un espectro corregido de calcita

Ha sido una herramienta que ha resultado muy útil ya que ha servido tanto para hacer un análisis rápido y visual de cada método, como para guardar los resultados y confeccionar las figuras necesarias para hacer un análisis más profundo y detallado de cada método por separado y de la comparación de los tres métodos posteriormente.

Por último, el código de esta aplicación servirá como base para ser implementado en el software SpectPro, en caso de que los objetivos de la investigación sean satisfechos.

5.3. Ajuste de espectros con picos Raman estrechos (Calcita)

Se ha elegido la calcita como ejemplo de espectro con picos estrechos (anchura a media altura 1-25 cm^{-1}) para analizar en profundidad las características particulares del método de corrección (EricaBBL23) y posteriormente comparar los resultados con los que nos proporcionan los otros dos métodos descritos en el apartado 4.3.1.

El espectro de calcita se caracteriza por tener un pico principal en torno a 1085 cm^{-1} ($\approx 750 \text{ pixels}^2$), que es un pico asociado al modo vibracional de estiramiento del ion carbonato CO_3^{2-} , en segundo plano, se observan otros dos picos, en torno a 713 cm^{-1} , un pico relacionado con el modo de flexión del CO_3^{2-} y por último el que encontramos en torno a 282 cm^{-1} que está asociado con el modo de torsión del ion carbonato.

5.3.1. Aplicación del método de Ajuste Polinómico

El método de ajuste polinómico ha funcionado de forma satisfactoria para espectros que presentan los picos estrechos. No interfiere en la posición de los picos Raman ni tampoco en su forma. Y han hecho falta pocas iteraciones (15) para obtener un resultado óptimo.

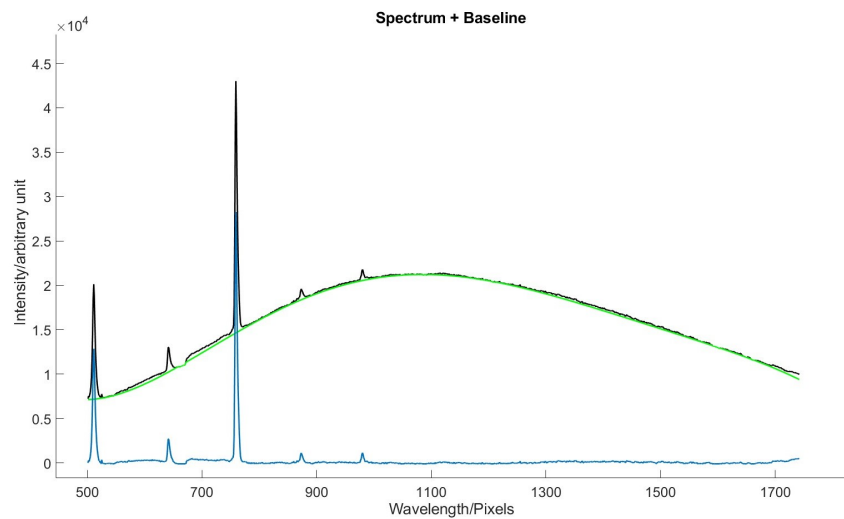


Figura 12: Espectro de Calcita corregido por el método de ajuste polinómico (15 iteraciones).

En negro el espectro cortado, en verde la línea de base y en azul el espectro corregido.

²El espectro que hemos utilizado de calcita, ha sido tomado con el RLS Sim y aún no ha sido tratado, por lo que las unidades del eje X están en píxeles en vez de en cm^{-1} , esto no influye para nuestro análisis.

5.3.2. Aplicación del método de EricaBBL21

Para este tipo de espectros la línea de base obtenida por EricaBBL21 también se ajusta de manera satisfactoria, no se aprecian desplazamientos de picos, cortes de intensidad ni alteración en la forma del espectro corregido.

Este método permite jugar de manera más libre con las variables, después de probar con varias, se ha obtenido un resultado óptimo para los parámetros: Delta 1 = 15, Delta 2 = 15 y Bandlimit = 1045, valores de las Deltas pequeños, por lo que podemos concluir que además la línea de base se ha ajustado rápidamente a este espectro.

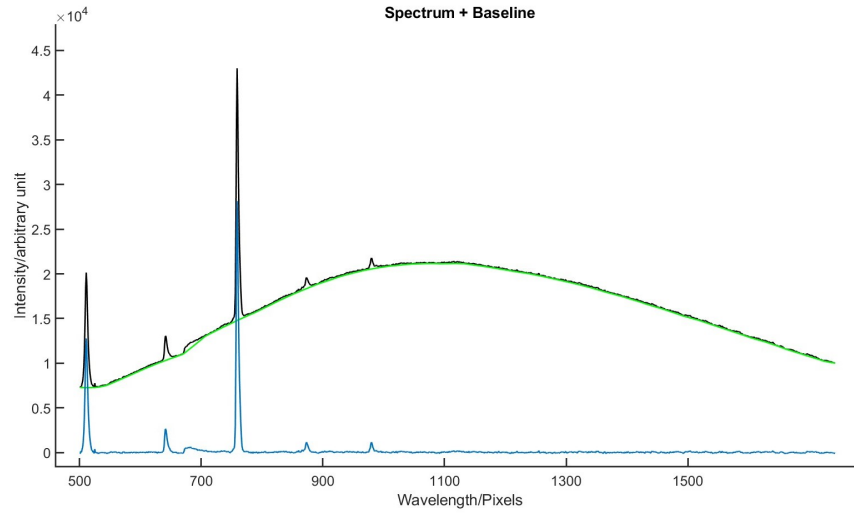


Figura 13: **Espectro de calcita corregido por el método EricaBBL21.**

En negro el espectro cortado, en verde la línea de base (Delta1 = Delta2 = 15), en azul el espectro corregido.

5.3.3. Aplicación del método de EricaBBL23

Por último, la línea de base obtenida con EricaBBL23 también se ha ajustado de manera satisfactoria al espectro de calcita.

Los valores óptimos que hemos encontrado han sido pequeños para las Deltas y Smooth_bs (Delta 1 = 15, Delta 2 = 15, Smooth_bs = 2) por lo que la línea de base se ajusto rápidamente a la base del espectro mediante éste método, el valor elegido de Bandlimit fue 1045.

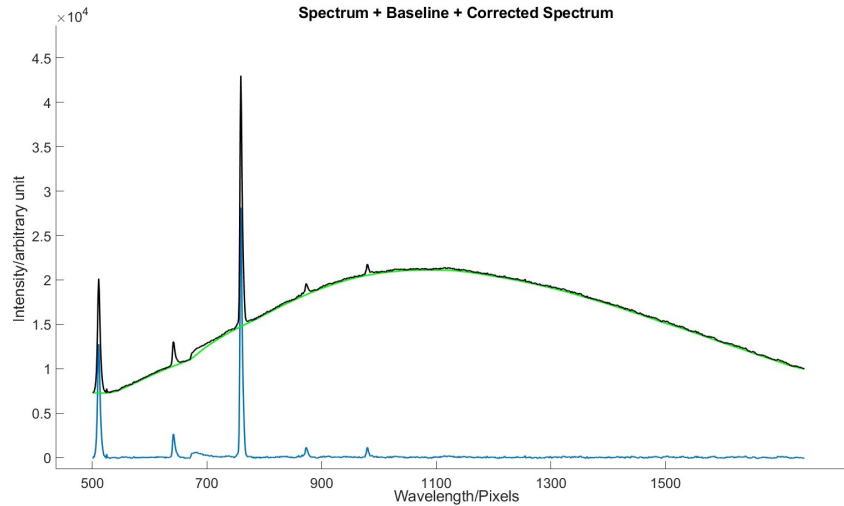


Figura 14: **Espectro de calcita corregido por el método EricaBBL23.**

En negro el espectro cortado, en verde la línea de base (Delta1 = Delta2 = 15), en azul el espectro corregido. Bandlimit ha sido fijado en el valor 1045

5.3.4. Comparativa de los 3 métodos

Como hemos podido comprobar, los tres métodos ajustan la línea de base de manera satisfactoria a espectros de picos Raman estrechos como el de calcita. Además, lo han hecho de forma rápida ya que hemos necesitado valores pequeños de sus variables para obtener los ajustes óptimos. La diferencia entre los tres espectros ajustados es mínima y casi imperceptible tanto para la SNR, la posición de los picos y la forma del espectro final así que para este tipo de espectros, podemos utilizar de manera indiferente cualquiera de los tres métodos.

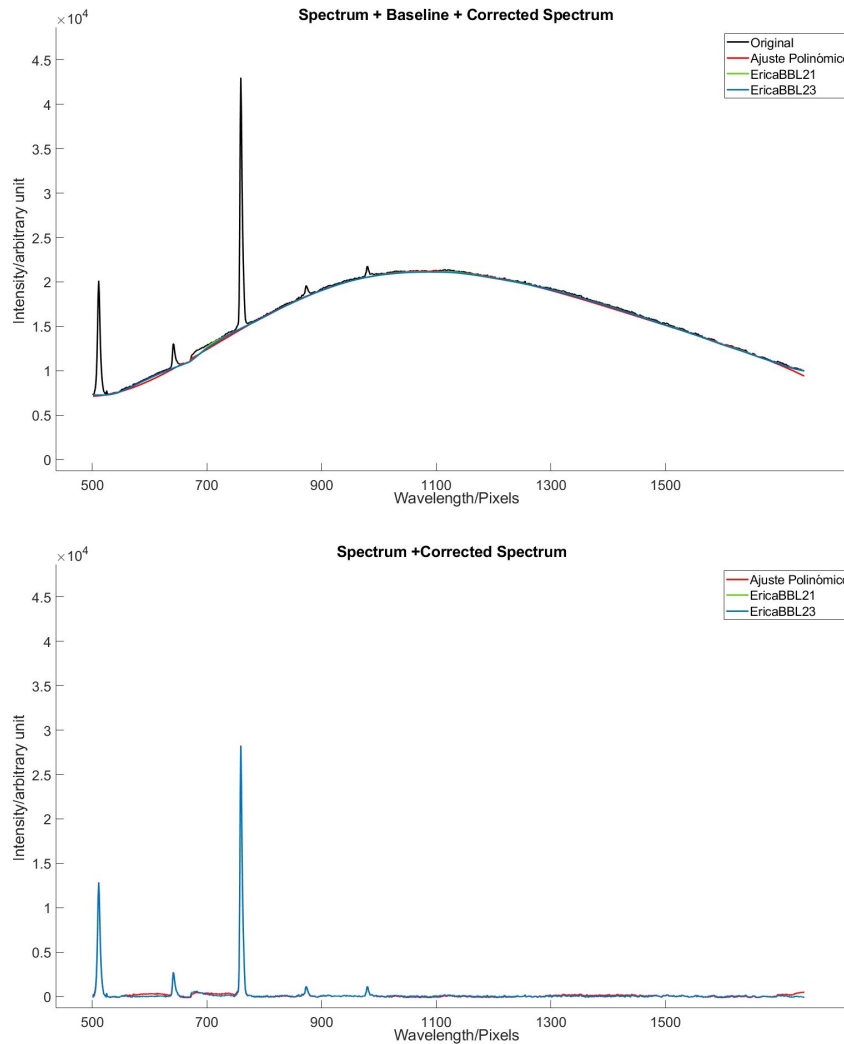


Figura 15: Espectro de calcita corregido mediante los tres métodos.

(a) Espectro original y las líneas de base correspondientes a cada método

(b) Espectros corregidos de cada método

5.4. Ajuste de espectros con picos Raman de anchura media (grafito)

En este caso vamos a utilizar el espectro del grafito para ver como se comportan los tres diferentes métodos cuando se aplican a espectros con picos Raman de anchura media (anchura a media altura 25-150 cm^{-1}).

Los picos característicos del grafito son 4. La banda G que se encuentra en torno a 1582 cm^{-1} que se debe a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-C y representa la estructura ordenada del grafito. La banda D, que aparece en torno a 1350 cm^{-1} y se atribuye al desorden en la estructura cristalina, defectos como vacantes y bordes irregulares, en nuestra muestra el D es el pico más prominente por lo que podemos deducir que la estructura presenta una baja cristalinidad. La banda 2D, que aparece en torno a 2700 cm^{-1} y proporciona información adicional sobre las capas de grafeno presentes en el grafito, en nuestra muestra encontramos dos picos en esta posición, lo que puede estar originado por los modos vibracionales debidos a la interacción entre dos o más capas de grafeno (de las que está formado el grafito). El Pico D', que aparece en torno a 1620 cm^{-1} y se atribuye a defectos en la estructura del grafito, en nuestro espectro es casi imperceptible. Además, en el espectro obtenido de nuestra muestra se puede encontrar otro pico pequeño en torno a 3200 cm^{-1} que podría deberse a otros elementos presentes en la muestra o interacciones con alguna sustancia presente en el entorno de laboratorio o la muestra durante la adquisición.

5.4.1. Aplicación del método de Ajuste Polinómico

El ajuste polinómico comienza a presentar una serie de fallos según va creciendo la anchura de los picos y las irregularidades en el espectro. El polinomio comienza a separarse de la línea de base por debajo, creando vientres y aumentos de intensidad en el espectro corregido que se observan como señales ficticias y que pueden dar lugar a interpretaciones erróneas del espectro, también comienza a sobre-elevarse por encima del espectro en otras zonas, por lo que el procedimiento ajusta la línea de base al propio espectro eliminando todas las señales que se encuentren en esa zona, lo que se observa como líneas rectas en la base del espectro corregido y puede dar lugar a pérdidas de información.

Después de jugar con la variable que modifica el numero de iteraciones, hemos decidido que la configuración óptima para éste método se alcanza para "Nb_iter" = 6.

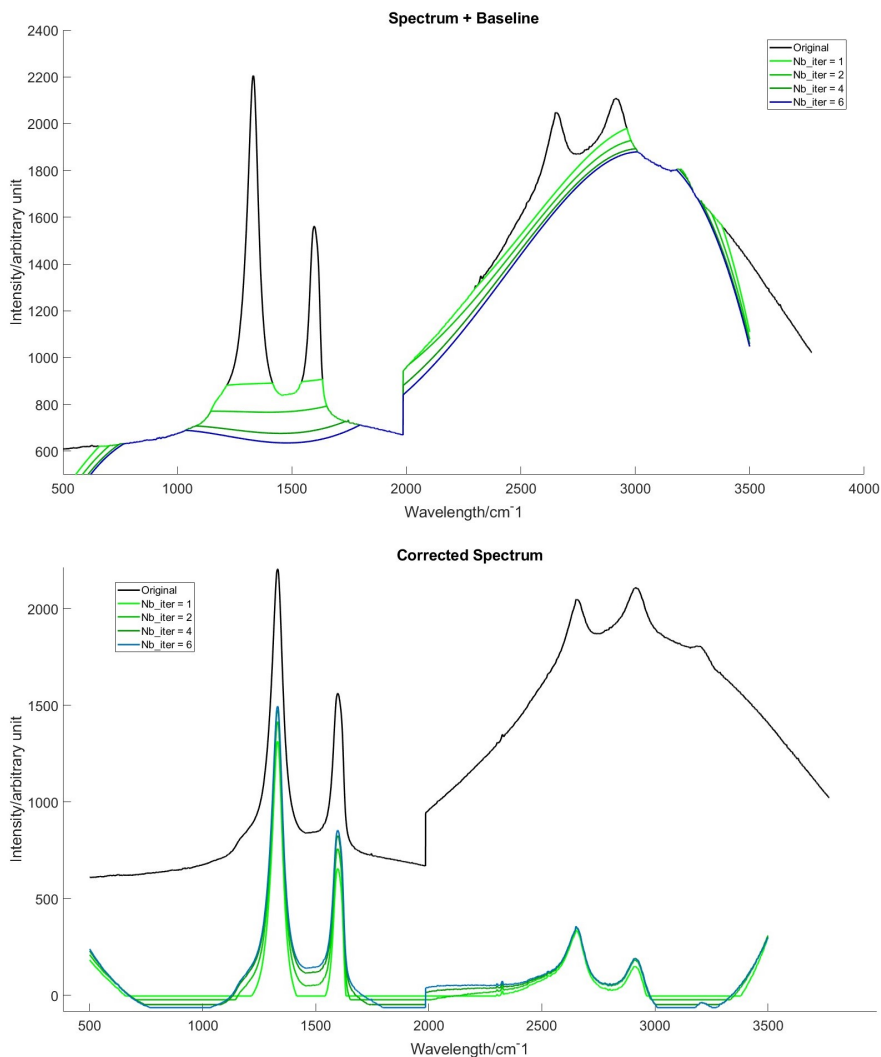


Figura 16: **Espectro de grafito corregido por el método de Ajuste Polinómico.**

(a) En negro el espectro original cortado, en verde las líneas de base para diferentes números de iteraciones, cuánto más oscuro el verde, mayor el número de iteraciones utilizado, en azul la línea de base óptima con este método.

(b) el mismo código de color para los espectros corregidos.

5.4.2. Aplicación del método de EricaBBL21

Este método comienza a presentar algunos problemas a medida que se ensanchan los picos Raman. El principal problema es la asimetría que se comienza a presentar en el ajuste de la línea de base, debido a que es un método que va ajustando desde la parte izquierda hacia la derecha de los picos, la línea de base queda más ceñida a la izquierda, esto se agrava cuando la variable “Delta” es más pequeña que la mitad del ancho del pico. Este problema se traduce en la eliminación de las colas de los picos en la parte izquierda, que se observa como picos que comienzan de manera abrupta y crecen en vertical por la parte izquierda de éstos. Podemos observar que incluso en el mejor de los casos se

percibe la asimetría que presenta este procedimiento en la base del pico que encontramos en torno a 1300 cm^{-1} , al eliminar la línea de base, esto va a provocar la eliminación del final de la cola de éste pico, información del espectro que podría ser de interés en un análisis exhaustivo y sensible de la muestra. También observamos la presencia de esta asimetría en torno a 2750 cm^{-1} , donde la intensidad de las colas de dos picos se están solapando, de manera que al leer la intensidad del espectro en ese punto debe apreciarse este solapamiento, sin embargo la línea de base obtenida con EricaBBL21 se ciñe demasiado a esta unión de los picos, haciéndolo además de manera irregular. Otro de los problemas tiene que ver con el mal ajuste de las variables, si éstas son demasiado pequeñas, es que la línea de base calculada por EricaBBL21 se introduce dentro de los picos, lo que se traduce en sustracción de parte de la intensidad de los mismos y que repercute en una peor SNR, esto también ha ocurrido para valores óptimos aunque en menor medida. Por último, en el pico situado en torno a 2900 cm^{-1} , podemos notar que queda demasiado espacio entre la base y la línea de base calculada, lo cuál produce que este pico esté sobre-elevado en el espectro corregido para valores óptimos.

Después de modificar las variables “Delta” y ajustar “Band Limit”, se ha llegado a la conclusión de que la configuración óptima para ajustar la línea de base de este espectro de grafito mediante el método EricaBBL21 es: “Delta 1” = 550, “Delta 2” = 205 y “Band Limit” = 2100.

A pesar de los problemas encontrados, EricaBBL21 resulta un método adecuado para ajustar espectros de picos Raman de anchura media, pero se debe tener en cuenta las pérdidas y cambios en la información que puede conllevar sobre todo a la hora de hacer un análisis muy riguroso y detallado.

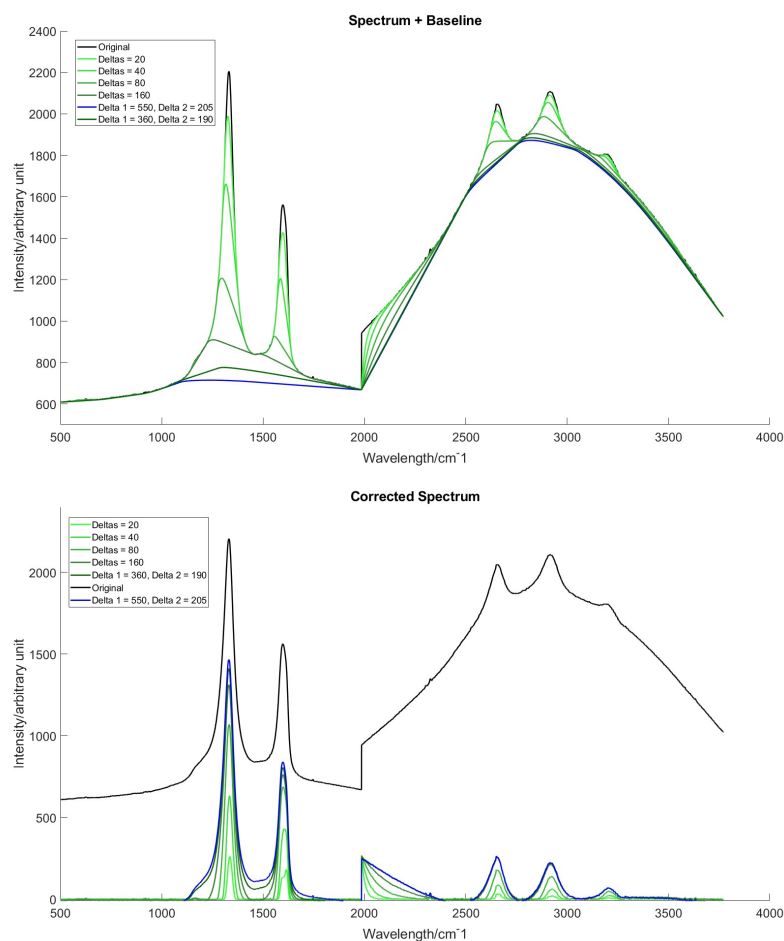


Figura 17: **Espectro de grafito corregido por el método Erica BBL 21.**

(a) En negro el espectro cortado, en verde las líneas de base para diferentes deltas, cuánto más oscuro el verde, mayor el delta utilizado, en azul la línea de base óptima con este método.

(b) el mismo código de color para los espectros corregidos.

Tanto Delta 1 como Delta 2 han sido seleccionados iguales en cada ajuste para facilitar la visualización y han sido: 20, 40, 80, 160, el ajuste óptimo se ha conseguido con Delta1 = 550 y Delta2 = 205, Bandlimit en todos los casos fue fijado en 2100 cm^{-1}

5.4.3. Aplicación del método de EricaBBL23

EricaBBL23 ha resultado eficaz a la hora de ajustar la línea de base de espectros que presentan picos de anchura media, lo ha hecho evitando la pérdida de información espectral salvo para ajustes excesivamente malos. La línea de base calculada por EricaBBL23 se introduce dentro de los picos del espectro original cuando las “Deltas” seleccionadas son demasiado pequeñas, esto hace que se reste intensidad a los picos del espectro corregido, esta pérdida de intensidad es simétrica en cada pico por lo que solo afecta al SNR. También podemos observar como la línea de base calculada por EricaBBL23 tiende a eliminar el solapamiento entre los picos de las bandas G y D cuando los valores de las “Deltas” seleccionadas son demasiado pequeñas. La introducción de la variable “Smooth_BI” ha conseguido suavizar la línea de base cuando los valores de las “Deltas” son demasiado pequeñas (ver figura 19),

minimizando los problemas expuestos anteriormente.

La configuración de variables óptima mediante éste método ha sido hallada para “Delta 1” = 170, “Delta 2” = 55, “Smooth_BI” = 10 y “Band Limit” = 2100, aunque se pueden encontrar resultados similares para otros valores de las variables.

Este método ha resultado adecuado para ajustar la línea de base de espectros con picos de anchura media como el de grafito.

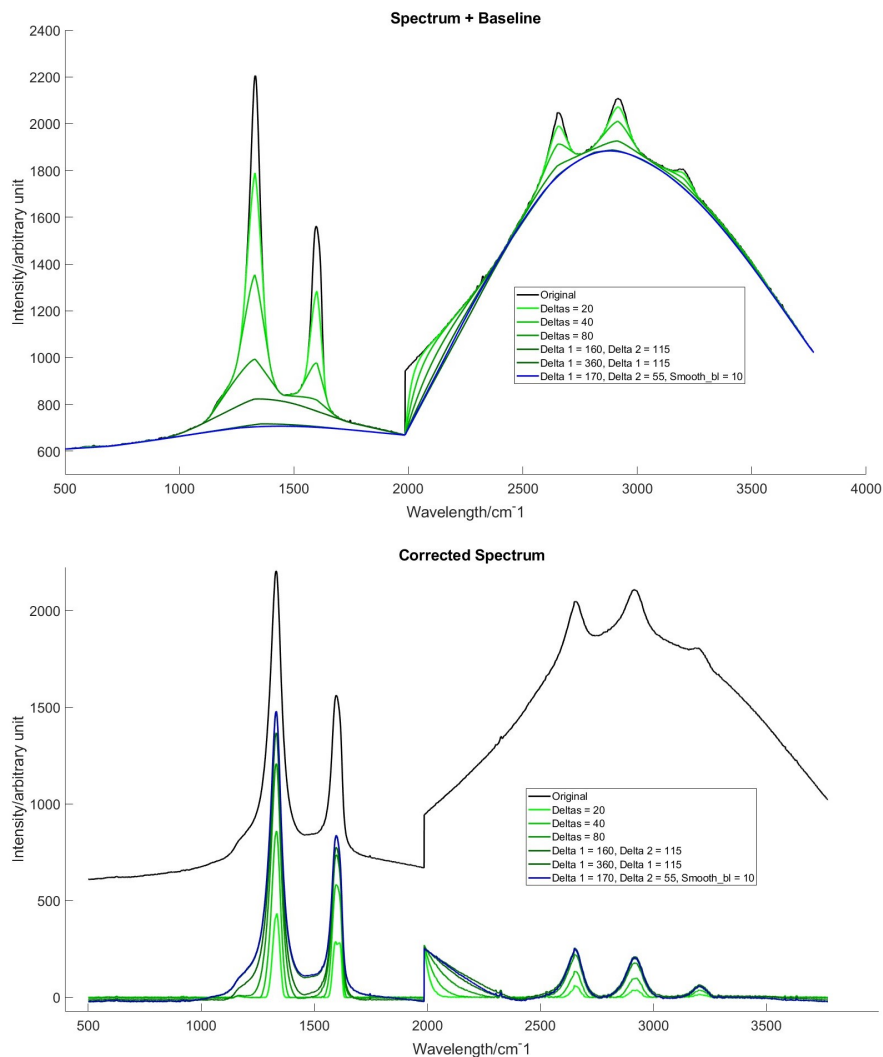


Figura 18: Espectro de grafito corregido por el método Erica BBL 23 para diferentes “Deltas”

(a) En negro el espectro cortado, en verde las líneas de base para diferentes deltas, cuánto más oscuro el verde, mayor el delta utilizado, en azul la línea de base óptima con este método.

(b) el mismo código de color para los espectros corregidos.

Bandlimit en todos los casos fue fijado en 2100 cm^{-1} y $\text{Smooth_Bl} = 2$

5.4.4. Comparativa de los 3 métodos

A simple vista, se puede observar que el método de ajuste polinómico no es adecuado para el ajuste de la línea de base para espectros que presentan picos de anchura media mientras que los otros dos métodos han resultado eficaces, por lo que el ajuste polinómico quedaría descartado en este caso.

De entre otros dos métodos podemos observar como para el ajuste óptimo de la línea de base, es mejor la obtenida mediante EricaBBL23 (figura 20) que mediante EricaBBL21, esto es debido a que la asimetría que presenta EricaBBL21 en su línea de base ha persistido incluso en el mejor de los casos,

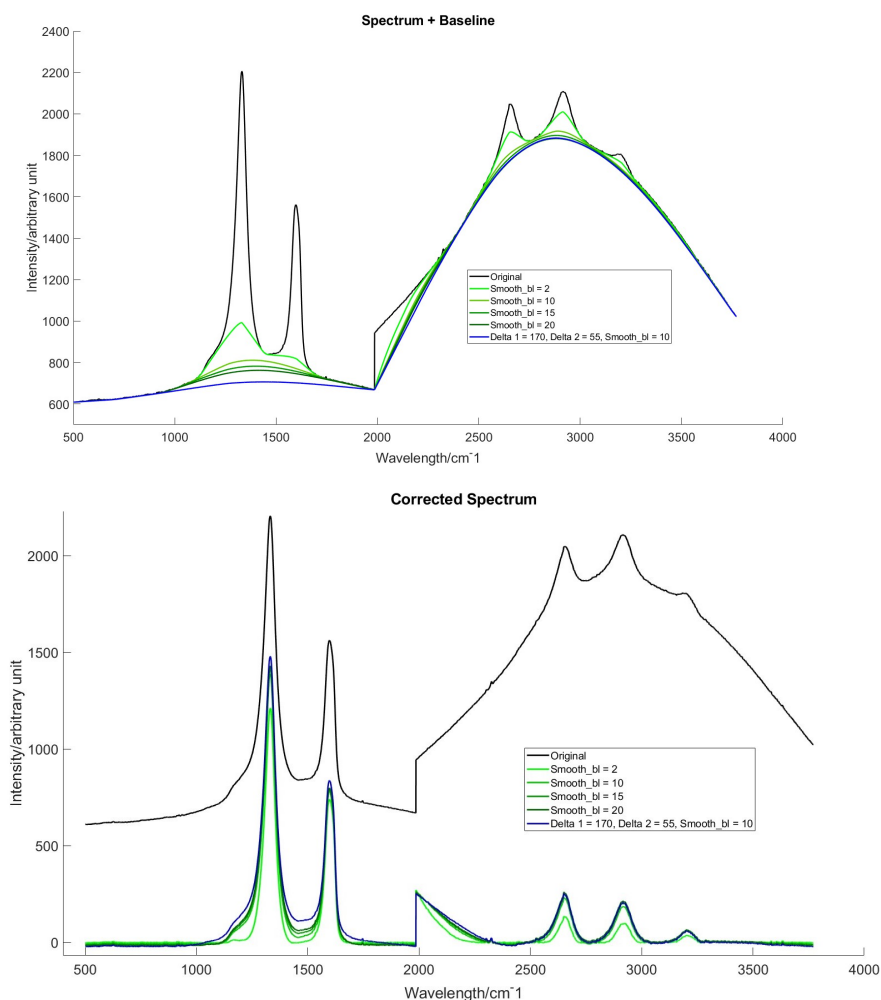


Figura 19: Espectro de grafito corregido por el método Erica BBL 23 para diferentes valores de “Smooth_bl”

(a) En negro el espectro cortado, en verde las líneas de base para diferentes valores de “Smooth_bl”, cuánto más oscuro el verde, mayor el valor utilizado. En azul la línea de base óptima obtenida con este método.

(b) El mismo código de color para los espectros corregidos.

Las Deltas fueron fijados en Delta 1 = 40 y Delta 2 = 80, Bandlimit en todos los casos fue fijado en 2100 cm^{-1}

eliminando parte de la base del pico D (a la parte izquierda del primer pico) y reduciendo la anchura de los picos, por ejemplo, el pico D es 3 cm^{-1} más estrecho en el espectro corregido por EricaBBL21 que en el corregido mediante EricaBBL23. Por otro lado se ha notado una reducción de la intensidad de los picos en el espectro corregido por EricaBBL21 respecto del corregido por EricaBBL23. Además, los valores óptimos de las variables de EricaBBL23 son notablemente más bajos que los de EricaBBL21, lo que supone que el primero se ajusta de forma más rápida al espectro. Por último, mediante el método EricaBBL23 hemos podido encontrar un abanico de líneas de base óptimas para diferentes

combinaciones de valores de sus variables, mientras que solo hay una combinación óptima para el método EricaBBL21.

A pesar de que en el caso óptimo no se aprecie, para valores demasiado pequeños de las variables de EricaBBL21, los picos del espectro corregido se ven ligeramente desplazados, este efecto se ha notado más en los picos de la banda 2D (ver figura 17).

Todo esto supone que EricaBBL23 es, de los tres, el mejor método que podemos utilizar para ajustar la línea de base de espectros que presentan picos de anchura media. Esta diferencia es más notoria cuando se pretende automatizar la obtención de líneas de base (fijando los valores de las variables para un lote de espectros diferentes).

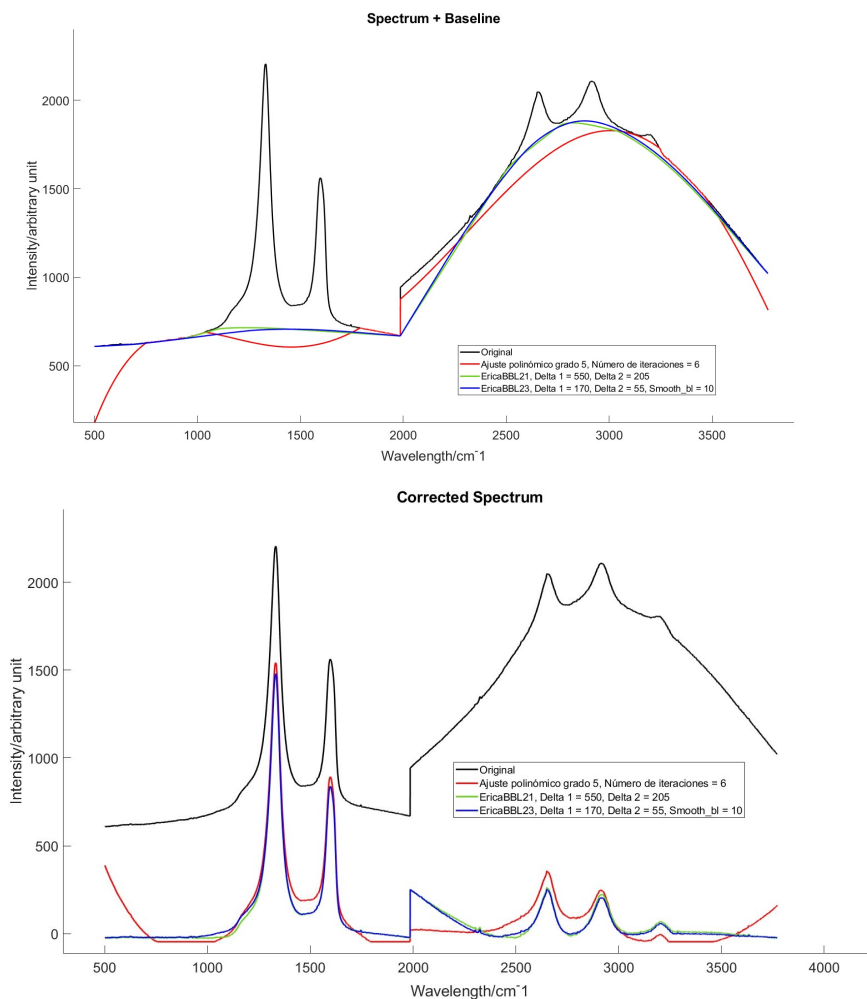


Figura 20: Espectro de grafito corregido mediante 3 métodos diferentes.

(a) Espectro original cortado + líneas de base obtenidas por diferentes métodos.

(b) Espectro original cortado + espectros corregidos por diferentes métodos.

Bandlimit fue fijado en 2100 cm^{-1} para los métodos EricaBBL21 y EricaBBL23

5.5. Ajuste de espectros con picos Raman de gran anchura (agua pesada (D_2O))

El agua pesada (D_2O) presenta una molécula similar a la del agua pero sus hidrógenos (protios (H) en el agua común) son sustituidos por el isótopo deuterio (D), más pesado que el protio. El estudio del agua y el agua pesada es de gran importancia en la exploración espacial y en el campo de la astrobiología, la relación H/D (protio/deuterio) resulta clave para entender algunos de los procesos de la formación del sistema solar y de los cuerpos celestes como Marte.

Se ha elegido el espectro de una muestra de agua pesada para analizar el comportamiento de los tres métodos de ajuste de la línea de base cuando se aplica a espectros que presentan bandas Raman muy anchas (anchura a media altura $>150\text{ cm}^{-1}$), ya que el solapamiento de dos de sus bandas Raman principales se presenta como un doblete de alrededor de 300 cm^{-1} de anchura a media altura.

Al igual que la fórmula química, el espectro Raman del agua pesada, es muy similar al del agua común, con la diferencia de que en el agua pesada vemos sus bandas Raman desplazadas, son de menor longitud de onda, debido a las diferencias de masa de sus átomos que afectan a las frecuencias de los modos de vibración.

El espectro del agua pesada, presenta cuatro bandas Raman principales. En primer lugar tenemos la Banda de Deformación Simétrica, la más intensa en nuestra muestra, que aparece en torno a la posición 2380 cm^{-1} , esta banda representa las vibraciones de deformación simétrica en los ángulos de los enlaces D-O-D. En segundo lugar por intensidad, tenemos la Banda de Deformación Asimétrica que aparece superpuesta a la anterior y cuyo pico se encuentra en torno a 2490 cm^{-1} , esta banda está asociada con las vibraciones de deformación asimétrica del ángulo de los enlaces D-O-D. En tercer lugar aparece la banda de estiramiento simétrico de los enlaces D-O-D en torno a 1200 cm^{-1} . Por último tenemos la banda de estiramiento asimétrico en torno a 1540 cm^{-1} que en nuestra muestra es casi inexistente.

5.5.1. Aplicación del método de Ajuste Polinómico

Cuando el ajuste polinómico de la línea de base se aplica a este tipo de espectros, sigue mostrando de forma más notable, si cabe, los mismos problemas que presentaba en el apartado anterior. El polinomio no se ajusta bien a la línea de base del espectro, de forma que el espectro corregido no representa una buena aproximación del espectro original, añadiendo y sustrayendo intensidad en diferentes puntos del espectro, de forma que añade información errónea y oculta información que sí es relevante.

Además, el aumento de los valores de las variables, en este caso el número de iteraciones, no mejora significativamente el resultado.

Por esto, este método no resulta apropiado para ajustar espectros que presentan picos de gran anchura.

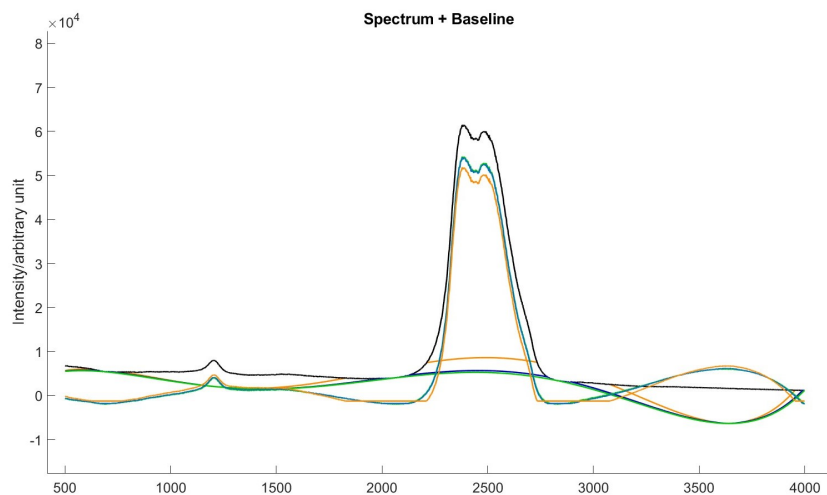


Figura 21: **Espectro de Agua Pesada corregido por el método de ajuste polinómico.**

En negro el espectro cortado, en naranja la línea de base y el espectro corregido para 4 iteraciones, en azul la línea de base y el espectro corregido para 15 iteraciones, en verde la línea de base y el espectro corregido para 300 iteraciones

5.5.2. Aplicación del método de EricaBBL21

Al aplicar éste método volvemos a observar los problemas que presentaba anteriormente. Cuando las variables escogidas son demasiado pequeñas, la línea de base calculada por EricaBBL21, se introduce en los picos del espectro y lo hace de manera asimétrica, ciñéndose más a la parte izquierda de los picos. Esto provoca una pérdida de información que se observa como la eliminación de la parte izquierda de las colas de los picos, cambiándolas por colas abruptas con ángulos de 90° . También se observa la pérdida de intensidad de las bandas Raman de manera asimétrica, por lo que puede llegar a cambiar la forma del espectro y en ocasiones la altura relativa de los picos (en la figura observamos que la altura relativa de los picos de las bandas de deformación para $\Delta 2 = 150$ ha cambiando respecto al espectro original, siendo de mayor intensidad en el espectro corregido el pico de mayor longitud de onda, figura 22). También se puede apreciar una modificación en la anchura de los picos que se hace mayor en la parte izquierda de los mismos.

A pesar de los problemas durante el ajuste, el método resulta aceptable a la hora de corregir espectros que presentan picos de gran anchura. Con este método hemos podido encontrar valores de las variables “Delta” capaces de ajustar de manera correcta la línea de base, estos valores han sido: “Delta 1” = 150 “Delta 2” = 450 y “Bandlimit” = 1500. El problema de que éste método necesite de valores tan grandes para que la línea de base se ajuste bien al espectro, viene cuando se utiliza de forma automática, donde se fijan los valores de las variables para un lote de espectros, esto puede hacer que se fije un valor demasiado pequeño para este espectro y la corrección no sea buena o por otra parte que se fije un valor demasiado grande para el resto de espectros, derivando en un ajuste de la línea de base de una intensidad menor a la óptima y corrigiendo el espectro de manera insuficiente.

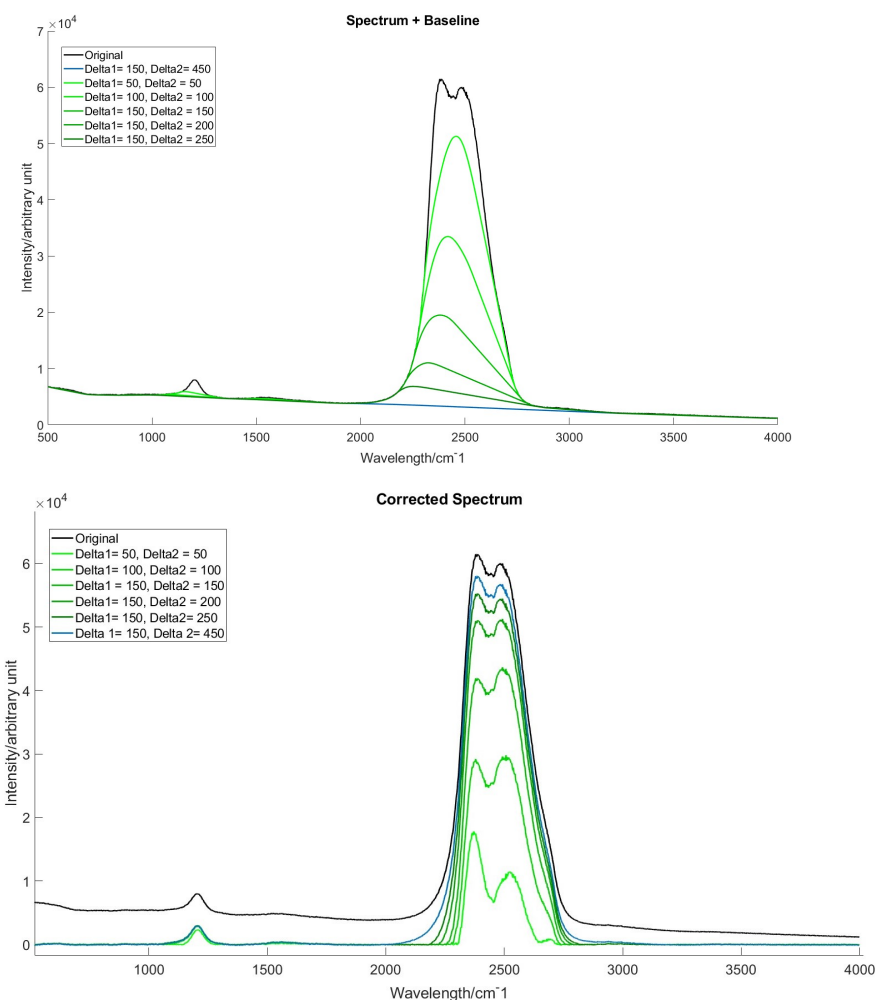


Figura 22: Espectro de agua pesada corregido por el método EricaBBL21.

(a) En negro el espectro cortado, en verde las líneas de base para diferentes deltas, cuánto más oscuro el verde, mayor el delta utilizado, en azul la línea de base óptima con este método.

(b) el mismo código de color para los espectros corregidos.

Bandlimit ha sido fijado en 1500.

5.5.3. Aplicación del método de EricaBBL23

El método EricaBBL23 ha resultado eficaz a la hora de corregir los espectros que presentan picos de gran anchura. A pesar de que si los valores de las variables “Deltas” son demasiado pequeñas, la línea de base calculada por EricaBBL23 se introduce los picos y consecuentemente reduce su intensidad en los espectros corregidos, la introducción de la variable “Smooth_BI” minimiza este problema (ver figura 24). Por otro lado, el mal ajuste de las variables, no supone grandes cambios en la forma del espectro, salvo en casos extremos, ya que la sustracción de intensidad de los picos ocurre de manera simétrica.

El método se ha ajustado de manera rápida al espectro de forma que no se han tenido que aumentar demasiado las variables para obtener buenos resultados. Además se han encontrado diversas combinaciones de valores de las variables que resultan óptimas para ajustar la línea de base del espectro del agua pesada, lo que le hace un buen método para ser automatizado. Los valores que hemos elegido como óptimos para ajustar el espectro Raman de agua pesada han sido: “Delta 1” = 50, “Delta 2” = 150, “Smooth_bl” = 7 y “Band limit” = 1500.

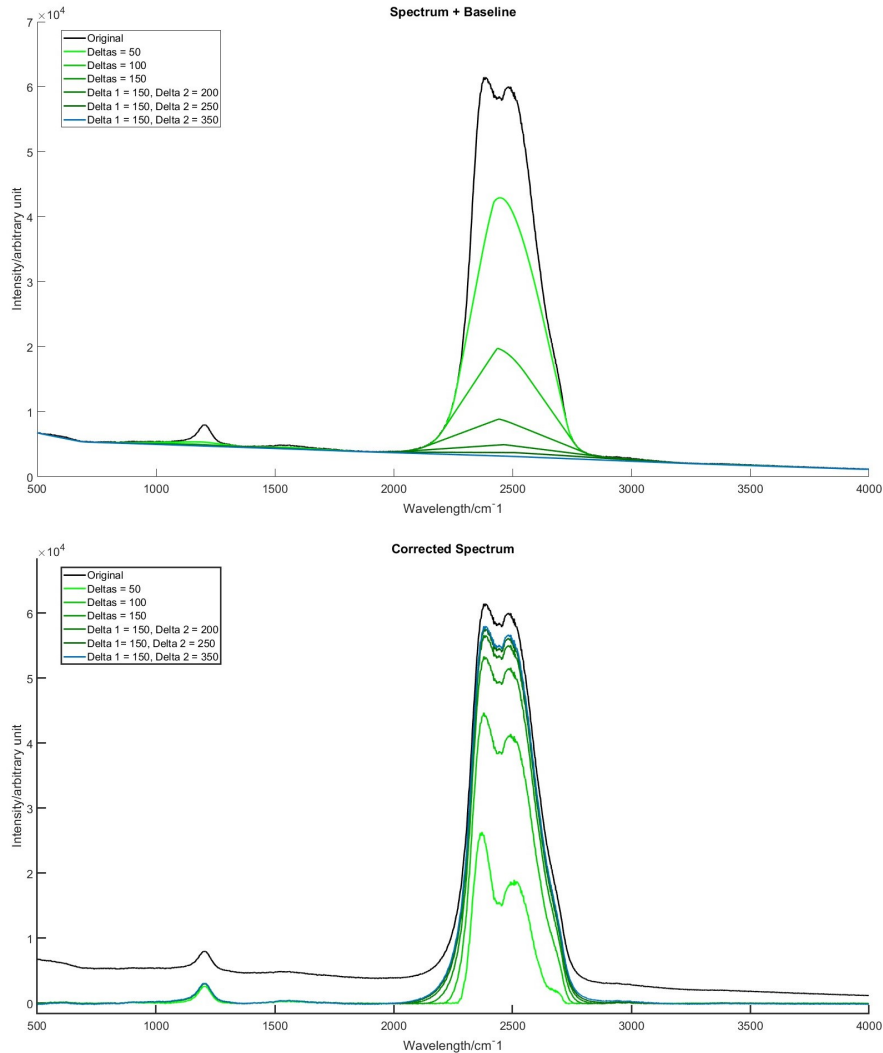


Figura 23: Espectro de agua pesada corregido por el método Erica BBL 23 para diferentes “Deltas”

(a) En negro el espectro cortado, en verde las líneas de base para diferentes deltas, cuánto más oscuro el verde, mayor el delta utilizado, en azul la línea de base óptima con este método.

(b) el mismo código de color para los espectros corregidos.

Bandlimit ha sido fijado en 1500.

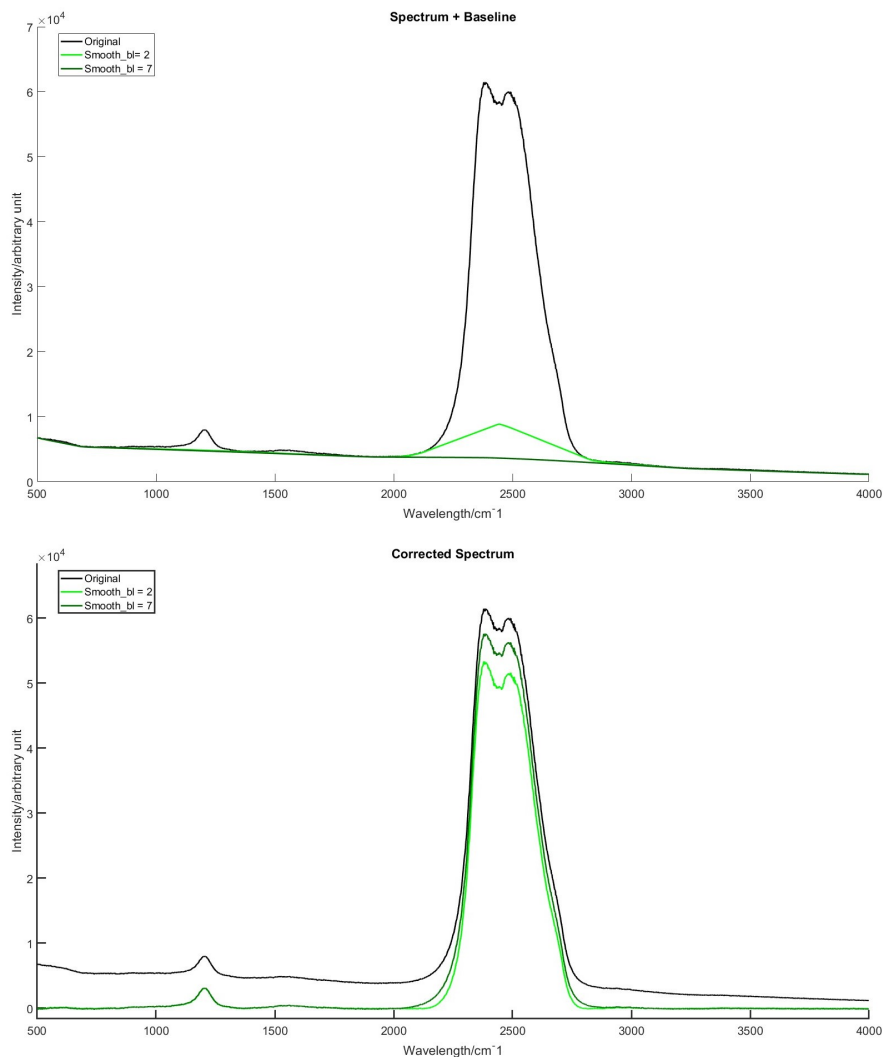


Figura 24: Espectro de agua pesada corregido por el método Erica BBL 23 para diferentes “Smooth_bl”

(a) En negro el espectro cortado, en verde las líneas de base para diferentes valores de “Smooth_bl”, cuánto más oscuro el verde, mayor el valor utilizado.

(b) el mismo código de color para los espectros corregidos.

Los Deltas fueron fijados en Delta 1 = 100 y Delta 2 = 150, Bandlimit fue fijado en 1500 cm⁻¹

5.5.4. Comparativa de los 3 métodos

Para espectros de bandas Raman anchas, el método de ajuste polinómico resulta notablemente el peor de los tres comparados, no es un método apropiado para ajustar la línea de base en este tipo de espectros.

De los otros dos métodos, podemos concluir que el que mejor se ha ajustado a los requerimientos, ha sido el método EricaBBL23. Esto es debido a que no presenta una asimetría en el ajuste de la línea de

base que pueda modificar la forma de los picos ni eliminar las colas de los mismos y también debido a la disponibilidad de la variable “Smooth_BI” que soluciona los problemas que EricaBBL21 presenta con respecto a la eliminación de intensidad en los picos y la necesidad de utilizar valores de las variables “Delta” demasiado grandes. Por último EricaBBL23 es el único método que ha presentado un abanico de combinaciones de valores de sus variables para los cuales el ajuste de la línea de base es óptimo, lo que ayuda a garantizar una buena línea de base cuando no se ajustan estos valores de manera manual.

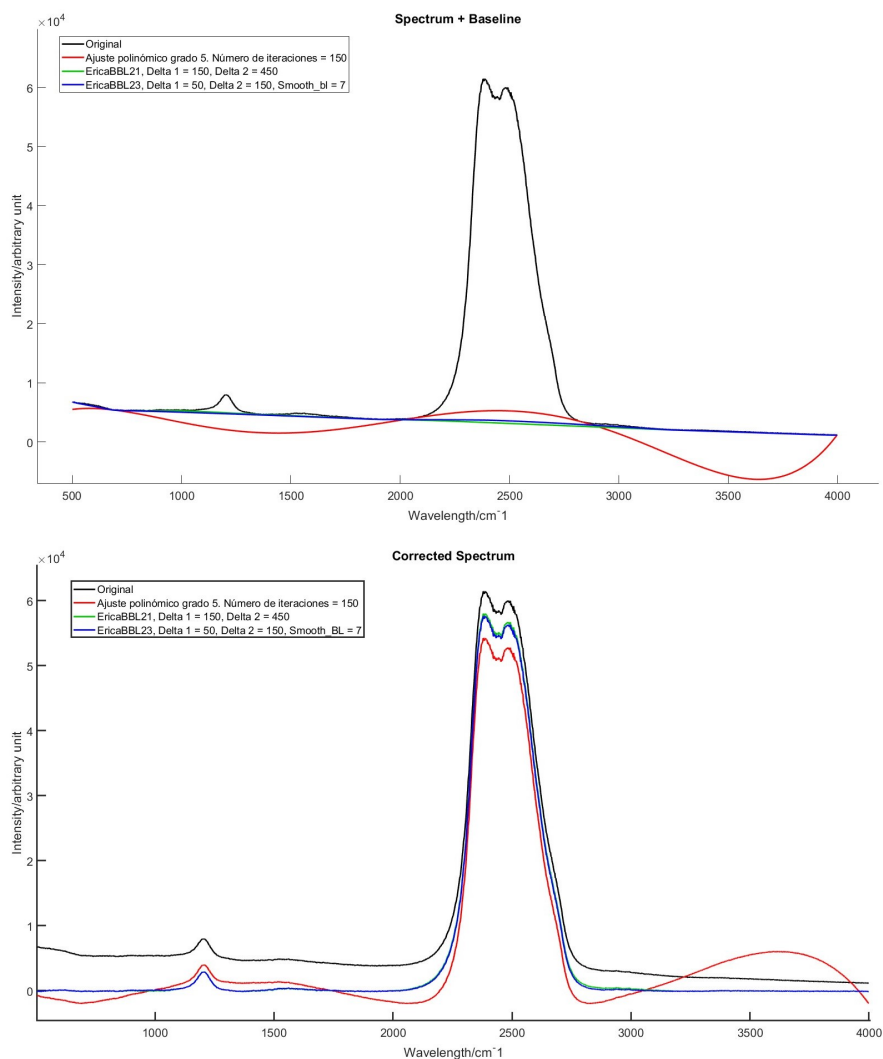


Figura 25: Espectro de agua pesada corregido mediante 3 métodos diferentes.

(a) Espectro original cortado + líneas de base obtenidas por diferentes métodos.

(b) Espectro original cortado + espectros corregidos por diferentes métodos.

Bandlimit fue fijado en 1500 cm^{-1} para los métodos EricaBBL21 y EricaBBL23.

5.6. Síntesis de los resultados

Hemos podido comprobar que el método de Ajuste Polinómico mediante un polinomio de grado 5 sólo es conveniente para un tipo concreto de espectros, en los que el fondo es suave, no presenta irregularidades abruptas, y los picos son estrechos, pero resulta inapropiado utilizarlo para analizar series de muestras en las que haya diferentes tipos de espectros ya que, como hemos visto, en los que presentan picos anchos y fondos irregulares, la línea de base se ajusta de manera insatisfactoria añadiendo información errónea, sustrayendo el fondo de forma incorrecta y dando como resultado espectros mal corregidos. Además, la modificación de los valores de las variables de este procedimiento como “Número de iteraciones”, no da como resultado una mejora sustancial del ajuste, sino que sirve únicamente para rematar los detalles del mismo.

El método EricaBBL21 se comporta de manera satisfactoria para un abanico mucho más amplio de espectros, sin embargo también presenta algunos problemas a la hora de ser empleado en el procesamiento automático de un lote de espectros de naturaleza diferente. Entre estos problemas se encuentra la asimetría que se genera en el ajuste de la línea de base, que tiende a ceñirse más al lado izquierdo de los picos y las irregularidades del espectro. Eliminando, en ocasiones, información relevante como la relativa a las colas de los picos y desplazando ligeramente la posición media del pico respecto al espectro original, información crucial a la hora de identificar las fases minerales. Otro de los impedimentos de este procedimiento viene a la hora de seleccionar los valores adecuados de las variables “Delta”, sobre todo para espectros que presentan picos muy anchos, lo óptimo es que el valor de las “Delta” ronden valores en torno al valor de la anchura de la base del pico más ancho de la zona del espectro que les toca promediar. Cuando el valor de las variables es demasiado pequeño, la línea de base tiende a introducirse dentro de los picos y la asimetría se pronuncia. Esto da como resultado espectros con una SNR (Signal-Noise Ratio) más baja de la que nos ofrece el equipo experimental, esto puede suponer la inadvertencia de detalles sensibles que queden ocultos bajo el ruido de la señal. Tampoco es conveniente utilizar “Deltas” demasiado grandes ya que entonces podrían solaparse “Delta 1” y “Delta 2” perdiendo su función la variable “Bandlimit” y resultando un espectro insuficientemente corregido, que presente un fondo elevado debajo de los picos.

Por último, el método EricaBBL23 presenta claras mejoras con respecto al anterior, EricaBBL21. En primer lugar, no presenta la asimetría al lado izquierdo del ajuste, por tanto, es menos propenso a eliminar las colas de los picos y en caso de hacerlo, debido a un mal ajuste de las variables, las elimina de los dos lados del pico por igual, por tanto, la posición media del pico no se ve afectada o lo hace en menor medida. Esto da como resultado espectros más precisos y que presentan información más detallada de los picos, lo que favorecerá la identificación de la composición de las muestras y el análisis mineralográfico y geoquímico de las mismas.

Por otro lado, este procedimiento ha resultado ser más eficaz que el anterior, ya que se obtienen líneas de base mejor ajustadas utilizando los mismos valores en las variables “Delta”, mediante este método, la línea de base también se introduce dentro del pico cuando las variables seleccionadas son demasiado pequeñas, pero lo hace en menor medida y de manera simétrica, lo que se traduce en una notoria mejoría en la SNR respecto al método anterior para los mismos valores de las variables “Delta”. Además, debido a la introducción de una nueva variable, “Smooth_bl” se ha conseguido suavizar en gran medida la parte de la línea de base que se introduce en los picos, lo que nos permite nuevamente optimizar el SNR y obtener líneas de base óptimas para “Deltas” mucho más pequeñas que con EricaBBL21. Esto es crucial a la hora de automatizar el procesamiento de espectros Raman para muestras de diferente naturaleza, puesto que la fijación de los valores de las variables “Delta” no va a condicionar tanto los resultados, ya que ahora tenemos múltiples combinaciones de valores de “Delta” y “Smooth_bl” óptimos para ajustar la línea de base de un mismo espectro.

6. Conclusiones

El nuevo método de ajuste de la línea de base “EricaBBL23” ha resultado notablemente mejor que los dos métodos preexistentes con los que ha sido comparado, en concreto, que el método que se utiliza actualmente para tratar los datos espectroscópicos recogidos por SuperCam y RLS, que se encuentra incorporado en el software de control SpectPro.

- Se ha desarrollado con éxito una herramienta capaz de abrir datos espectroscópicos, prepararlos para su procesamiento, aplicar 3 métodos diferentes de corrección de la línea de base y almacenar los resultados en diferentes formatos para su posterior análisis.
- El nuevo método de corrección de la línea de base ha obtenido unos buenos resultados siendo aplicado a muestras de interés para la exploración planetaria de naturaleza diferente, entre los que encontramos muestras geológicas de análogos marcianos, muestras sintéticas de composición conocida y muestras no geológicas.
- Los resultados del nuevo método han sido significativamente superiores a los obtenidos por otros métodos preexistentes con los que se ha comparado.
 - Ha obtenido los mejores resultados siendo aplicado a muestras de diferente naturaleza y que presentan anchos de bandas Raman de diferentes tamaños.
 - Ha obtenido resultados óptimos de manera más rápida y eficaz que los otros métodos. Necesitando valores más pequeños de las variables que comparte con los otros métodos.
 - Ha logrado corregir de manera eficaz el problema de la asimetría en la línea de base que presenta el método “EricaBBL21” utilizado hasta ahora por el Grupo de Investigación Reconocido ERICA para el tratamiento de datos espectroscópicos de las misiones de exploración planetaria.
 - Ha logrado corregir el problema de la intrusión de la línea de base en las bandas Raman para valores insuficientes de la variable “Delta” mediante la introducción de la nueva variable “Smooth_BI”.
 - Ha sido el único método que ha presentado diferentes combinaciones de valores de sus variables para obtener líneas de base óptimas de un mismo espectro.

Cabe recalcar el impacto científico del presente trabajo de investigación. Debido a la eficacia que ha evidenciado en los resultados y la mejora que supone respecto al método empleado anteriormente para la sustracción de la línea de base, se ha decidido la integración del algoritmo EricaBBL23 por parte del equipo de investigación en el software SpectPro. Este algoritmo será utilizado como herramienta fundamental para el procesamiento de los datos espectroscópicos Raman recolectados en las misiones de exploración planetaria, tanto en las actuales como en las venideras.

Referencias

- [1] Farley, K.A., Williford, K.H., Stack, K.M. et al. Mars 2020 Mission Overview. *Space Sci Rev* 216, 142 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00762-y>
- [2] Maurice, S., Wiens, R.C., Bernardi, P. et al. The SuperCam Instrument Suite on the Mars 2020 Rover: Science Objectives and Mast-Unit Description. *Space Sci Rev* 217, 47 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11214-021-00807-w>
- [3] Farley, K.A., Williford, K.H., Stack, K.M. et al. Instrument Payload: SHERLOC, Mars 2020 Mission Overview, *Space Sci Rev* 216, 142 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00762-y>
- [4] Allwood, A.C., Wade, L.A., Foote, M.C. et al. PIXL: Planetary Instrument for X-Ray Lithochemistry, *Space Sci Rev* 216, 134 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00767-7>
- [5] Wiens, R.C., Maurice, S., Robinson, S.H. et al. The SuperCam Instrument Suite on the NASA Mars 2020 Rover: Body Unit and Combined System Tests. *Space Sci Rev* 217, 4 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00777-5>
- [6] Manrique, J.A., Lopez-Reyes, G., Cousin, A. et al. SuperCam Calibration Targets: Design and Development. *Space Sci Rev* 216, 138 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00764-w>
- [7] Hecht, M., Hoffman, J., Rapp, D. et al. Mars Oxygen ISRU Experiment (MOXIE)., *Space Sci Rev* 217, 9 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00782-8>
- [8] Hamran, SE., Paige, D.A., Amundsen, H.E.F. et al. Radar Imager for Mars' Subsurface Experiment—RIMFAX. ,*Space Sci Rev* 216, 128 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00740-4>
- [9] Kinch, K.M., Madsen, M.B., Bell, J.F. et al. Radiometric Calibration Targets for the Mastcam-Z Camera on the Mars 2020 Rover Mission., *Space Sci Rev* 216, 141 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00774-8>
- [10] Rodriguez-Manfredi, J.A., de la Torre Juárez, M., Alonso, A. et al. The Mars Environmental Dynamics Analyzer, MEDA. A Suite of Environmental Sensors for the Mars 2020 Mission., *Space Sci Rev* 217, 48 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11214-021-00816-9>
- [11] Online: Mars 2020 Spacecraft Instruments Site Manager: Melody Ho Editor: Jane Platt Search Date: 11/12/2023 url: <https://mars.nasa.gov/mars2020/spacecraft/instruments/>
- [12] Online: N° 9–2022: ExoMars suspended url: https://esa.int/Newsroom/Press_Releases/ExoMars_suspended Site Manager: Ninja Menning Search date: 12/12/2023
- [13] Online: Science & exploration, ExoMars url: https://www.esa.int/Science_Exploration/Human_and_Robotic_Exploration/Exploration/ExoMars Site Manager: Ninja Menning Search date: 12/12/2023
- [14] Vago, J. L. ; Gardini, B. ; Baglioni, P. ; Kminek, G. ; Gianfiglio, G. ; Science objectives of ESA's ExoMars mission (2006) https://articles.adsabs.harvard.edu/cgi-bin/nph-article_query?2006epsc.conf...76V&classic=YES
- [15] A.C. Vandaele, E. Neefs, R. Drummond, I.R. Thomas, F. Daerden, J.-J. Lopez-Moreno, J. Rodriguez, M.R. Patel, G. Bellucci, M. Allen, F. Altieri, D. Bolsée, T. Clancy, S. Delanoye, C. Depiesse, E. Cloutis, A. Fedorova, V. Formisano, B. Funke, D. Fussen, A. Geminale, J.-C. Gérard, M. Giuranna, N. Ignatiev, J. Kaminski, O. Karatekin, F. Lefèvre, M. López-Puertas, M.

- López-Valverde, A. Mahieux, J. McConnell, M. Mumma, L. Neary, E. Renotte, B. Ristic, S. Robert, M. Smith, S. Trokhimovsky, J. Vander Auwera, G. Villanueva, J. Whiteway, V. Wilquet, M. Wolff, Science objectives and performances of NOMAD, a spectrometer suite for the ExoMars TGO mission, *Planetary and Space Science*, Volume 119, 2015, Pages 233-249, ISSN 0032-0633, <https://doi.org/10.1016/j.pss.2015.10.003>.
- [16] Ball, A.J., Blancquaert, T., Bayle, O. et al. The ExoMars Schiaparelli Entry, Descent and Landing Demonstrator Module (EDM) System Design. *Space Sci Rev* 218, 44 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11214-022-00898-z>
- [17] Davide Bonetti, Gabriele De Zaiacomo, Gonzalo Blanco, Irene Pontijas Fuentes, Stefano Portigliotti, Olivier Bayle, Leila Lorenzoni, ExoMars 2016: Schiaparelli coasting, entry and descent post flight mission analysis, *Acta Astronautica*, Volume 149, (2018), Pages 93-105, ISSN 0094-5765, <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2018.05.029>.
- [18] M. Van Winnendael, P. Baglioni, J. Vago, DEVELOPMENT OF THE ESA EXOMARS ROVER, Proc. of 'The 8th International Symposium on Artificial Intelligence, Robotics and Automation in Space - iSAIRAS', Munich, Germany. 5-8 September (2005), (ESA SP-603, August 2005)
- [19] Rodionov, Daniel ; Witasse, Olivier ; Vago, Jorge L. ExoMars: Overview of scientific programme, publication: 40th COSPAR Scientific Assembly. Held 2-10 August (2014), in Moscow, Russia, Abstract id. B0.2-17-14.
- [20] Jean-Pierre Bibring, Vincent Hamm, Cédric Pilorget, Jorge L. Vago, and the MicrOmega Team, The MicrOmega Investigation Onboard ExoMars Astrobiology (2017) 17:6-7, 621-626 doi: <https://doi.org/10.1089/ast.2016.1642>
- [21] Rull Pérez, F., Sylvestre, M., Hutchinson, I., Moral Inza, A. G., Perez, C., Diaz, C., ... & Vago, J. L., The Raman laser spectrometer for the ExoMars Rover mission to Mars. (2017) doi: 10.1089/ast.2016.1567 <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/35237>
- [22] Moral, AG, Rull, F, Maurice, S, et al. Design, development, and scientific performance of the Raman Laser Spectrometer EQM on the 2020 ExoMars (ESA) Mission. *J Raman Spectrosc.* 2020; 51: 1771–1781. <https://doi.org/10.1002/jrs.5711>
- [23] Goetz W, Brinckerhoff WB, Arevalo R, et al. MOMA: the challenge to search for organics and biosignatures on Mars. *International Journal of Astrobiology.* 2016;15(3):239-250. doi:10.1017/S1473550416000227
- [24] R. Arevalo et al., "Design and demonstration of the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) on the ExoMars 2018 rover," 2015 IEEE Aerospace Conference, Big Sky, MT, USA, (2015), pp. 1-11, doi: 10.1109/AERO.2015.7119073.
- [25] W. B. Brinckerhoff et al., "Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) mass spectrometer for ExoMars 2018 and beyond," 2013 IEEE Aerospace Conference, Big Sky, MT, USA, (2013), pp. 1-8, doi: 10.1109/AERO.2013.6496942.
- [26] Jorge L. Vago, Frances Westall, Pasteur Instrument Teams, Landing Site Selection Working Group, and Other Contributors, Andrew J. Coates, Ralf Jaumann, Oleg Korablev, Valérie Ciarletti, Igor Mitrofanov, Jean-Luc Josset, Maria Cristina De Sanctis, Jean-Pierre Bibring, Fernando Rull, Fred Goesmann, Harald Steininger, Walter Goetz, William Brinckerhoff, Cyril Szopa, François Raulin, Frances Westall, Howell G. M. Edwards, Lyle G. Whyte, Alberto G. Fairén, Jean-Pierre Bibring, John Bridges, Ernst Hauber, Gian Gabriele Ori, Stephanie Werner, Damien Loizeau, Ruslan O. Kuzmin, Rebecca M. E. Williams, Jessica Flahaut, François Forget, Jorge L. Vago, Daniel

- Rodionov, Oleg Korablev, Håkan Svedhem, Elliot Sefton-Nash, Gerhard Kminek, Leila Lorenzoni, Luc Joudrier, Viktor Mikhailov, Alexander Zashchirinskiy, Sergei Alexashkin, Fabio Calantropio, Andrea Merlo, Pantelis Poulakis, Olivier Witasse, Olivier Bayle, Silvia Bayón, Uwe Meierhenrich, John Carter, Juan Manuel García-Ruiz, Pietro Baglioni, Albert Haldemann, Andrew J. Ball, André Debus, Robert Lindner, Frédéric Haessig, David Monteiro, Roland Trautner, Christoph Voland, Pierre Rebeyre, Duncan Goult, Frédéric Didot, Stephen Durrant, Eric Zekri, Detlef Koschny, Andrea Toni, Gianfranco Visentin, Martin Zwick, Michel van Winnendael, Martín Azkarate, Christophe Carreau, and the ExoMars Project Team. Habitability on Early Mars and the Search for Biosignatures with the ExoMars Rover. *Astrobiology*. Jul (2017). 471-510. <http://doi.org/10.1089/ast.2016.1533>
- [27] Vandenberg P. *Practical Raman Spectroscopy – an Introduction.*; (2013) ISBN: 978-0-470-68319-4 doi:10.1002/9781119961284
- [28] McCreery RL. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis.*; (2000). ISBN: 0-471-25287-5 doi:10.1002/0471721646
- [29] Rull, Fernando . Maurice, Sylvestre . Hutchinson, Ian . Moral, Andoni . Perez, Carlos . Diaz, Carlos . Colombo, M. , Belenguer, Tomas . Lopez-Reyes, Guillermo . Sansano, Antonio . Forni, Olivier . Parot, Yann . Striebig, Nicolas . Woodward, Simon . Howe, Chris . Tarcea, Nicolau . Rodríguez, Pablo . Seoane, Laura . Santiago, Amaia . Team, on. (2017). The Raman Laser Spectrometer for the ExoMars Rover Mission to Mars. *Astrobiology*. 17. 627-654. 10.1089/ast.2016.1567.
- [30] Szymansky, Herman A. *Raman Spectroscopy. Theory and Practice.* (1967), Plenum Press, New York, ISBN: 978-1-4684-3026-4, DOI: 10.1007/978-1-4684-3024-0
- [31] Rull, F. The Raman effect and the vibrational dynamics of molecules and crystalline solids. (2012). In “Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage”, edited by J. Dubessy, M.C. Caumon, and F. Rull; EMU Notes in Mineralogy, V. 12; European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London; DOI: 10.1180/EMU-notes.12.1
- [32] Ruchita S. Das, Y.K. Agrawal, Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications, *Vibrational Spectroscopy*, Volume 57, Issue 2, 2011, Pages 163-176, ISSN 0924-2031, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203111001111>
- [33] Andrzej Kudelski, Analytical applications of Raman spectroscopy, *Talanta*, Volume 76, Issue 1, 2008, Pages 1-8, ISSN 0039-9140, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.042>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914008001641>)
- [34] Otero, Javier & Cano, Vanessa. (2015). Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. DOI: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [35] Alian Wang, Jingyi Han, Lihe Guo, Jianyuan Yu, and Pei Zeng, "Database of Standard Raman Spectra of Minerals and Related Inorganic Crystals,," *Appl. Spectrosc.* 48, 959-968 (1994)
- [36] Culka A, Jehlička J. A database of Raman spectra of precious gemstones and minerals used as cut gems obtained using portable sequentially shifted excitation Raman spectrometer. *J Raman Spectrosc.* 2019; 50: 262–280. <https://doi.org/10.1002/jrs.5504>
- [37] Lafuente B, Downs R T, Yang H, Stone N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30. <https://rruff.info/>

- [38] M. Veneranda, A. Sanz-Arranz, J. A. Manrique, J. Saiz, C. Garcia-Prieto, E. Pascual-Sánchez, J. Medina, M. Konstantinidis, E. Lalla, A. Moral, L. M. Nieto, F. Rull, G. Lopez-Reyes, Analytical database of Martian minerals (ADaMM): Project synopsis and Raman data overview, *J Raman Spectrosc* (2022), 53(3), 364. <https://doi.org/10.1002/jrs.6215>
- [39] F. Rull, M. Veneranda, J.A. Manrique-Martinez et al., Spectroscopic study of terrestrial analogues to support rover missions to Mars e A Raman-centred review, *Analytica Chimica Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339003>
- [40] J.F. Mustard, F. Poulet, A. Gendrin, J.P. Bibring, Y. Langevin, B. Gondet, N. Mangold, G. Bellucci, F. Altieri, Olivine and pyroxene diversity in the crust of Mars, *Science* 307 (2005) 1594e1597, <https://doi.org/10.1126/science.1109098>, 80
- [41] G. Lopez-Reyes, M. Veneranda, J. A. Manrique, Á. González Martín, A. Moral, C. Perez-Canora, J. A. Rodríguez Prieto, A. Sanz Arranz, J. Saiz Cano, E. Lalla, M. Konstantinidis, O. Prieto-Ballesteros, J. Medina, M. Á. González, E. Charro, J. M. Lopez, F. Rull, *J Raman Spectrosc*, The Raman laser spectrometer ExoMars simulator (RLS Sim): A heavy-duty Raman tool for ground testing on ExoMars, (2022), 53(3), 382. <https://doi.org/10.1002/jrs.6281>
- [42] Feng Gan, Guihua Ruan, Jinyuan Mo, Baseline correction by improved iterative polynomial fitting with automatic threshold, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 82, Issues 1–2, 2006, Pages 59-65, ISSN 0169-7439, <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2005.08.009>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743905001589>)
- [43] Hu, H., Bai, J., Xia, G. et al. Improved Baseline Correction Method Based on Polynomial Fitting for Raman Spectroscopy. *Photonic Sens* 8, 332–340 (2018). <https://doi.org/10.1007/s13320-018-0512-y>
- [44] Jesús Saiz Cano, Guillermo Lopez-Reyes, Álvaro Guzmán, David Moreno-Dominguez, Fernando Rull, Andoni Moral, Carlos Pérez, Laura Seoane, Jose Antonio Manrique1, Aurelio Sanz, Marco Veneranda. INSTRUMENT DATA ANALYSIS TOOL (IDAT) FOR THE ANALYSIS OF RLS DATA. (2019), https://www.inta.es/export/sites/default/.galleries/cpess6-Descarga/LopezReyes_SaizCano-J_INSTRUMENT-DATA-ANALYSIS-TOOL-IDAT-FOR-THE-ANALYSIS-OF-RLS-DATA.pdf
- [45] Veneranda, M., Saiz, J., Lopez-Reyes, G., Manrique, J. A., Sanz Arranz, A., Garcia-Prieto, C., Werner, S. C., Moral, A., Madariaga, J. M., Medina, J., and Rull, F.: PTAL, ADaMM and SpectPro: novel tools to support ExoMars and Mars 2020 science operations, *Europlanet Science Congress*, 2020, online, 21 September–9 Oct 2020, EPSC2020-1018, <https://doi.org/10.5194/epsc2020-1018>, Fecha de consulta: 08/01/2024
- [46] Jesus Saiz, Guillermo Lopez-Reyes, Marco Veneranda, Jose Antonio Manrique, Alvaro Guzmán, David Moreno-Dominguez, Stephanie Werner, Francois Poulet, Jesus Medina, and Fernando Rull, Automated sample identification with SpectPro and PTAL data base for the analysis of spectra from planetary missions. 21st EGU General Assembly, (2019), <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2019EGUGA..2117904S/abstract>
- [47] Rodriguez, I.H., Lopez-Reyes, G., Llanos, D.R., Perez, F.R. (2014). Automatic Raman Spectra Processing for Exomars. In: Pardo-Igúzquiza, E., Guardiola-Albert, C., Heredia, J., Moreno-Merino, L., Durán, J., Vargas-Guzmán, J. (eds) *Mathematics of Planet Earth. Lecture Notes in Earth System Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32408-6_31