

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 003 409**

51 Int. Cl.:
G07D 7/1205 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2021 PCT/EP2021/069522**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2022 WO22013252**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2021 E 21745309 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024 EP 4182898**

54 Título: **Método y sistema para detectar y autenticar un marcador químico en una marca mediante espectroscopia raman de superficie mejorada**

30 Prioridad:
16.07.2020 US 202063052695 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2025

73 Titular/es:
**SICPA HOLDING SA (100.00%)
Avenue de Florissant 41
1008 Prilly, CH**

72 Inventor/es:
**MOLINA, ALDRIC y
BREWSTER, JAMES**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 003 409 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y sistema para detectar y autenticar un marcador químico en una marca mediante espectroscopia raman de superficie mejorada

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere al campo técnico de la detección de marcadores químicos (en inglés, *taggants*) presentes en una marca sobre un sustrato (por ejemplo, un billete de banco) mediante espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS) o mediante espectroscopia Raman de resonancia de superficie mejorada (SERRS). El marcador químico es de tipo SERS o SERRS y, por lo tanto, tiene una característica única de mejora de la superficie, (es decir, respectivamente, una característica de dispersión Raman de superficie mejorada o una característica de dispersión Raman de resonancia de superficie mejorada), que permite utilizar un espectrómetro Raman estándar para su detección.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Como bien sabe el experto en la materia, un marcador químico de SERS o SERRS comprende un agregado de nanopartículas que presentan una superficie plasmónica y moléculas informadoras activas Raman adsorbidas en la superficie de las nanopartículas. Las nanopartículas que presentan una superficie plasmónica son responsables de la generación del campo eléctrico requerido para la amplificación Raman, mientras que las moléculas informadoras activas Raman proporcionan la huella digital vibratoria única del marcador químico de SERS. Un marcador químico de SERS o SERRS puede comprender, además, una capa de revestimiento externa que aísla el agregado de nanopartículas que tiene adsorbidas en la superficie moléculas activas Raman del medio externo. De este modo, la capa de revestimiento externa a) aísla el marcador químico de SERS/SERRS del medio externo, por lo tanto, evitando que las moléculas informadoras activas Raman se filtren del marcador químico de SERS/SERRS y protegiendo al marcador químico de SERS/SERRS de las contaminaciones del medio externo que pueden dar lugar a picos espurios, b) aumenta la estabilidad coloidal del marcador químico de SERS/SERRS, y c) proporciona una superficie conveniente para una mayor funcionalización química. Las capas de revestimiento externas incluyen sílice y polímeros, como polí(etilen imina) (PEI), sal sódica de ácido polo(estireno-alt-maleico) (PSMA), poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC).

20

25

30

La espectroscopia Raman se utiliza ampliamente para análisis farmacéuticos cuantitativos, pero un obstáculo común para su uso es que la fluorescencia de la muestra generalmente enmascara la señal Raman dispersa debido al hecho de que la señal Raman tiene una duración mucho más corta que la señal de fluorescencia, como se ilustra en la Fig. 1, en donde una señal de intensidad Raman (10) (valores de intensidad relativa) debido a una iluminación con un pulso láser de 600 ps (se muestra una puerta de 1 ns con líneas verticales punteadas), y varias intensidades de luminiscencia (fluorescencia) se muestran las señales (11, 12, 13 y 14) (respectivamente, con vidas útiles de 1 ns, 5 ns, 10 ns y 50 ns). Se sabe que la sincronización temporal proporciona un método basado en instrumentos para rechazar la mayor parte de la señal de fluorescencia mediante la resolución temporal de la señal espectral y permite obtener espectros Raman de materiales fluorescentes. Una ventaja práctica adicional es que el análisis de señales espectrales es posible incluso con iluminación ambiental. La regresión convencional de mínimos cuadrados parciales (PLS) permite la cuantificación de la señal espectral, con selección de dominio de tiempo activo Raman (basada en inspección visual) que mejora el rendimiento. El rendimiento del modelo se ha mejorado aún más mediante el uso de regresión de mínimos cuadrados regularizados (RLS) basada en kernel con selección de características codiciosas (es decir, "selección hacia adelante" seleccionando las mejores características una por una, o "selección hacia atrás" eliminando las peores características una por una) en el que el uso de datos tanto en el cambio Raman como en las dimensiones de tiempo está optimizado estadísticamente. La espectroscopia Raman activada por tiempo general, especialmente con análisis de datos optimizados en las dimensiones espectral y temporal, muestra potencial para análisis cuantitativos sensibles y relativamente rutinarios de materiales fotoluminiscentes (por ejemplo, productos farmacéuticos durante el desarrollo y la fabricación de medicamentos).

35

40

45

50

Los espectros Raman se obtienen midiendo la distribución de intensidad de los fotones dispersos Raman, recibidos de un sustrato que incluye una sustancia de interés e iluminado por una fuente de luz monocromática, en función de la longitud de onda. La determinación cuantitativa se basa en que la concentración de la sustancia de interés es proporcional a la intensidad integrada de sus características bandas Raman. Sin embargo, los picos superpuestos de diferentes compuestos en una mezcla presentes en el sustrato y los efectos experimentales que no están relacionados con la concentración de la muestra generalmente complican el análisis de la señal. En dichos casos, un análisis multivariable, donde se puede incluir una gran cantidad de datos espectrales, es más fiable que los métodos en los que solo se consideran una o unas pocas características espectrales. Se han establecido varios métodos multivariados para la interpretación de los espectros Raman. Los objetivos de dichos métodos son (i) extraer información espectral que cuantifique la sustancia de interés, (ii) estimar las incertidumbres de la cuantificación y (iii) evaluar el desempeño del modelo construido.

55

60

65

La regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) es uno de los métodos quimiométricos más utilizados para el análisis cuantitativo de espectros. La PLS vincula la información en dos matrices de datos, X (por ejemplo, la

variación espectral) e Y (por ejemplo, la composición de la muestra), en un modelo multivariado que maximiza su covarianza. La regresión de mínimos cuadrados regularizados basada en kernel (RLS basada en kernel) es otro enfoque que tiene la capacidad de aprender funciones de las características de datos no lineales que, cuando se combina con algoritmos de selección de funciones, como la codiciosa selección de funciones, optimiza el uso de la información proporcionada por las características de los datos. La PLS y la RLS son bastante similares en el sentido de que su objetivo es reducir la solución de la solución ordinaria de mínimos cuadrados hacia las direcciones del espacio variable de la muestra grande con menor variabilidad.

Las fuentes de error conocidas en el análisis cuantitativo de mezclas de polvos usando espectroscopía Raman incluyen la variación intradiaria e interdiaria del instrumento Raman, cambios en la temperatura y la humedad de la habitación, muestra de fluorescencia, mezcla, embalaje y posicionamiento, así como el tamaño y la compacidad de las partículas de la muestra. Si bien la mayoría de los problemas se pueden abordar con enfoques adecuados de procesamiento espectral y análisis de datos, la sustracción completa de la fluorescencia sin métodos basados en instrumentos es difícil, incluso con algoritmos sofisticados.

Además, el espectro Raman medido está enmascarado por un fuerte fondo de fluorescencia en muchas de las aplicaciones potenciales. La razón de esto es que la probabilidad de dispersión Raman (transversal) es mucho menor que la de la fluorescencia. Dicho de otra forma, la dispersión Raman y la emisión de fluorescencia son dos fenómenos en competencia y el espectro está dominado por el fenómeno más probable, que es típicamente fluorescencia y, por lo tanto, inducirá un fondo continuo al espectro residual y especialmente aumentará el ruido de disparo de fotones degradando la relación señal-ruido dando como resultado incertidumbre en el caso tanto de la identificación de material como de las mediciones de concentración.

Sin embargo, los fotones dispersos por fluorescencia y Raman tienen diferentes vidas útiles. Los fotones Raman se observan instantáneamente durante la excitación (con luz láser), mientras que los fotones de fluorescencia todavía pueden detectarse después de nanosegundos o incluso milisegundos, y por lo tanto, el fondo de fluorescencia puede suprimirse si los fotones dispersos se recogen solo durante la breve fase de dispersión Raman. Esto se puede lograr iluminando la muestra con pulsos de láser intensos cortos (con un ancho de pulso mucho menor que la vida útil de la fluorescencia) en lugar de la radiación de onda continua tradicional ("CW") y registrar la respuesta de la muestra solo durante estos pulsos cortos. De este modo, sincronizando la medición con el período del pulso láser, se puede reducir la probabilidad de detectar fotones de fluorescencia, ya que estos se emiten principalmente después de los fotones dispersos Raman. Asimismo, se mejora la precisión de la línea de referencia del espectro Raman, lo que también conduce a una mayor precisión tanto en la identificación de materiales como en el análisis cuantitativo. Una señal de sincronización (o puerta) es una señal digital o pulso (a veces llamado "disparador") que proporciona una ventana de tiempo para que un evento o señal particular de entre muchos se seleccione y otros se eliminen o descarten.

La sincronización se puede realizar con varios sistemas de detección, como tubos fotomultiplicadores de resolución temporal, obturadores ópticos de alta velocidad basados en celdas de Kerr, dispositivos de carga acoplada intensificada, diodos de efecto túnel resonantes de punto cuántico y diodos de avalancha de fotón único semiconductores de óxido metálico complementarios (CMOS SPAD). Una de las ventajas esenciales de los CMOS SPAD es la capacidad de rechazar tanto la cola de fotoluminiscencia como el ruido de fotones. Los SPAD se realizan en tecnología CMOS estándar y contienen una unión pn que tiene polarización inversa por encima de su tensión de ruptura, lo que significa que la entrada de incluso un solo fotón puede desencadenar una ruptura de avalancha que luego se puede registrar. El ancho y la posición de la puerta de tiempo deben seleccionarse correctamente. Los diodos de avalancha de fotón único CMOS actuales son compactos y económicos, al tiempo que pueden lograr resoluciones temporales adecuadas (subnanosegundos). Se han utilizado detectores CMOS SPAD para evaluar la vida útil de la fluorescencia. Más recientemente, también se ha demostrado la aplicabilidad de CMOS SPAD para el rechazo de fluorescencia en espectroscopía Raman de productos farmacéuticos.

Algunos estudios anteriores han implementado esta técnica de "sincronización de tiempo" mediante un obturador óptico de alta velocidad basado en una celda de Kerr o un láser de modo bloqueado con un espectrógrafo y dispositivo acoplado cargado intensificado o CCD intensificado (ICCD, de "Intensified Charged Coupled Device"). De manera adicional, se han realizado algunos análisis para determinar la posición correcta de la compuerta de ICCD y CCD para lograr la mejor eficiencia de rechazo de fluorescencia. Sin embargo, estos dispositivos son altamente sofisticados, físicamente grandes y costosos, o capaces de medir solo una banda de longitud de onda del espectro a la vez, por lo que requieren tiempos de medición prolongados y, por lo tanto, no son adecuados para aplicaciones *in situ* y no se pueden utilizar en el caso de muestras que se trasladan al espectrómetro Raman. Para superar estos problemas, los CCD y los ICCD deben reemplazarse por detectores más adecuados.

Surgen problemas cuando se usa un espectrómetro Raman para la autenticación de un marcador químico de SERS o un marcador químico de SERRS presente en una marca (por ejemplo, un patrón impreso con una tinta que contiene el marcador químico de SERS/SERRS) aplicado en un documento de valor, por ejemplo, un billete de banco. Más específicamente, el espectro medido por el espectrómetro Raman incluye las "huellas dactilares" del marcador químico (es decir, características espectrales de identificación únicas del marcador químico), así como interferencias adicionales o información de fondo. Las huellas dactilares del marcador químico de SERS o SERRS

(espectrales) comprenden bandas vibratorias que están representadas por múltiples picos que tienen una forma de distribución gaussiana/lorentziana en diferentes ubicaciones en el espectro y diferentes anchos. Las ubicaciones de los picos en el espectro no son absolutas y dependerán de la longitud de onda de la luz de excitación del láser (debido a un cambio de la longitud de onda del láser). Las señales Raman y SERS/SERRS son efectos físicos diferentes a la fluorescencia: el sustrato del documento de valor (por ejemplo, el papel de un billete de banco) así como la marca (por ejemplo, las tintas presentes en el billete de banco) tienen espectros de fluorescencia que pueden medirse mediante un espectrómetro Raman. En caso de diferentes tintas (por ejemplo, múltiples impresiones en un billete de banco), los sustratos (por ejemplo, papeles) y los marcadores están presentes en una misma pista de medición del espectrómetro, los contenidos espectrales resultantes son acumulativos. De este modo, una medición del espectrómetro Raman generalmente se compone de información espectral múltiple proveniente de efectos acumulativos. Parte de la información espectral es conocida ("datos espectrales conocidos"), como la tinta, el papel, el marcador químico, y son estables a lo largo del tiempo (dependiendo del diseño del billete de banco). Sin embargo, parte de la información espectral es desconocida ("datos espectrales desconocidos") y debido a condiciones externas (variables) durante el proceso de medición, tal como, por ejemplo, humos contaminantes (por ejemplo, presencia de sudor humano, o incluso cerveza, o restos de comida...) o presencia de manchas en un soporte de los marcadores químicos, etc. Esta información espectral desconocida se añade durante la circulación del billete de banco y no se puede anticipar. Además, dichos problemas son aún más relevantes en caso de que la medición se realice en un documento de valor que se mueva a alta velocidad y requiera tiempos de integración muy cortos (por ejemplo, 100-500 μ s), como, por ejemplo, en el caso de un billete de banco transportado a varios m/s (por ejemplo, 10-12 m/s o más) en un dispositivo de clasificación de billetes de banco, teniendo una alta resolución espacial (por ejemplo, de unos pocos milímetros).

En condiciones tan drásticas, las soluciones de la técnica anterior existentes implican, por ejemplo, como se describe en el documento US 10.417.856 B2, utilizar un gran número (es decir, 100 o más) de canales espectrales para medir todo el espectro Raman junto con una pequeña rendija de entrada (cuanto mayor sea la resolución espectral, más pequeña debe ser la rendija y, luego, menos luz en el sensor CCD) posiblemente junto con paredes absorbentes de luz (para absorber parcialmente la luz de excitación dispersada por Rayleigh) en el espectrómetro Raman. El problema abordado en esta patente es la situación en la que los billetes de banco compuestos tienen que autenticarse detectando un espectro SERS de un marcador químico de seguridad. La solución descrita es trazar el billete de banco completo utilizando múltiples medidas pequeñas a lo largo del transporte del billete de banco. Esto requiere unos pocos cientos de microsegundos de tiempo de integración, y una consecuencia es que las señales legibles son muy bajas en este régimen (por eso es necesario un compromiso en la resolución espectral). En el documento US 2007/0165209 A1 se divulga una discriminación mejorada entre el espectro Raman del marcador químico y el espectro debido a otros componentes del billete de banco. Sin embargo, todavía existe la necesidad de una detección más rápida de un espectro Raman con un nivel de señal más alto para proporcionar un diagnóstico más fiable.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un método y a un sistema correspondiente, capaces de comprobar si los marcadores químicos de SERS o SERRS auténticos que tienen una característica única de mejora de la superficie están presentes o no en una marca legible por máquina aplicada en un documento de valor (por ejemplo, un billete de banco o una etiqueta, con una marca impresa con una tinta que contiene marcadores químicos) mediante el uso de un espectrómetro Raman adaptado para realizar un análisis de espectroscopía Raman (RS) de la marca. La invención se puede utilizar para autenticar un documento de valor, o un artículo, marcado con marcadores químicos de SERS o SERRS de acuerdo con varios procesos, por ejemplo:

- los uno o más marcadores químicos pueden estar presentes dentro de una parte de un sustrato del documento o artículo de valor, en un área determinada: por ejemplo, en el caso de un sustrato de papel (por ejemplo, un billete de banco), el marcador químico se puede fijar sobre las fibras del papel en dicha zona. En este caso, la marca que contiene los uno o más marcadores químicos es la parte del sustrato que está impregnada con dichos uno o más marcadores químicos.
- los uno o más marcadores químicos se pueden mezclar con una tinta que se imprime en un área determinada de un sustrato del documento o artículo de valor. En este caso, la marca que contiene los uno o más marcadores químicos es la parte del sustrato que está impresa con la tinta que contiene dichos uno o más marcadores químicos.
- los uno o más marcadores químicos se pueden mezclar con un material, por ejemplo, un barniz, que se aplica en un área determinada de un sustrato del documento o artículo de valor (por ejemplo, como una capa). En este caso, la marca que contiene uno o más marcadores químicos es la parte del sustrato sobre la que se aplica el material.
- los uno o más marcadores químicos se pueden mezclar con un material específico de una capa de revestimiento aplicada sobre un soporte de plástico.

En todos los casos, la marca aplicada en el documento de valor o artículo comprende un material (por ejemplo, la parte del sustrato en sí que contiene fibras marcadas químicamente, o la tinta impresa en el sustrato, o la capa de barniz aplicada sobre el sustrato...) que incluye uno o más marcadores químicos de SERS o SERRS.

El método de acuerdo con la invención permite una detección rápida y fiable de la presencia de marcadores

químicos auténticos de SERS o SERRS, y es particularmente adecuado para comprobar la autenticidad de documentos de valor marcados con dichos marcadores químicos, por ejemplo, tales como billetes de banco, que se mueven con respecto al espectrómetro Raman a una velocidad determinada, y posiblemente a una velocidad alta (por ejemplo, 10 m/s o más), o solo se exponen brevemente al espectrómetro Raman (por ejemplo, como en las máquinas clasificadoras).

Para superar los inconvenientes de la técnica anterior mencionados anteriormente, la invención se refiere a un método para autenticar una marca aplicada sobre un sustrato y que tiene una composición que comprende un primer material que incluye un marcador químico de SERS o un marcador químico de SERRS, comprendiendo el método las siguientes etapas realizadas mediante un sistema que comprende una fuente de luz, un espectrómetro Raman, una unidad de obtención de imágenes y una unidad de control que tiene una unidad de procesamiento y una memoria, estando controlada la fuente de luz por la unidad de control a través de un bucle de corriente para entregar una luz de excitación calibrada:

- 15 - almacenar en la memoria un modelo completo de un espectro Raman de una marca auténtica aplicada sobre un sustrato auténtico y tener una composición que comprende un primer material auténtico que incluye un marcador químico de SERS auténtico, o un marcador químico de SERRS auténtico, como una primera suma ponderada de un espectro Raman de referencia del marcador químico auténtico, un espectro Raman de referencia de un sustrato auténtico de referencia, que no está marcado con el marcador químico auténtico, y un espectro Raman de referencia de un primer material auténtico de referencia que no incluye el marcador químico auténtico, recogido después de la iluminación respectiva del marcador químico auténtico, el sustrato auténtico de referencia y el primer material auténtico de referencia con luz de excitación;
- 20 - almacenar en la memoria un modelo reducido de un espectro Raman de una marca reducida, difiriendo la marca reducida de la marca auténtica únicamente por su composición, que no incluye el marcador químico auténtico, como una segunda suma ponderada del espectro Raman de referencia del sustrato auténtico de referencia y el espectro Raman de referencia del primer material auténtico de referencia;
- 25 - después de la iluminación de la marca con la luz de excitación, medir una señal de luz Raman correspondiente dispersada por la marca mediante un espectrómetro Raman para obtener un espectro Raman medido de la marca;
- 30 mediante la unidad de procesamiento:
 - ajustar el espectro Raman medido con el modelo completo del espectro Raman mediante el cálculo de valores de los pesos en el modelo completo que minimizan, bajo la restricción de no negatividad de dichos pesos, una diferencia entre el modelo completo y el espectro Raman medido, y obtener un primer residuo correspondiente;
 - 35 - ajustar el espectro Raman medido con el modelo reducido del espectro Raman calculando valores de los pesos en el modelo reducido que minimizan, bajo la restricción de no negatividad de dichos pesos, una diferencia entre el modelo reducido y el espectro Raman medido, y obtener un segundo residuo correspondiente;
 - calcular un valor F correspondiente a una prueba F de comparación del modelo completo y el modelo reducido para el espectro Raman medido a partir del primer residuo y el segundo residuo obtenidos; y
 - 40 - decidir si el marcador químico está presente o no en la marca en función del valor F calculado.

De este modo, en caso de que el valor F sea compatible con la presencia de un marcador químico de SERS o SERRS auténtico en la marca probada, la marca se considera auténtica. En caso de que el valor F no sea compatible con la presencia de un marcador de SERS o SERRS auténtico en la marca probada, la marca puede considerarse falsificada o al menos sospechosa. El sustrato auténtico de referencia solo se diferencia del sustrato auténtico al no estar marcado con el marcador químico auténtico (SERS o SERRS). De manera similar, el primer material auténtico de referencia se diferencia solo del primer material auténtico al no incluir el marcador químico auténtico (SERS o SERRS). Por supuesto, en caso de que la marca que se va a comprobar sea en realidad auténtica, su primer material y su marcador químico también corresponden al primer material auténtico, incluido el marcador químico auténtico. El sustrato auténtico de referencia mencionado anteriormente denota un sustrato auténtico correspondiente sin la marca (por ejemplo, un sustrato de papel de un billete de banco antes de imprimirse), y el primer material auténtico de referencia denota un primer material auténtico correspondiente sin ninguna inclusión de marcador químico.

El método de acuerdo con la invención está particularmente adaptado a un caso en el que, durante la operación de medición de la señal de luz Raman dispersada por la marca, la marca se mueve con respecto al espectrómetro Raman.

En el método anterior, la composición del marcado puede incluir un segundo material y las respectivas sumas ponderadas del modelo completo y el modelo reducido puede incluir además un espectro de referencia de un segundo material auténtico correspondiente, recogido después de la iluminación de dicho segundo material auténtico con la luz de excitación, con el peso correspondiente. Dicho segundo material (por ejemplo, una tinta) es generalmente distinto del primer material que incluye el marcador químico y no incluye el marcador químico.

En un modo preferido, el espectrómetro Raman tiene una pluralidad de canales espectrales y la operación de medir la señal de luz Raman dispersada por la marca comprende:

- dispersar la luz Raman recogida en la pluralidad de canales espectrales y adquirir una imagen digital bidimensional de los datos espectrales dispersados con una unidad de obtención de imágenes;
- preprocesar la imagen digital bidimensional adquirida realizando, mediante una unidad de procesamiento equipada con una memoria, las operaciones de:

- 5
- transformar los datos espectrales bidimensionales en datos espectrales unidimensionales mediante agrupación de líneas y conversión de datos agrupados en datos de longitud de onda;
 - volver a tomar muestras de los datos espectrales unidimensionales para obtener un espectro unidimensional con puntos de datos igualmente distantes en longitud de onda;
- 10
- calibrar el espectro unidimensional con respecto a un espectro de luz blanca de referencia almacenado en la memoria para obtener un espectro calibrado;
 - filtrar con un filtro de paso bajo el espectro calibrado para obtener un espectro filtrado; y
 - alinear en longitud de onda el espectro filtrado con el espectro de referencia del marcador químico almacenado en la memoria, obteniendo de ese modo un espectro preprocesado; y
- 15
- realizar las operaciones de cálculo del primer residuo y el segundo residuo utilizando el espectro preprocesado como el espectro Raman medido.

20 La óptica y la rejilla de un espectrómetro Raman provocan una deformación típica (bidimensional) de las líneas Raman formadas en la imagen bidimensional (las líneas Raman son curvas y comprimidas). Las operaciones de agrupación y calibración de líneas se realizan para compensar dicha deformación de las líneas Raman. La operación de calibración se realiza generalmente con una luz de excitación (de referencia) suministrada por una lámpara de argón para calcular la deformación bidimensional de las líneas Raman en comparación con la imagen observada de las líneas de argón.

25 De acuerdo con el modo preferido anterior, el método puede comprender:

- definir un vector de medición de espectro como un vector correspondiente al espectro preprocesado obtenido;
- definir un primer vector de espectro como un producto de un primer vector de peso y una matriz de diseño completo y determinar las componentes no negativas respectivas del primer vector de peso que minimiza, mediante un método de mínimos cuadrados, un primer vector residual correspondiente a una diferencia entre dicho primer vector de espectro y el vector de medición del espectro, teniendo la matriz de diseño completa columnas que representan respectivamente los datos espectrales de referencia del modelo completo;
- definir un segundo vector de espectro como un producto de un segundo vector de peso y una matriz de diseño reducida y determinar las componentes no negativas respectivas del segundo vector de peso que minimiza, mediante un método de mínimos cuadrados, un segundo vector residual correspondiente a una diferencia entre dicho segundo vector de espectro y el vector de medición del espectro, teniendo la matriz de diseño reducido columnas que representan respectivamente los datos espectrales de referencia del modelo reducido;
- calcular una primera suma residual de cuadrados RSS1 de errores correspondientes al primer vector de peso, teniendo el primer vector de peso un número p1 de componentes no negativas;
- calcular una segunda suma residual de cuadrados RSS2 de errores correspondientes al segundo vector de peso, teniendo el segundo vector de peso un número p2 de componentes no negativas; y
- calcular el valor F como una relación de una diferencia entre la segunda suma residual de cuadrados RSS2 y la primera suma residual de cuadrados RSS1 dividida por una diferencia entre los números p2 y p1, y la primera suma residual de cuadrados RSS1 dividida por una diferencia entre un número N de componentes del vector de medición del espectro y el número p1, $F = ((RSS2-RSS1)/(p1-p2))/(RSS1/(N-p1))$.

Además, las operaciones de determinar las componentes no negativas respectivas del primer vector de peso y el segundo vector de peso pueden comprender

- representar el primer vector de peso que minimiza el primer vector residual como un producto de una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño completo y el vector de medición del espectro, y representar el segundo vector de peso que minimiza el segundo vector residual como un producto de una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño reducida y el vector de medición del espectro; y
- en caso de que una componente, respectivamente, del primer vector de peso o del segundo vector de peso tenga un valor negativo:
- modificar, respectivamente, la matriz de diseño completo o la matriz de diseño reducido eliminando de dicha matriz un vector espectral correspondiente a dicha componente negativa;
- poner a cero de dicha componente de valor negativo; y
- recalcular, respectivamente, una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño completo modificado o la matriz de diseño reducido modificado, hasta que las componentes obtenidas del primer vector de peso y del segundo vector de peso tengan solo valores no negativos.

La invención se refiere, además, a un sistema operable para implementar las etapas del método mencionado anteriormente, el sistema para autenticar una marca aplicada sobre un sustrato y que tiene una composición que

comprende un primer material que incluye un marcador químico de SERS, o un marcador químico de SERRS, comprendiendo el sistema una fuente de luz, un espectrómetro Raman, una unidad de obtención de imágenes y una unidad de control que tiene una unidad de procesamiento y una memoria, controlándose la fuente de luz mediante la unidad de control a través de un bucle de corriente para entregar una luz de excitación calibrada, estando
5 configurado el sistema para realizar las operaciones de:

- iluminar la marca con la luz de excitación entregada por la fuente de luz controlada mediante la unidad de control; y
- recoger una luz Raman resultante de la marca y dispersar la luz Raman recogida en el espectrómetro Raman que tiene una pluralidad de canales espectrales y adquirir una imagen digital bidimensional de los datos espectrales correspondientes con la unidad de obtención de imágenes, y almacenar en la memoria los datos espectrales adquiridos como un espectro Raman medido de la marca;

en donde

- la memoria almacena un modelo completo de un espectro Raman de una marca auténtica aplicada sobre un sustrato auténtico y que tiene una composición que comprende un primer material auténtico que incluye un marcador químico de SERS auténtico, o un marcador químico de SERRS auténtico, como una primera suma ponderada de un espectro Raman de referencia del marcador químico auténtico, un espectro Raman de referencia de un sustrato auténtico de referencia que no está marcado con el marcador químico auténtico, y un espectro Raman de referencia de un primer material auténtico de referencia que no incluye el marcador químico auténtico recogido después de la iluminación respectiva del marcador químico auténtico, el sustrato auténtico de referencia y el primer material auténtico de referencia con luz de excitación;

- la memoria almacena un modelo reducido de un espectro Raman de una marca reducida, difiriendo la marca reducida de la marca auténtica únicamente por su composición, que no incluye el marcador químico auténtico, como una segunda suma ponderada del espectro Raman de referencia del sustrato auténtico de referencia y el espectro Raman de referencia del primer material auténtico de referencia; y

estando configurado el sistema, además, para realizar, a través de la unidad de procesamiento, las operaciones de:

- ajustar el espectro Raman medido almacenado en la memoria con el modelo completo almacenado del espectro Raman mediante el cálculo de valores de los pesos en el modelo completo que minimizan, bajo la restricción de no negatividad de dichos pesos, una diferencia entre el modelo completo y el espectro Raman medido y obtener y almacenar en la memoria, un primer residuo correspondiente;

- ajustar el espectro Raman medido almacenado en la memoria con el modelo reducido almacenado del espectro Raman calculando valores de los pesos en el modelo reducido que minimizan, bajo la restricción de no negatividad de dichos pesos, una diferencia entre el modelo reducido y el espectro Raman medido y obtener y almacenar en la memoria, un segundo residuo correspondiente;

- calcular y almacenar en la memoria, un valor F correspondiente a una prueba F de comparación del modelo completo y el modelo reducido para el espectro Raman medido del primer residuo y el segundo residuo almacenados; y

- decidir si el marcador químico está presente o no en la marca en función del valor F almacenado, y entregar una señal que indique el resultado de la decisión.

En una realización preferente del sistema, en donde, durante la operación de medición de la señal de luz Raman dispersada por la marca, la marca se mueve con respecto al espectrómetro Raman, la unidad de control sincroniza la iluminación de la marca con la fuente de luz y la adquisición del espectro Raman medido a través del espectrómetro Raman y la unidad de obtención de imágenes con el movimiento de la marca.

En el sistema anterior, en caso de que la composición de la marca incluya un segundo material, las respectivas sumas ponderadas del modelo completo y el modelo reducido incluyen, además, un espectro de referencia de un segundo material auténtico correspondiente, recogido después de la iluminación de dicho segundo material auténtico con la luz de excitación y almacenado en la memoria, con el peso correspondiente. Por ejemplo, en caso de una marca impresa, dicho segundo material auténtico puede corresponder a un conjunto de tintas utilizadas para imprimir la marca, pero sin incluir el marcador químico de SERS o SERRS.

En el sistema anterior, la unidad de procesamiento puede configurarse para realizar las operaciones de preprocesamiento de la imagen digital bidimensional almacenada al

- transformar los datos espectrales bidimensionales en datos espectrales unidimensionales mediante agrupación de líneas y conversión de datos agrupados en datos de longitud de onda;

- volver a tomar muestras de los datos espectrales unidimensionales para obtener un espectro unidimensional con puntos de datos igualmente distantes en longitud de onda;

- calibrar el espectro unidimensional con respecto a un espectro de luz blanca de referencia almacenado en la memoria para obtener un espectro calibrado;

- filtrar con un filtro de paso bajo el espectro calibrado para obtener un espectro filtrado;

- alinear en longitud de onda el espectro filtrado con el espectro de referencia del marcador químico almacenado en la memoria, obteniendo y almacenando en la memoria, de ese modo, un espectro preprocesado; y

- realizar las operaciones de cálculo del primer residuo y el segundo residuo utilizando el espectro preprocesado

almacenado en la memoria como el espectro Raman medido.

Además, la unidad de procesamiento puede configurarse, además, para:

- 5 - definir un vector de medición de espectro como un vector correspondiente al espectro preprocesado obtenido;
 - definir un primer vector de espectro como un producto de un primer vector de peso y una matriz de diseño completo y determinar las componentes no negativas respectivas del primer vector de peso que minimiza, mediante un método de mínimos cuadrados, un primer vector residual correspondiente a una diferencia entre dicho primer vector de espectro y el vector de medición del espectro, teniendo la matriz de diseño completa columnas que
 10 representan respectivamente los datos espectrales de referencia del modelo completo;
 - definir un segundo vector de espectro como un producto de un segundo vector de peso y una matriz de diseño reducida y determinar las componentes no negativas respectivas del segundo vector de peso que minimiza, mediante un método de mínimos cuadrados, un segundo vector residual correspondiente a una diferencia entre dicho segundo vector de espectro y el vector de medición del espectro, teniendo la matriz de diseño reducido columnas que representan respectivamente los datos espectrales de referencia del modelo reducido;
 15 - calcular una primera suma residual de cuadrados RSS1 de errores correspondientes al primer vector de peso, teniendo el primer vector de peso un número p1 de componentes no negativas, y almacenando en la memoria la primera suma residual calculada de cuadrados RSS1 y el número p1;
 - calcular una segunda suma residual de cuadrados RSS2 de errores correspondientes al segundo vector de peso, teniendo el segundo vector de peso un número p2 de componentes no negativas, y almacenar en la memoria la segunda suma residual calculada de cuadrados RSS2 y el número p2; y
 20 - calcular el valor F como una relación de una diferencia entre la segunda suma residual de cuadrados RSS2 almacenada y la primera suma residual de cuadrados RSS1 almacenada dividida por una diferencia entre los números almacenados p2 y p1, y la primera suma residual de cuadrados almacenada RSS1 dividida por una
 25 diferencia entre un número N de componentes del vector de medición del espectro y el número p1, $F = ((RSS2 - RSS1)/(p1 - p2))/(RSS1/(N - p1))$.

La unidad de procesamiento puede configurarse, además, para determinar las componentes no negativas respectivas del primer vector de peso y el segundo vector de peso al

- 30 - representar el primer vector de peso que minimiza el primer vector residual como un producto de una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño completo y el vector de medición del espectro;
 - representar el segundo vector de peso que minimiza el segundo vector residual como un producto de una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño reducida y el vector de medición del espectro; y
 35 - en caso de que una componente, respectivamente, del primer vector de peso o del segundo vector de peso tenga un valor negativo:
 - modificar, respectivamente, la matriz de diseño completo o la matriz de diseño reducido eliminando de dicha matriz un vector espectral correspondiente a dicha componente negativa;
 40 - poner a cero de dicha componente de valor negativo; y
 - recalcular, respectivamente, una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño completo modificado o la matriz de diseño reducido modificado, hasta que las componentes obtenidas del primer vector de peso y del segundo vector de peso tengan solo valores no negativos y almacenen las componentes obtenidas en la memoria.
 45 La presente invención se describirá más completamente a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los que se ilustran aspectos y características destacados de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

50 La **figura 1** ilustra la vida útil relativa (no a escala) de las señales de fotoluminiscencia y Raman (incluida la fluorescencia).

La **figura 2** ilustra un espectro Raman de un marcador químico de SERS para mostrar el efecto de mejora de la intensidad de la luz dispersada Raman debido a la estructura de la partícula SERS.

55 La **figura 3** ilustra un espectro Raman de un marcador químico de SERRS.

La **figura 4** es un diagrama de flujo que ilustra una realización del método de acuerdo con la invención.

60 La **figura 5** es un diagrama de flujo que ilustra el método de restricción de no negatividad de acuerdo con la invención.

La **figura 6** es una vista esquemática de un sistema que incluye un espectrómetro Raman de acuerdo con una realización de la invención.

65 **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

Para superar los inconvenientes de la técnica anterior mencionados anteriormente y detectar la presencia de un marcador químico de SERS o un marcador químico de SERRS, en una marca aplicada en un sustrato para su autenticación, y también cuantificar de manera fiable la cantidad de señal proveniente de las huellas dactilares del marcador químico de SERS/SERRS (es decir, picos muy específicos en sus espectros Raman) dentro de los datos espectrales sin procesar de la marca medida por un espectrómetro Raman, el método de acuerdo con la invención compara los datos espectrales medidos de la marca probada con modelos espectrales Raman de referencia de los diversos materiales separados que forman una marca auténtica correspondiente, y un espectro Raman de referencia de un sustrato auténtico de referencia, y utiliza un modelo de calidad robusto capaz de determinar de manera fiable si el marcador químico de SERS/SERRS se ha identificado o no dentro de la marca. En caso de que el marcador químico se identifique como auténtico en una marca, la marca en sí se considera auténtica y, en general, un documento de valor que incluye esta marca (aplicado sobre el sustrato de este documento de valor) se considera auténtico.

La información espectral adicional/no deseable en los datos espectrales brutos adquiridos por el espectrómetro Raman se divide en dos subcategorías espectrales que se relacionan respectivamente con los "datos espectrales conocidos" y los "datos espectrales desconocidos" mencionados anteriormente, con el fin de mejorar la relación señal sobre ruido (SNR) y proporcionar una verificación rápida y fiable de la presencia de marcador químico de SERS/SERRS en una marca aplicada en documentos de valor compatibles con dispositivos de clasificación de alta velocidad. Los datos espectrales conocidos se utilizan para modelar la información espectral medida mientras que los datos espectrales desconocidos, que se prevé que sean datos de "baja frecuencia", se modelan con meros polinomios (por ejemplo, polinomios de Legendre, o Jacobi, polinomios de Gegenbauer, Zernike, Chebyshev, Romanovski).

El efecto de mejora espectral debido a la estructura misma de un ejemplo de marcador químico de SERS se ilustra en la figura 2, con un espectro Raman y un espectro SERS (las intensidades de dispersión se representan frente al cambio Raman en cm^{-1}), y el efecto de mejora espectral debido a la estructura misma de un ejemplo de marcador químico de SERRS se ilustra en la figura 3 (en donde el espectro Raman se escala en un factor de 8 para superponerse mejor con el espectro SERRS). En ambas figuras, los picos de intensidad de dispersión Raman mejorados característicos son claramente visibles y son tan específicos de la estructura misma de las nanopartículas que forman el marcador químico que constituyen características de identificación (es decir, son la "huella digital" del marcador químico).

De acuerdo con una realización ilustrativa de la invención, se imprime una marca (un patrón) a autenticar en el sustrato de papel de un billete de banco con varias tintas. En caso de que la marca (y, por lo tanto, el billete de banco) sea auténtica, cada composición de tinta (auténtica) es conocida, y un marcador químico de SERS auténtico, del cual se conoce el espectro Raman (de referencia), se ha añadido a una de estas tintas para que se imprima en el billete de banco. La tinta que incluye el marcador químico de SERS corresponde al primer material mencionado anteriormente, y el segundo material mencionado anteriormente corresponde a las otras tintas. En esta realización particular, hay cuatro tintas distintas (cada una con su composición específica) presentes en la marca, y cada tinta, si es auténtica y sin la inclusión del marcador químico, tiene un espectro Raman conocido (de referencia). Los espectros Raman de referencia de un marcador químico de SERS auténtico, un sustrato de papel auténtico de referencia (de un billete de banco auténtico correspondiente), y cada una de las cuatro tintas auténticas de referencia se puede medir con un espectrómetro Raman al iluminarse, respectivamente, el auténtico marcador químico de SERS, el sustrato de papel auténtico de referencia, y cada una de las cuatro tintas auténticas de referencia con una luz de excitación (aquí, una luz láser). Estos espectros Raman de referencia se utilizan luego para derivar un modelo completo del espectro Raman de una marca auténtica genérica como combinación lineal de los diferentes espectros de referencia. Cada espectro de referencia corresponde a la adquisición a través de un espectrómetro Raman de cierto número de valores de intensidad de luz dispersa a diferentes longitudes de onda. De este modo, una curva espectral de referencia interpolada que da la intensidad de dispersión medida I en función de la longitud de onda λ , es decir, $I(\lambda)$, se puede obtener para cada uno de los marcadores químicos de SERS auténticos mencionados anteriormente, sustrato de papel original de referencia y cuatro tintas originales de referencia. Por simplicidad, suponemos que se extrae un mismo número n (por ejemplo, $n = 1024$) de valores de intensidad de referencia (correspondientes a n valores de longitud de onda distintos) de cada curva espectral de referencia.

En el modelo completo del espectro Raman de una marca auténtica genérica (con las cuatro tintas auténticas) aplicada sobre un sustrato (auténtico), una representación (discreta) de la curva espectral comprende n valores de intensidad Raman I_i , $i = 1, \dots, n$, (tomada a lo largo de la curva espectral), y cada valor de intensidad I_i se modela como una combinación lineal de $(p1-1)$ valores de intensidad Raman de referencia X_{i2}, \dots, X_{ip1} , (como $X_{i1} \equiv 1$, para $i = 1, \dots, n$), con $p1 = 7$ en la realización particular ($p1$ es el número de variables independientes en el modelo). De este modo, tenemos: $I_i = \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + \beta_7 X_{i7}$, en donde β_1, \dots, β_7 son pesos y

- X_{i2} , $i = 1, \dots, n$, hay n valores de intensidad en puntos representativos seleccionados a lo largo del espectro Raman de referencia (normalizado) del marcador químico de SERS auténtico. Los puntos seleccionados están en una banda de longitud de onda de aproximadamente 150 nm de ancho en el intervalo NIR (infrarrojo cercano, 750-1400 nm). La normalización de la curva espectral se obtiene eliminando el valor de compensación (los datos

generalmente no están centrados en 0 en el eje de ordenadas) tomando la diferencia entre el valor medido y el mínimo de los valores medidos y configurando el valor pico más alto para decir 1000.

- X_{i3} , $i = 1, \dots, n$, son n valores de intensidad en puntos representativos seleccionados a lo largo del espectro Raman de referencia (normalizado) del papel original de referencia; y

5 - X_{i4}, \dots, X_{i7} , $i = 1, \dots, n$, son n valores de intensidad respectivos en puntos representativos seleccionados a lo largo de los espectros de referencia (normalizados) de las respectivas cuatro tintas auténticas de referencia utilizadas para imprimir una marca auténtica (cada una de las cuatro tintas auténticas de referencia se considera sola, es decir, sin incluir el marcador químico de SERS).

10 En notación vectorial, un vector \mathbf{I} se puede asociar con las n componentes escalares I_i , $i = 1, \dots, n$; un vector $\boldsymbol{\beta}$ se puede asociar con el p_1 (aquí, $p_1 = 7$) pesos escalares $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{p_1}$, y una matriz ($n \times p_1$) \mathbf{X} se puede asociar con el modelo completo, de la cual la primera columna comprende los n valores $X_{i1} = 1$ ($i = 1, \dots, n$), y la segunda a la p_1 -ésima columna están formadas respectivamente por las componentes X_{i2} ($i = 1, \dots, n$), ..., X_{ip_1} ($i = 1, \dots, n$). De este modo, la representación de un espectro Raman en el modelo completo es: $\mathbf{I} = \mathbf{X} \boldsymbol{\beta}$.

15 De acuerdo con la invención, una marca "reducida" es una marca aplicada en el sustrato de papel (auténtico) que se diferencia de una marca auténtica solo por el hecho de que no incluye un marcador químico de SERS (auténtico). En un modelo reducido de un espectro Raman de una marca tan reducida tenemos, por tanto, n valores de intensidad Raman J_i , $i = 1, \dots, n$, tomadas en la curva espectral que se modelan como una combinación lineal de (p_2-1) valores de intensidad Raman de referencia (como $Z_{i1} \equiv 1$, para $i = 1, \dots, n$) Z_{i2}, \dots, Z_{ip_2} : aquí con $p_2 = 6$. De este modo, tenemos:

20 $J_i = \mu_1 Z_{i1} + \mu_2 Z_{i2} + \dots + \mu_6 Z_{i6}$, en donde μ_1, \dots, μ_6 son pesos y - $Z_{i2}, i = 1, \dots, n$, son n valores de intensidad en puntos representativos seleccionados a lo largo del espectro Raman de referencia (normalizado) del papel original de referencia; y

25 - Z_{i3}, \dots, Z_{i6} , $i = 1, \dots, n$, son n valores de intensidad respectivos en puntos representativos seleccionados a lo largo de los cuatro espectros de referencia (normalizados) de las cuatro tintas respectivas utilizadas para imprimir una marca reducida (por supuesto, sin incluir el marcador químico de SERS).

30 En realidad, por definición del modelo reducido, aquí tenemos (para $i = 1, \dots, n$): $Z_{i1} = X_{i1} = 1$, y $Z_{ik} = X_{i(k+1)}$, para $k = 2, \dots, p_2$.

35 En notación vectorial, un vector \mathbf{J} se puede asociar con las n componentes escalares J_i , $i = 1, \dots, n$; un vector $\boldsymbol{\mu}$ se puede asociar con el p_2 (aquí, $p_2 = 6$) pesos escalares $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{p_2}$, y una matriz ($n \times p_2$) \mathbf{Z} se puede asociar con el modelo reducido, de la cual la primera columna comprende los n valores $Z_{i1} = 1$ ($i = 1, \dots, n$), y de la segunda a la p_2 -ésima columna están formadas respectivamente por las componentes Z_{i2} ($i = 1, \dots, n$), ..., Z_{ip_2} ($i = 1, \dots, n$).

De este modo, la representación de un espectro Raman en el modelo reducido es: $\mathbf{J} = \mathbf{Z} \boldsymbol{\mu}$.

40 La marca en el billete de banco a autenticar se ilumina con la luz de excitación láser y se mide una señal de luz Raman correspondiente dispersada por la marca con un espectrómetro Raman para obtener un espectro Raman medido de la marca. Preferentemente, se utiliza un espectrómetro Raman equipado con una fuente láser multimodo (MML). De hecho, incluso si es una práctica común utilizar una fuente láser de modo único (SML) para obtener la mejor resolución posible, la experiencia muestra que el uso de una fuente MML mejora de hecho la velocidad de detección. Por ejemplo, la potencia del láser se puede aumentar en un factor de diez (sin ningún compromiso) con respecto a una fuente SML, mientras que el tiempo de integración de la medida se reduce en un factor de diez (por ejemplo, en lugar de 2 ms podemos llegar a 0,2 ms). Esto se debe a dos diferencias principales entre las fuentes SML y MML: la potencia del láser (por ejemplo, SML es de aproximadamente 100 mW a 760 nm, cuando los MML son mucho más altos, digamos de aproximadamente 1 W), y el ancho de línea (SML son de aproximadamente 0,02 nm cuando MML son 0,08 nm).

55 Este espectro Raman medido da una intensidad de luz dispersa Y medida (Raman) en función de la longitud de onda de luz dispersa λ , es decir, $Y(\lambda)$. El espectrómetro Raman tiene una pluralidad de canales espectrales y la señal de luz Raman dispersada por la marca y recolectada por el espectrómetro se dispersa primero en estos canales espectrales (a través de una rejilla), y una unidad de obtención de imágenes (un CCD) adquiere una imagen digital bidimensional de los datos espectrales dispersos correspondientes como una matriz bidimensional de valores de intensidad frente a longitudes de onda, es decir, datos espectrales bidimensionales. Como los datos espectrales bidimensionales adquiridos del espectrómetro Raman están sin procesar, se procesan previamente, principalmente, para reducir la cantidad de datos que se analizarán posteriormente en una unidad de procesamiento (para reducir el tiempo de procesamiento y ser compatibles con la detección de billetes de banco en clasificadores de alta velocidad), mejorando la relación señal sobre ruido (SNR) y ubicando con precisión la banda Raman de la huella dactilar del marcador químico.

65 La etapa de preprocesamiento de la imagen digital bidimensional adquirida por la unidad de obtención de imágenes es realizada por la unidad de procesamiento, equipada con una memoria, y comprende las operaciones de:

1) Transformar los datos espectrales bidimensionales adquiridos en datos espectrales unidimensionales mediante la agrupación de líneas y la conversión de datos agrupados en datos de longitud de onda. Esta transformación reduce en gran medida la cantidad de datos a procesar y mejora la SNR (el ruido generalmente se reduce en un factor de la raíz cuadrada de la cantidad de píxeles en una columna de la imagen digital bidimensional).

5 2) Volver a tomar muestras de los datos espectrales unidimensionales obtenidos para formar un espectro unidimensional que tiene puntos de datos igualmente distantes en longitud de onda. Esta operación se realiza mediante interpolación de *splines* o polinomial de los datos espectrales. Esta nueva toma de muestras tiene la ventaja de reducir la compresión del espectro a lo largo del eje de abscisas y también proporciona una resolución lineal del espectro que permite utilizar herramientas de procesamiento de señal conocidas (filtrado de paso bajo por convolución FFT, convolución FIR, etc.).

10 3) Calibrar el espectro unidimensional de la nueva muestra con respecto a un espectro de luz blanca de referencia (por ejemplo, de una lámpara halógena de tungsteno de cuarzo, para equilibrar la sensibilidad del espectrómetro Raman), que se almacena en la memoria, para obtener un espectro calibrado (unidimensional). Esta operación permite equilibrar la intensidad de la luz entregada por el espectrómetro Raman (ya que, en general, el espectrómetro emite diferentes valores para una misma intensidad de luz en diferentes longitudes de onda).

15 4) Filtrar con un filtro de paso bajo el espectro calibrado para obtener un espectro filtrado. De hecho, el ruido de frecuencias muy altas no deseado en los datos espectrales se debe principalmente a la unidad de obtención de imágenes (es decir, su sensor de imagen y sus circuitos), y se sabe que es un artefacto de medición. Este filtrado se puede realizar a través de diferentes metodologías, como el uso de un filtro de media móvil, un filtro FFT (transformada rápida de Fourier) o un filtro Savitzky-Golay. Preferentemente, se utiliza el filtrado FFT (ya que este método también se puede utilizar para la alineación del espectro).

20 5) Alinear en longitud de onda el espectro filtrado con el espectro de referencia del marcador químico auténtico almacenado en la memoria. De hecho, el espectro Raman de referencia almacenado del marcador químico auténtico generalmente no está alineado con el espectro Raman medido a partir de la marca debido a muchas causas posibles, por ejemplo, dilatación del espectrómetro, variación de temperatura que afecta a la longitud de onda de la fuente de luz y/o la rejilla, perturbaciones mecánicas debidas a vibraciones, etc. De este modo, para tener la mejor validación posible de la huella dactilar del marcador químico, el espectro Raman de medición obtenido a partir de la marca se alinea en longitud de onda con el espectro de referencia. Esta alineación se puede realizar mediante diferentes métodos, por ejemplo, como:

- 30
- ejecutando el algoritmo en diferentes incrementos de desplazamiento y seleccionando la mejor posición en el eje de longitud de onda;
 - ejecutando el algoritmo en diferentes incrementos de desplazamiento e interpolando para encontrar la mejor posición en el eje de longitud de onda;
 - 35 - preferentemente, mediante la realización, en el dominio de la frecuencia, de una circunvolución con la huella dactilar del marcador químico;
 - supervisando la posición de la fuente de luz durante la medición desde la marca.

40 Como resultado de las operaciones anteriores, se obtiene un espectro Raman preprocesado a partir de datos espectrales bidimensionales adquiridos por la unidad de obtención de imágenes.

Una representación (discreta) de la curva espectral $Y(\lambda)$ del espectro Raman preprocesado comprende n valores de intensidad Raman (preprocesados) Y_i , $i = 1, \dots, n$, (tomados a lo largo de la curva espectral) y un vector (n -dimensional) \mathbf{Y} se puede asociar con las n componentes escalares Y_i , $i = 1, \dots, n$.

45 Para ajustar el espectro Raman (preprocesado) con el modelo completo, el vector de espectro (medición) \mathbf{Y} se descompone como $\mathbf{Y} = \mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}$ (análisis de regresión lineal), con el primer vector de espectro $\mathbf{I} = \mathbf{X} \boldsymbol{\beta}$, donde \mathbf{X} es la matriz $n \times p_1$ (diseño) del modelo completo, $\boldsymbol{\beta}$ es el primer vector de peso correspondiente y $\boldsymbol{\varepsilon}$ es un error de vector, o vector residual, con componentes ε_i , $i = 1, \dots, n$. Los valores de las componentes β_k ($k = 1, \dots, p_1$; aquí $p_1 = 7$) del primer vector de peso $\boldsymbol{\beta}$ que minimizan el vector de error $\boldsymbol{\varepsilon}$ se puede determinar mediante diferentes métodos de optimización conocidos. Por ejemplo, es posible calcular (iterativamente) los vectores residuales para una pluralidad de valores seleccionados de las componentes del vector $\boldsymbol{\beta}$ y elige el vector $\boldsymbol{\beta}$ correspondiente al vector residual que tiene la norma más baja. Otro método es utilizar un algoritmo de optimización sobradamente conocido, como, por ejemplo, el algoritmo simplex de Dantzig. Preferentemente, utilizamos el método de Residual Mínimo Cuadrado (LSR) que tiene la ventaja de ser menos intensivo en términos de cálculo de CPU y, por lo tanto, es más adecuado para la autenticación de marcas en billetes de banco en máquinas clasificadoras de alta velocidad.

60 De la misma manera, para ajustar el espectro Raman (preprocesado) con el modelo reducido, el vector \mathbf{Y} se descompone como $\mathbf{Y} = \mathbf{J} + \boldsymbol{\varepsilon}'$, con el segundo vector de espectro $\mathbf{J} = \mathbf{Z} \boldsymbol{\mu}$, donde \mathbf{Z} es la matriz $n \times p_2$ (diseño) del modelo reducido, $\boldsymbol{\mu}$ es el segundo vector de peso correspondiente y $\boldsymbol{\varepsilon}'$ es un error de vector, o vector residual, con componentes ε'_i , $i = 1, \dots, n$. Los valores de las componentes μ_m ($m = 1, \dots, p_2$; aquí $p_2 = (p_1 - 1) = 6$) del segundo vector de peso $\boldsymbol{\mu}$ que minimizan el vector de error $\boldsymbol{\varepsilon}'$ se puede determinar mediante el método de Residuos de Mínimos Cuadrados (LSR).

65 De acuerdo con el método de LSR, las estimaciones de los parámetros de mínimos cuadrados de $\boldsymbol{\beta}$ para el modelo completo (resp. de $\boldsymbol{\mu}$, para el modelo reducido) en vista de las medidas \mathbf{Y} se obtienen de las ecuaciones normales p_1

(resp. p2):

$$\varepsilon_i = Y_i - \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + \beta_{p1} X_{ip1} \quad (i = 1, \dots, n), \text{ es decir, } \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{Y} - \mathbf{X} \boldsymbol{\beta}$$

5 y

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{p1} X_{ij} X_{ik} \beta_k = \sum_{i=1}^n X_{ij} Y_i, \quad j = 1, \dots, p1;$$

o, respectivamente,

10

$$\varepsilon'_i = Y_i - \mu_1 Z_{i1} + \mu_2 Z_{i2} + \dots + \mu_{p2} Z_{ip2} \quad (i = 1, \dots, n), \text{ es decir } \boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{Y} - \mathbf{Z} \boldsymbol{\mu},$$

y

15

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{p2} Z_{ij} Z_{ik} \mu_k = \sum_{i=1}^n Z_{ij} Y_i, \quad j = 1, \dots, p2.$$

El método de LSR proporciona una solución que minimiza el residuo al cuadrado, es decir $\tilde{\boldsymbol{\beta}} = \min_{\boldsymbol{\beta}} \|\boldsymbol{\varepsilon}\|^2$ para el

modelo completo, y $\tilde{\boldsymbol{\mu}} = \min_{\boldsymbol{\mu}} \|\boldsymbol{\varepsilon}'\|^2$ para el modelo reducido. Si suponemos que las columnas de la matriz de diseño del modelo completo \mathbf{X} son linealmente independientes, podemos usar la pseudoinversa (izquierda) \mathbf{X}^+ de esta matriz de diseño \mathbf{X} del modelo completo con $\mathbf{X}^+ = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T$, donde \mathbf{X}^T es la transpuesta de \mathbf{X} , y escribe

20

$\tilde{\boldsymbol{\beta}} = \mathbf{X}^+ \mathbf{Y}$ (y tenemos $\mathbf{X}^+ \mathbf{X} = \mathbf{Id}$). En caso de que las filas de la matriz de diseño del modelo completo \mathbf{X} sean linealmente independientes, podemos usar la pseudoinversa (derecha) \mathbf{X}^+ si esta matriz \mathbf{X} con $\mathbf{X}^+ = \mathbf{X}^T (\mathbf{X} \mathbf{X}^T)^{-1}$, y

25

seguir escribiendo $\tilde{\boldsymbol{\beta}} = \mathbf{X}^+ \mathbf{Y}$ (y tenemos $\mathbf{X}^+ = \mathbf{Id}$). En la práctica, utilizamos el método de descomposición de valores singulares (SVD) para calcular la pseudoinversa de la matriz de diseño con el fin de tener un cálculo estable y rápido. De la misma manera, calculamos la pseudoinversa \mathbf{Z}^+ de la matriz de diseño del modelo reducido \mathbf{Z} y escribimos $\tilde{\boldsymbol{\mu}} = \mathbf{Z}^+ \mathbf{Y}$. Estas matrices pseudoinversas se precálculan preferiblemente (una vez que se conocen las matrices de diseño correspondientes) y se almacenan en la memoria de la unidad de procesamiento. Una vez que el

30

primer vector de peso $\tilde{\boldsymbol{\beta}}$ y el segundo vector de peso $\tilde{\boldsymbol{\mu}}$ se determinan, la significancia estadística de estos pesos estimados de los dos modelos (en vista del mismo vector de medición \mathbf{Y}), es decir, la calidad del modelo completo frente al modelo reducido, puede comprobarse realizando una prueba F clásica.

Sin embargo, un problema con el método LSR mencionado anteriormente es que no considera si la solución obtenida es "factible". De hecho, en caso de que la solución involucre un valor negativo de una componente de peso β_j ($j \in \{2, \dots, 7\}$) del vector $\boldsymbol{\beta}$, o una componente de peso μ_r ($r \in \{2, \dots, 6\}$) del vector $\boldsymbol{\mu}$, entonces la intensidad del componente espectral relacionado sería negativa, lo cual no es físicamente posible (esto constituiría una solución inviable). Se ha observado que el método de autenticación es mucho más robusto cuando se utilizan métodos de minimización específicos para cumplir con la restricción de no negatividad (NNC) sobre los valores de los pesos. Se conocen algunos métodos que integran dicha restricción de no negatividad: por ejemplo, el método Active-Set (detallado en el libro de Charles L. Lawson y Richard J. Hanson, "Solving Least Square Problems, SIAM 1995), o el método de descenso en gradiente de Landweber. De acuerdo con la invención, el método de LSR se combina con el siguiente método, ilustrado en la Fig. 5 para cumplir con la restricción de no negatividad. Esto se explicará en el caso del modelo completo con $p1 = 7$ pesos, y se puede trasponer directamente, *mutatis mutandis*, al caso del modelo reducido (con $p2 = 6$ pesos). El método de cálculo de los valores de las componentes $p1$ β_1, \dots, β_7 del vector de

35

40

peso $\tilde{\boldsymbol{\beta}}$ comienza (S1) calculándolos a partir de la matriz pseudoinversa \mathbf{X}^+ y el vector de medición del espectro \mathbf{Y} almacenado en la memoria de la unidad de procesamiento, es decir con $\tilde{\boldsymbol{\beta}} = \mathbf{X}^+ \mathbf{Y}$, luego se realiza una verificación

45

(S2) para determinar si hay algún valor de peso negativo en el vector de peso calculado inicialmente $\tilde{\boldsymbol{\beta}}$. En el ejemplo mostrado en la Fig. 5, dos pesos β_2 y β_6 tienen valores negativos (correspondientes respectivamente al marcador químico de SERS y la tercera tinta), entonces el valor del peso β_2 se pone a cero (S3) y la columna correspondiente de la matriz de diseño \mathbf{X} , es decir, la columna correspondiente al espectro Raman del marcador químico (auténtico) de SERS (con componentes X_{12}, \dots, X_{n2}), se elimina (S4) de la matriz de diseño (inicial) \mathbf{X} , y una nueva matriz de diseño $n \times (p1-1)$ \mathbf{X}' se obtiene de este modo. Una nueva matriz pseudoinversa correspondiente \mathbf{X}'^+

50

se calcula luego (S5) y se usa para calcular (S6) un nuevo vector de peso $\tilde{\boldsymbol{\beta}}'$, con $\tilde{\boldsymbol{\beta}}' = \mathbf{X}'^+ \mathbf{Y}$: este nuevo vector de peso tiene solo $(p1-1)$ componentes $\beta'_1, \beta'_3, \beta'_4, \beta'_5, \beta'_6$ y β'_7 (ya que hemos establecido β_2 a cero). Luego se realiza

55

una verificación (S7) para determinar si hay algún valor de peso negativo (sí, "Y") en el vector de peso calculado $\tilde{\boldsymbol{\beta}}'$ o no (sin "N"). En el ejemplo mostrado en la Fig. 5, un peso β'_6 tiene un valor negativo (correspondiente a la tercera tinta), entonces el valor del peso β'_6 se establece en cero (S8), y la columna correspondiente de la matriz de diseño

X' , es decir, la columna correspondiente al espectro Raman de la tercera tinta (original de referencia) (con componentes X_{16}, \dots, X_{n6}), se elimina (S9) de la matriz de diseño X' , y una nueva matriz de diseño $n \times (p1-2)$ X'' se obtiene de este modo. Una nueva matriz pseudoinversa correspondiente X''^+ se calcula luego (S10) y se usa para

calcular (S11) un nuevo vector de peso $\tilde{\beta}''$, con $\tilde{\beta}'' = X''^+ Y$: este nuevo vector de peso tiene solo (p1-2) componentes $\beta''_1, \beta''_3, \beta''_4, \beta''_5$ y β''_7 (ya que hemos establecido β_2 y β_6 a cero). Luego se realiza una verificación

(S12) para determinar si hay algún valor de peso negativo ("Y") en el vector de peso calculado $\tilde{\beta}''$ o no ("N"). En el ejemplo mostrado en la Fig. 5, los valores restantes de las componentes del peso $\beta''_1, \beta''_3, \beta''_4, \beta''_5$ y β''_7 son todos positivos. Como resultado (S13), los valores p1 finales de los componentes de peso obtenidos mediante el método de LSR bajo restricción de no negatividad, es decir, el método LSR-NNC, son $\beta''_1, 0, \beta''_3, \beta''_4, \beta''_5, 0$ y β''_7 , y el cálculo se detiene (S14). En caso de que haya un valor negativo en la etapa S12 (es decir, Y), luego, las etapas (S8) a (S12) se llevan a cabo en consecuencia. El método LSR-NNC también se aplica al cálculo de los valores (no negativos) de las componentes del segundo vector de peso. $\tilde{\mu} = Z^+ Y$.

Habiendo obtenido valores fiables (es decir, valores no negativos correspondientes a los físicamente posibles) utilizando el método de LSR junto con la restricción de no negatividad (LSR-NNC), para las componentes del primer

vector de peso $\tilde{\beta}$ y el segundo vector de peso $\tilde{\mu}$, ahora se puede realizar una prueba F fiable para comparar la calidad del modelo completo con la del modelo reducido. Para lograr esto, un valor F se calcula como una relación

de una diferencia entre la segunda suma de cuadrados residual $RSS2 = \sum_{i=1}^n (\epsilon'_i)^2$ del modelo reducido y la primera suma residual de cuadrados $RSS1 = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i)^2$ del modelo completo dividido por una diferencia (p2-p1)

entre los números p2 y p1, y la primera suma residual de cuadrados RSS1 dividida por una diferencia entre un número n (aquí, $n = 1024$) de componentes del vector de medición de espectro Y y el número p1, $F = ((RSS2 - RSS1)/(p1-p2))/(RSS1/(n-p1))$. De este modo, $F = [(RSS2 - RSS1)/RSS1] \times K$, con un factor $K \equiv (n-p1)/(p1-p2)$. En el ejemplo considerado, tenemos el mismo número de puntos de datos, es decir, n, para ambos modelos. El modelo completo (modelo 1) tiene un parámetro más con respecto al modelo reducido (modelo 2). Como siempre, el modelo

con más parámetros siempre podrá ajustar los datos al menos tan bien como el modelo con menos parámetros, y la prueba F determinará si el modelo completo proporciona un ajuste de los datos significativamente mejor que el modelo reducido (sin el marcador químico). A partir de la fórmula clásica anterior, obtenemos un valor del factor K dado por $(n-p1)/(p1-p2) = (n-7)/1 = 1017$. El valor de F es un número que representa la probabilidad de tener un marcador químico de SERS auténtico en la marca.

En general, el valor de F depende de la SNR de la siguiente manera:

- con una SNR baja y presencia del marcador químico de SERS en la marca: el valor F es bajo. Esto es normal ya que el ruido aleatorio tiene el mismo impacto que la huella dactilar de la discriminación del marcador químico de SERS.

- con una SNR baja y una ausencia de marcador químico de SERS (auténtica) en la marca: el valor de F es bajo.

- con una SNR alta y una presencia del marcador químico (auténtico) de SERS en la marca: el valor de F es alto.

- con una SNR alta y una ausencia del marcador químico (auténtico) de SERS en la marca: el valor de F es bajo.

La tendencia entre la SNR y el valor F es lineal, no es adecuado para decidir sobre la autenticidad de una marca cuando el valor de F está entre 8000 y 1 000 000. Se puede aplicar una etapa de "compresión" adicional para modificar el valor de F para crear una meseta en una curva que represente una dependencia del valor F con respecto a la SNR. En esta realización, un valor modificado ("comprimido") F' se obtiene mediante la transformación $F' = \text{constante} \times \text{Log}(F)$, por ejemplo, con el valor del factor constante de 5.

A partir de una serie de experimentos, se puede concluir de manera fiable que:

- un valor de F' por debajo de un valor de umbral bajo (LTV) de aproximadamente 20 (digamos, entre 1 y 20) corresponde a una ausencia de marcador químico de SERS (auténtico) en el marcado, y una decisión negativa D^- se entrega indicando que el billete de banco correspondiente no es auténtico.

- un valor de F' por encima de un valor de umbral alto (HTV) de aproximadamente 50 (digamos, entre 50 y 80) indica la presencia del marcador químico de SERS en la marca, y se entrega una decisión D^+ positiva que indica que el billete de banco correspondiente es auténtico.

- mientras que los valores intermedios de F' (digamos, entre el valor de umbral bajo LTV y el valor de umbral alto HTV) no puede permitir concluir (el resultado depende en gran medida del nivel de SNR). En este último caso, ya que no se puede decidir si el marcador químico de SERS está presente o no en la marca y, por lo tanto, no se puede decidir si el billete de banco es auténtico o no: el billete de banco se conserva (R) para un análisis más detallado (por ejemplo, forense).

Las etapas de la realización preferida anterior del método de autenticar una marca aplicada sobre un sustrato y que tiene una composición que incluye una tinta y un marcador químico de SERS (o un marcador químico de SERS) se resumen en la Fig. 4. El método se inicia (M0) y los valores del número de espectros Raman de referencia en el

modelo completo y en el modelo reducido p_1 (con $p_1 \geq 4$) y $p_2 = (p_1 - 1)$ se especifican y almacenan en la memoria del de la unidad de procesamiento (M1), y el número n de puntos tomados en la medida del espectro Raman. Los respectivos espectros Raman X_{i2}, \dots, X_{ip_1} ($i = 1, \dots, n$) del modelo completo y Z_{i2}, \dots, Z_{ip_2} del modelo reducido se especifican y la correspondiente matriz de diseño completo X y matriz de diseño reducido Z se almacenan en el paso (M2). El pseudoinverso correspondiente X^+ de la matriz de diseño completo y pseudoinversa Z^+ de la matriz de diseño reducida se calculan y almacenan en la etapa (M3). Luego, se adquiere un espectro Raman medido a partir de la marca a través de una imagen bidimensional obtenida por la unidad de obtención de imágenes del espectrómetro Raman (al iluminar la marca con la luz láser de excitación) y se procesa previamente para obtener un espectro unidimensional y formar un vector de medición de espectro correspondiente Y que tiene n componentes en la etapa (M4). El método de LSR junto con el método NNC (es decir, LSR-NNC) se realiza en la etapa (M5) para calcular el primer vector de peso $\tilde{\beta} = X^+ Y$ correspondiente al modelo completo y al segundo vector de peso $\tilde{\mu} = Z^+ Y$ correspondiente al modelo reducido, que minimizan, respectivamente, el cuadrado del primer vector residual ϵ (es decir $Y - X \beta$) para el modelo completo y el cuadrado del segundo vector residual ϵ' (es decir $Y - Z \mu$) para el modelo reducido. Entonces, la primera suma residual de cuadrados $RSS1 = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i)^2$ y la segunda suma residual de cuadrados $RSS2 = \sum_{i=1}^n (\epsilon'_i)^2$ se calculan, y el valor F correspondiente se obtiene en la etapa (M6), con $F = K (RSS2 - RSS1) / RSS1$ (y $K = (n - p_1) / (p_1 - p_2)$). En la etapa (M7) se calcula un valor comprimido F' (por ejemplo, con la transformación $F' = 5 \text{ Log}(F)$). Finalmente, se toma una decisión en vista del valor comprimido F' y los valores almacenados HTV (valor de umbral alto) y LTV (valor de umbral bajo) que son convenientes para la marca:

- en la etapa (M8), el valor F' se compara con el valor HTV: si F' es mayor que HTV (condición c1), una decisión positiva D^+ se entrega en la etapa (M9), es decir, el billete de banco que tiene la marca es auténtico (y el cálculo se detiene (M9)); si F' es menor o igual a HTV (condición c2) entonces,
- en la etapa (M10), el valor de F' se compara con el valor LTV: si F' es menor que LTV (condición c3), una decisión negativa D^- se entrega en la etapa (M11), es decir, el billete de banco que tiene la marca no es auténtico (y el cálculo se detiene (M11)); si F' es mayor o igual a LTV (condición c4), luego, el billete de banco se retiene (R) en la etapa (M12) para un análisis adicional (y el cálculo se detiene en (M12')).

En caso de que la marca comprenda una pluralidad de marcadores químicos de SERS, o marcadores químicos de SERRS, una decisión sobre la autenticidad basada únicamente en un único valor F puede no ser lo suficientemente fiable. De acuerdo con la invención, es posible utilizar una pluralidad de modelos reducidos diferentes y calcular valores de F diferentes para comparar el modelo completo de una marca auténtica (es decir, que comprende la pluralidad de espectros de referencia de los diversos marcadores químicos) con cada uno de los modelos reducidos. Por ejemplo, los diferentes modelos reducidos pueden corresponder a una marca que difiera de una marca auténtica solo por la ausencia de uno de los diferentes marcadores químicos de la marca auténtica. Estos valores F se obtienen de un vector de espectro (preprocesado) Y obtenido a partir de un espectro Raman medido de la marca que se va a autenticar aplicando el método LSR-NNC mencionado anteriormente para encontrar los diferentes vectores de peso que minimizan los cuadrados de los vectores residuales correspondientes. Una decisión sobre la autenticidad de una marca debe implicar diferentes reglas de umbral para cada uno de los valores F calculados, lo que resulta en una cierta complejidad. En este caso, una decisión sobre la autenticidad puede basarse preferiblemente en un árbol de decisiones que incorpore dichas reglas de umbral.

La invención también se refiere a un sistema (60), del cual se ilustra una realización particular en la Fig. 6, que comprende una fuente de luz (61), un espectrómetro Raman (62), una unidad de obtención de imágenes (63), una unidad de procesamiento (64), una unidad de memoria (65) y una unidad de control (66). La unidad de control (66) controla la fuente de luz (61) (aquí, un láser) a través de un bucle de corriente para entregar una luz de excitación calibrada e iluminar una marca (67) en un billete de banco (68) que se va a autenticar, cuando la marca (en movimiento) llega al nivel de la unidad de obtención de imágenes (63). La luz de excitación láser se envía a través de un espejo dicróico (69) a la marca (67). En respuesta a la iluminación, una luz Raman se dispersa desde la marca, recogida a través del espejo dicróico (69) y dispersada a través de una rejilla (70) hacia un sensor CCD (71) de la unidad de obtención de imágenes (63). Una imagen digital bidimensional correspondiente del espectro Raman recogido está formada por la unidad de obtención de imágenes (63) y constituye el espectro Raman medido en 2D que se almacena en la unidad de memoria (65). La unidad de memoria (65) almacena el modelo completo de una marca auténtica (aplicada sobre un sustrato auténtico de un billete de banco auténtico), es decir, el número n de puntos de los espectros de referencia seleccionados, el número p_1 de pesos que forman un primer vector de pesos β , y el número p_2 de pesos que forman un segundo vector de pesos μ , tal y como se ha explicado anteriormente. Los espectros de referencia del modelo completo se almacenan como componentes de una matriz completa (de diseño) X , y los espectros de referencia del modelo reducido se almacenan como componentes de una matriz reducida (de diseño) Z . La unidad de memoria (65) almacena, además, el modelo reducido, las pseudoinversiones precalculadas X^+ y Z^+ de, respectivamente, de la matriz X y la matriz Z . El espectro Raman medido bidimensional almacenado se preprocesa a través de la unidad de procesamiento (64) como se explicó anteriormente para obtener un espectro preprocesado (unidimensional) bajo la forma de un vector de medición de espectro Y que tiene n componentes, que se almacenan en la unidad de memoria (65). La unidad de procesamiento (64) luego calcula el

primer vector de peso $\hat{\beta} = X^+ Y$ correspondiente al modelo completo, que minimiza el cuadrado del primer vector residual $\epsilon = Y - X \beta$ y calcula el segundo vector de peso $\hat{\mu} = Z^+ Y$, que minimiza el cuadrado del segundo vector residual $\epsilon' = Y - Z \mu$ y almacena en la unidad de memoria (65) los vectores residuales calculados. La unidad de memoria también almacena los valores de los parámetros HTV y LTV, respectivamente correspondientes al valor de umbral alto y al valor de umbral bajo a considerar con una prueba F para el modelo completo y reducido. La primera

 5 suma residual de cuadrados $RSS1 = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i)^2$ y la segunda suma residual de cuadrados $RSS2 = \sum_{i=1}^n (\epsilon'_i)^2$, respectivamente asociados con el modelo completo y el segundo modelo, son calculados por la unidad de procesamiento (64), y el valor F correspondiente de una prueba F es calculado adicionalmente por la unidad de procesamiento (64) como $F = K (RSS2-RSS1)/RSS1$, con $K = (n-p1)/(p1-p2)$. La unidad de procesamiento (64)

 10 calcula un valor F' comprimido como $F' = 5 \text{ Log } (F)$ y almacena este valor en la unidad de memoria (65). La unidad de procesamiento (64) finalmente entrega una decisión (preferiblemente mostrada en una pantalla) basada en el valor almacenado F' y los valores almacenados de los parámetros HTV y LTV, tras la comparación del valor F' con HTV y LTV (como se explicó anteriormente). En caso de que la marca se considere no auténtica (correspondiente a una decisión negativa D⁻), el billete de banco correspondiente se conserva como falsificado. En el caso de $F' \geq LTV$,

 15 el billete de banco se considera sospechoso y se retiene para un análisis (forense) adicional.

La materia objeto divulgada anteriormente se debe considerar a efectos ilustrativos y no restrictivos, y sirve para proporcionar una mejor comprensión de la invención definida en las reivindicaciones independientes.

20

REIVINDICACIONES

1. Método de autenticación de una marca aplicada sobre un sustrato y que tiene una composición que comprende un primer material que incluye un marcador químico de SERS o un marcador químico de SERRS, **caracterizado por** comprender las siguientes etapas realizadas mediante un sistema (60) que comprende una fuente de luz (61), un espectrómetro Raman (62), una unidad de obtención de imágenes (63) y una unidad de control (66) que tiene una unidad de procesamiento y una memoria, estando controlada la fuente de luz (61) por la unidad de control (66) a través de un bucle de corriente para entregar una luz de excitación calibrada:
- 5 almacenar en la memoria un modelo completo de un espectro Raman de una marca auténtica aplicada sobre un sustrato auténtico y que tiene una composición que comprende un primer material auténtico que incluye un marcador químico de SERS auténtico, o un marcador químico de SERRS auténtico, como una primera suma ponderada de un espectro Raman de referencia del marcador químico auténtico, un espectro Raman de referencia de un sustrato auténtico de referencia, que no está marcado con el marcador químico auténtico, y un espectro Raman de referencia de un primer material auténtico de referencia que no incluye el marcador químico auténtico, recogido después de la iluminación respectiva del marcador químico auténtico, el sustrato auténtico de referencia y el primer material auténtico de referencia con luz de excitación;
- 10 almacenar en la memoria un modelo reducido de un espectro Raman de una marca reducida, difiriendo la marca reducida de la marca auténtica únicamente por su composición, que no incluye el marcador químico auténtico, como una segunda suma ponderada del espectro Raman de referencia del sustrato auténtico de referencia y el espectro Raman de referencia del primer material auténtico de referencia;
- 15 después de la iluminación de la marca con la luz de excitación, medir una señal de luz Raman correspondiente dispersada por la marca mediante un espectrómetro Raman para obtener un espectro Raman medido de la marca;
- 20 mediante la unidad de procesamiento:
- ajustar el espectro Raman medido con el modelo completo del espectro Raman mediante el cálculo de valores de los pesos en el modelo completo que minimizan, bajo la restricción de no negatividad de dichos pesos, una diferencia entre el modelo completo y el espectro Raman medido, y obtener un primer residuo correspondiente;
- 30 ajustar el espectro Raman medido con el modelo reducido del espectro Raman calculando valores de los pesos en el modelo reducido que minimizan, bajo la restricción de no negatividad de dichos pesos, una diferencia entre el modelo reducido y el espectro Raman medido, y obtener un segundo residuo correspondiente;
- calcular un valor F correspondiente a una prueba F de comparación del modelo completo y el modelo reducido para el espectro Raman medido a partir del primer residuo y el segundo residuo obtenidos; y
- 35 decidir si el marcador químico está presente o no en la marca en función del valor F calculado.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, durante la operación de medición de la señal de luz Raman dispersada por la marca, la marca se mueve con respecto al espectrómetro Raman.
- 40 3. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde la composición de la marca incluye un segundo material y las respectivas sumas ponderadas del modelo completo y el modelo reducido incluyen, además, un espectro de referencia de un segundo material auténtico correspondiente, recogido después de la iluminación de dicho segundo material auténtico con la luz de excitación, con el peso correspondiente.
- 45 4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el espectrómetro Raman tiene una pluralidad de canales espectrales y la operación de medir la señal de luz Raman dispersada por la marca comprende:
- 50 dispersar la luz Raman recogida en la pluralidad de canales espectrales y adquirir una imagen digital bidimensional de los datos espectrales dispersados con la unidad de obtención de imágenes;
- preprocesar la imagen digital bidimensional adquirida realizando, mediante la unidad de procesamiento, las operaciones de:
- 55 transformar los datos espectrales bidimensionales en datos espectrales unidimensionales mediante agrupación de líneas y conversión de datos agrupados en datos de longitud de onda;
- volver a tomar muestras de los datos espectrales unidimensionales para obtener un espectro unidimensional con puntos de datos igualmente distantes en longitud de onda;
- calibrar el espectro unidimensional con respecto a un espectro de luz blanca de referencia almacenado en la memoria para obtener un espectro calibrado;
- 60 filtrar con un filtro de paso bajo el espectro calibrado para obtener un espectro filtrado; y
- alineal en longitud de onda el espectro filtrado con el espectro de referencia del marcador químico almacenado en la memoria, obteniendo de ese modo un espectro preprocesado; y
- 65 realizar las operaciones de cálculo del primer residuo y el segundo residuo utilizando el espectro preprocesado como el espectro Raman medido.

5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende:

definir un vector de medición de espectro como un vector correspondiente al espectro preprocesado obtenido;
 definir un primer vector de espectro como un producto de un primer vector de peso y una matriz de diseño completo
 5 y determinar las componentes no negativas respectivas del primer vector de peso que minimiza, mediante un método de mínimos cuadrados, un primer vector residual correspondiente a una diferencia entre dicho primer vector de espectro y el vector de medición del espectro, teniendo la matriz de diseño completa columnas que representan respectivamente los datos espectrales de referencia del modelo completo;
 definir un segundo vector de espectro como un producto de un segundo vector de peso y una matriz de diseño
 10 reducido y determinar las componentes no negativas respectivas del segundo vector de peso que minimiza, mediante un método de mínimos cuadrados, un segundo vector residual correspondiente a una diferencia entre dicho segundo vector de espectro y el vector de medición del espectro, teniendo la matriz de diseño reducido columnas que representan respectivamente los datos espectrales de referencia del modelo reducido;
 calcular una primera suma residual de cuadrados RSS1 de errores correspondientes al primer vector de peso,
 15 teniendo el primer vector de peso un número p1 de componentes no negativas;
 calcular una segunda suma residual de cuadrados RSS2 de errores correspondientes al segundo vector de peso, teniendo el segundo vector de peso un número p2 de componentes no negativas; y
 calcular el valor F como una relación de una diferencia entre la segunda suma residual de cuadrados RSS2 y la primera suma residual de cuadrados RSS1 dividida por una diferencia entre los números p2 y p1, y la primera suma
 20 residual de cuadrados RSS1 dividida por una diferencia entre un número N de componentes del vector de medición del espectro y el número p1, $F = ((RSS2-RSS1)/(p1-p2))/(RSS1/(N-p1))$.

6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la determinación de las componentes no negativas respectivas del primer vector de peso y el segundo vector de peso comprende

25 representar el primer vector de peso que minimiza el primer vector residual como un producto de una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño completo y el vector de medición del espectro, y representar el segundo vector de peso que minimiza el segundo vector residual como un producto de una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño reducida y el vector de medición del espectro; y
 30 en caso de que una componente, respectivamente, del primer vector de peso o del segundo vector de peso tenga un valor negativo:

modificar, respectivamente, la matriz de diseño completo o la matriz de diseño reducido eliminando de dicha matriz un vector espectral correspondiente a dicha componente negativa;
 35 poner a cero dicha componente de valor negativo; y
 recalcular, respectivamente, una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño completo modificado o la matriz de diseño reducido modificado, hasta que las componentes obtenidas del primer vector de peso y del segundo vector de peso tengan solo valores no negativos.

7. Sistema (60) para autenticar una marca aplicada sobre un sustrato y que tiene una composición que comprende un primer material que incluye un marcador químico de SERS, o un marcador químico de SERRS, comprendiendo el sistema una fuente de luz (61), un espectrómetro Raman (62), una unidad de obtención de imágenes (63) y una unidad de control (66) que tiene una unidad de procesamiento y una memoria, controlándose la fuente de luz (61) mediante la unidad de control (66) a través de un bucle de corriente para entregar una luz de excitación calibrada, estando configurado el sistema para realizar las operaciones de:

iluminar la marca con la luz de excitación entregada por la fuente de luz controlada mediante la unidad de control; y
 recoger una luz Raman resultante de la marca y dispersar la luz Raman recogida en el espectrómetro Raman que tiene una pluralidad de canales espectrales y adquirir una imagen digital bidimensional de los datos espectrales correspondientes con la unidad de obtención de imágenes, y almacenar en la memoria los datos espectrales adquiridos como un espectro Raman medido de la marca; estando el sistema **caracterizado por que:**

la memoria almacena un modelo completo de un espectro Raman de una marca auténtica aplicada sobre un sustrato auténtico y que tiene una composición que comprende un primer material auténtico que incluye un marcador químico de SERS auténtico, o un marcador químico de SERRS auténtico, como una primera suma ponderada de un espectro Raman de referencia del marcador químico auténtico, un espectro Raman de referencia de un sustrato auténtico de referencia que no está marcado con el marcador químico auténtico, y un espectro Raman de referencia de un primer material auténtico de referencia que no incluye el marcador químico auténtico recogido después de la iluminación respectiva del marcador químico auténtico, el sustrato auténtico de referencia y el primer material auténtico de referencia con luz de excitación;

la memoria almacena un modelo reducido de un espectro Raman de una marca reducida, difiriendo la marca reducida de la marca auténtica únicamente por su composición, que no incluye el marcador químico auténtico, como una segunda suma ponderada del espectro Raman de referencia del sustrato auténtico de referencia y el espectro Raman de referencia del primer material auténtico de referencia; y
 estando configurado el sistema, además, para realizar, a través de la unidad de procesamiento, las operaciones de:

ajustar el espectro Raman medido almacenado en la memoria con el modelo completo almacenado del espectro

Raman mediante el cálculo de valores de los pesos en el modelo completo que minimizan, bajo la restricción de no negatividad de dichos pesos, una diferencia entre el modelo completo y el espectro Raman medido y obtener y almacenar en la memoria, un primer residuo correspondiente;

5 ajustar el espectro Raman medido almacenado en la memoria con el modelo reducido almacenado del espectro Raman calculando valores de los pesos en el modelo reducido que minimizan, bajo la restricción de no negatividad de dichos pesos, una diferencia entre el modelo reducido y el espectro Raman medido y obtener y almacenar en la memoria, un segundo residuo correspondiente;

10 calcular y almacenar en la memoria, un valor F correspondiente a una prueba F de comparación del modelo completo y el modelo reducido para el espectro Raman medido del primer residuo y el segundo residuo almacenados; y

decidir si el marcador químico está presente o no en la marca en función del valor F almacenado, y entregar una señal que indique el resultado de la decisión.

15 **8.** Sistema de acuerdo con la reivindicación 7, en donde, durante la operación de medición de la señal de luz Raman dispersada por la marca, la marca se mueve con respecto al espectrómetro Raman, y la unidad de control sincroniza la iluminación de la marca con la fuente de luz y la adquisición del espectro Raman medido a través del espectrómetro Raman y la unidad de obtención de imágenes con el movimiento de la marca.

20 **9.** Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en donde la composición de la marca incluye un segundo material, las respectivas sumas ponderadas del modelo completo y el modelo reducido incluyen, además, un espectro de referencia de un segundo material auténtico correspondiente, recogido después de la iluminación de dicho segundo material auténtico con la luz de excitación y almacenado en la memoria, con el peso correspondiente.

25 **10.** Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la unidad de procesamiento está configurada para realizar las operaciones de preprocesamiento de la imagen digital bidimensional almacenada al

30 transformar los datos espectrales bidimensionales en datos espectrales unidimensionales mediante agrupación de líneas y conversión de datos agrupados en datos de longitud de onda;

volver a tomar muestras de los datos espectrales unidimensionales para obtener un espectro unidimensional con puntos de datos igualmente distantes en longitud de onda;

35 calibrar el espectro unidimensional con respecto a un espectro de luz blanca de referencia almacenado en la memoria para obtener un espectro calibrado;

filtrar con un filtro de paso bajo el espectro calibrado para obtener un espectro filtrado;

40 alinear en longitud de onda el espectro filtrado con el espectro de referencia del marcador químico almacenado en la memoria, obteniendo y almacenando en la memoria, de ese modo, un espectro preprocesado; y

realizar las operaciones de cálculo del primer residuo y el segundo residuo utilizando el espectro preprocesado almacenado en la memoria como el espectro Raman medido.

45 **11.** Sistema de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la unidad de procesamiento está configurada para:

definir un vector de medición de espectro como un vector correspondiente al espectro preprocesado obtenido;

45 definir un primer vector de espectro como un producto de un primer vector de peso y una matriz de diseño completo y determinar las componentes no negativas respectivas del primer vector de peso que minimiza, mediante un método de mínimos cuadrados, un primer vector residual correspondiente a una diferencia entre dicho primer vector de espectro y el vector de medición del espectro, teniendo la matriz de diseño completa columnas que representan respectivamente los datos espectrales de referencia del modelo completo;

50 definir un segundo vector de espectro como un producto de un segundo vector de peso y una matriz de diseño reducida y determinar las componentes no negativas respectivas del segundo vector de peso que minimiza, mediante un método de mínimos cuadrados, un segundo vector residual correspondiente a una diferencia entre dicho segundo vector de espectro y el vector de medición del espectro, teniendo la matriz de diseño reducido columnas que representan respectivamente los datos espectrales de referencia del modelo reducido;

55 calcular una primera suma residual de cuadrados RSS1 de errores correspondientes al primer vector de peso, teniendo el primer vector de peso un número p1 de componentes no negativas, y almacenando en la memoria la primera suma residual calculada de cuadrados RSS1 y el número p1;

calcular una segunda suma residual de cuadrados RSS2 de errores correspondientes al segundo vector de peso, teniendo el segundo vector de peso un número p2 de componentes no negativas, y almacenar en la memoria la segunda suma residual calculada de cuadrados RSS2 y el número p2; y

60 calcular el valor F como una relación de una diferencia entre la segunda suma residual de cuadrados RSS2 almacenada y la primera suma residual de cuadrados RSS1 almacenada dividida por una diferencia entre los números almacenados p2 y p1, y la primera suma residual de cuadrados almacenada RSS1 dividida por una diferencia entre un número N de componentes del vector de medición del espectro y el número p1, $F = ((RSS2 - RSS1)/(p1 - p2))/(RSS1/(N - p1))$.

65 **12.** Sistema de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la unidad de procesamiento está configurada para

ES 3 003 409 T3

determinar las componentes no negativas respectivas del primer vector de peso y el segundo vector de peso al

representar el primer vector de peso que minimiza el primer vector residual como un producto de una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño completo y el vector de medición del espectro;

- 5 representar el segundo vector de peso que minimiza el segundo vector residual como un producto de una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño reducido y el vector de medición del espectro; y en caso de que una componente, respectivamente, del primer vector de peso o del segundo vector de peso tenga un valor negativo:
- 10 modificar, respectivamente, la matriz de diseño completo o la matriz de diseño reducido eliminando de dicha matriz un vector espectral correspondiente a dicha componente negativa; poner a cero dicha componente de valor negativo; y recalcular, respectivamente, una matriz pseudoinversa de la matriz de diseño completo modificado o la matriz de diseño reducido modificado, hasta que las componentes obtenidas del primer vector de peso y del segundo vector
- 15 de peso tengan solo valores no negativos y almacenen las componentes obtenidas en la memoria.

DIBUJOS

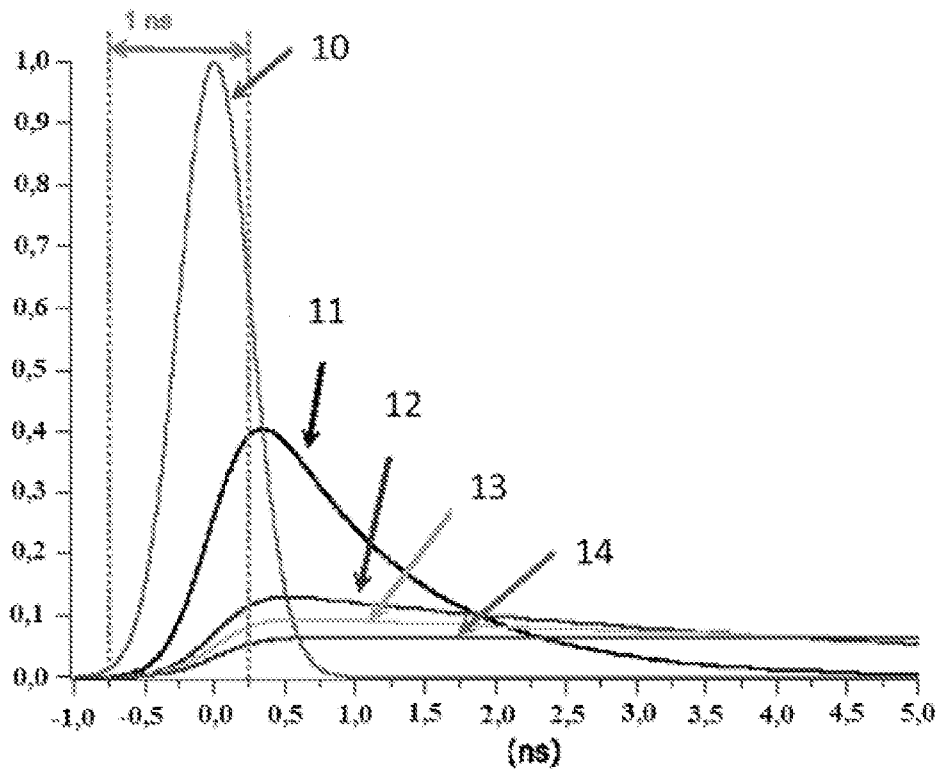


Fig.1

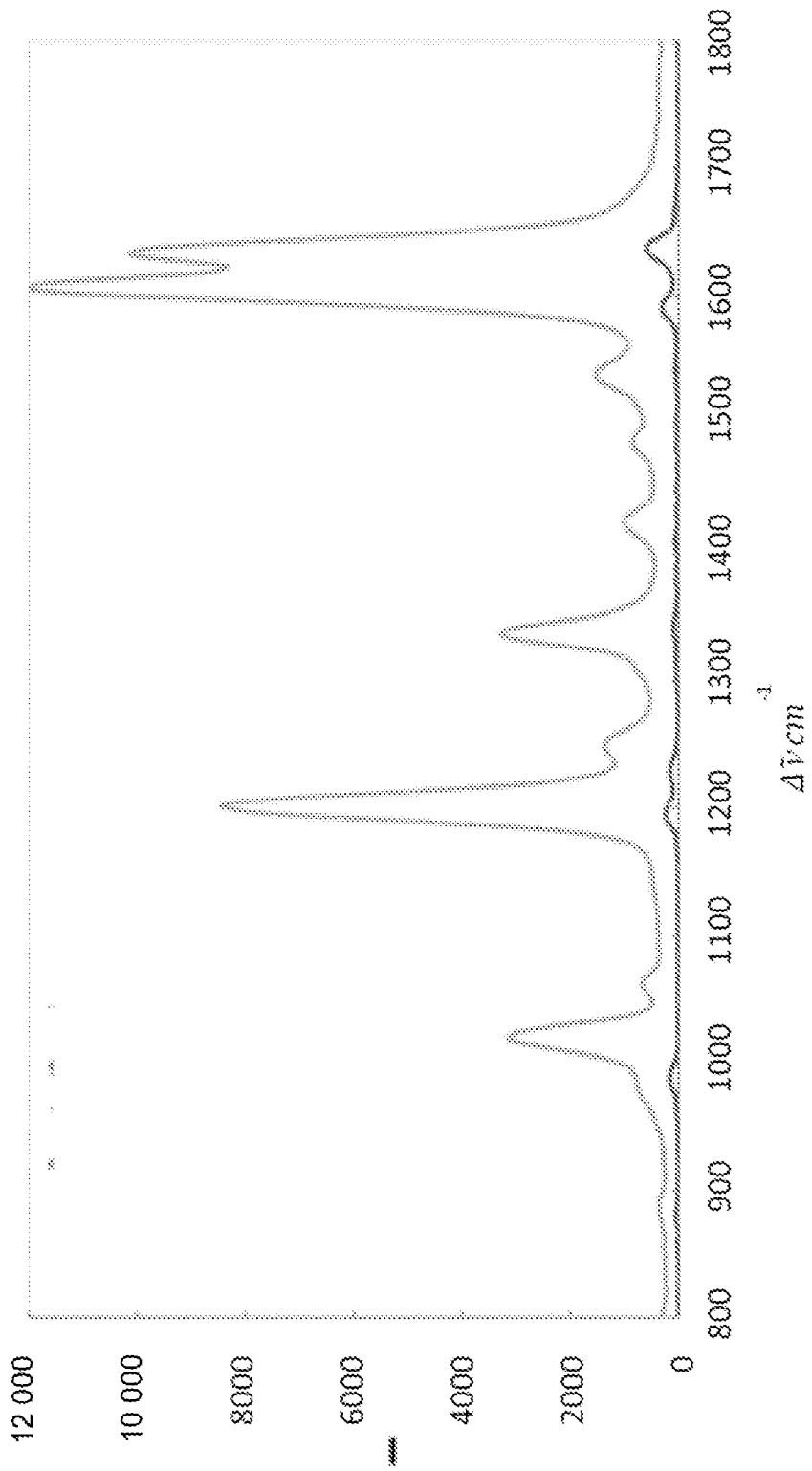


Fig. 2

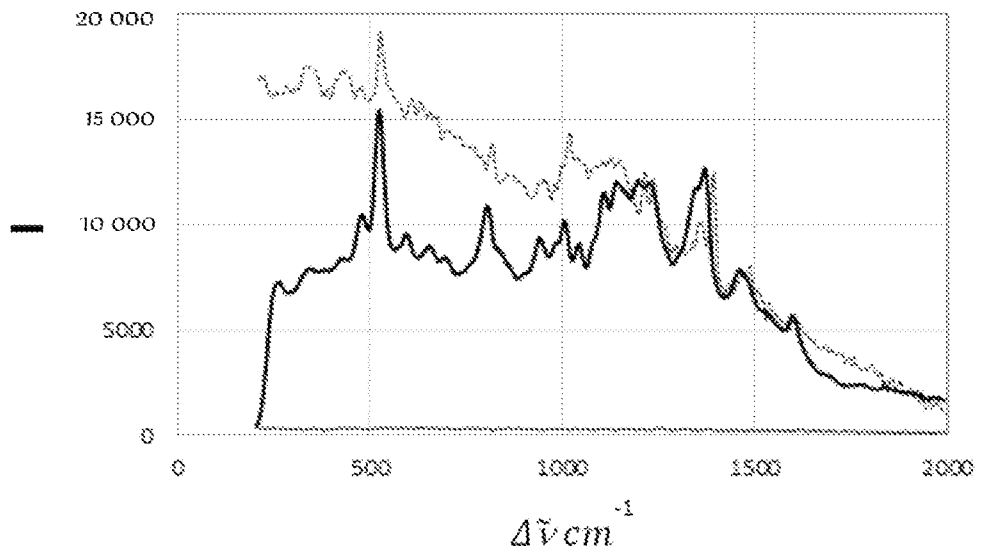


Fig. 3

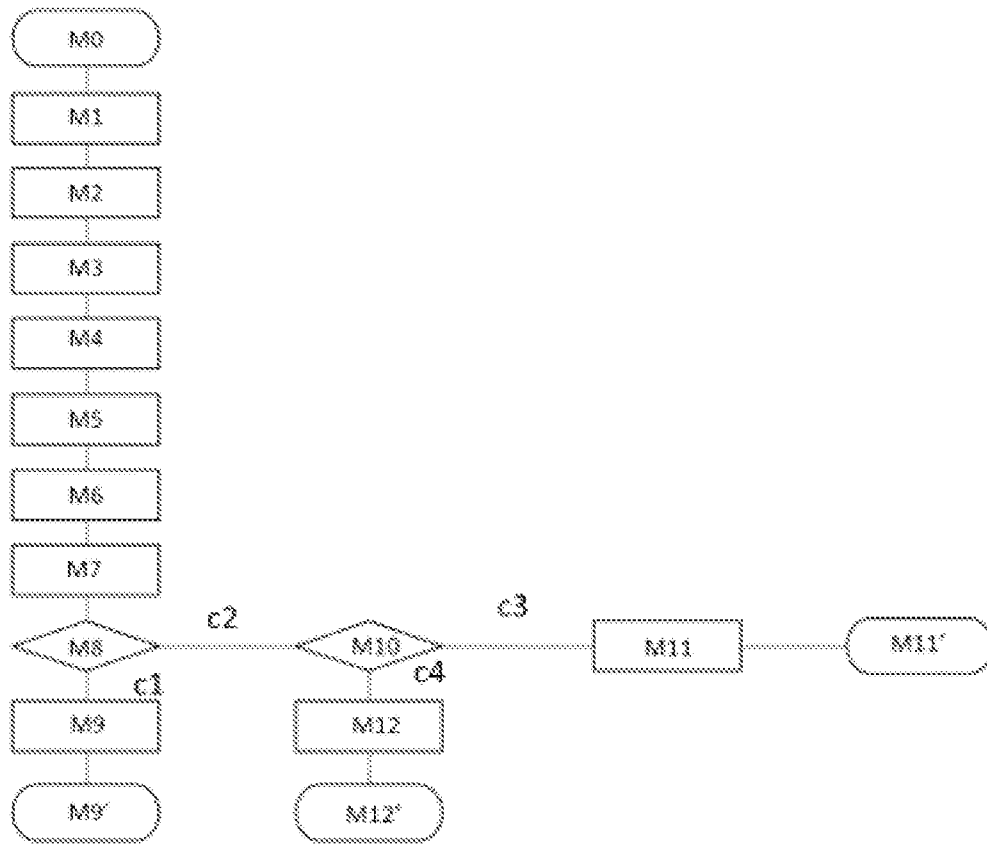


Fig.4

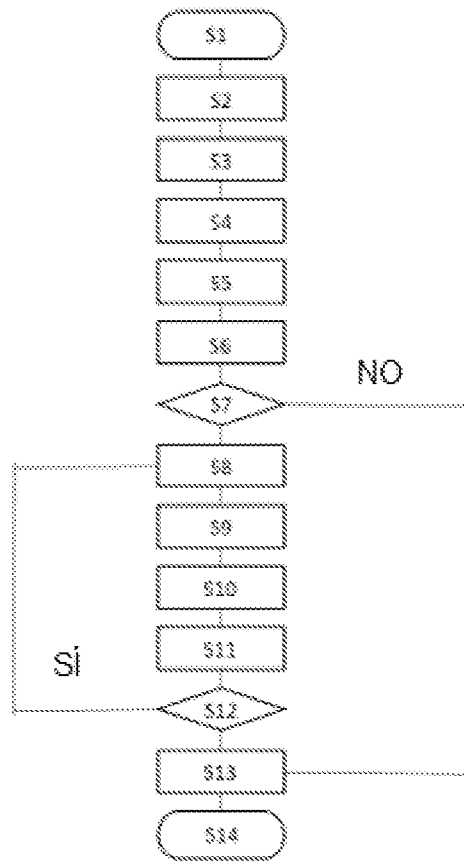


Fig.5

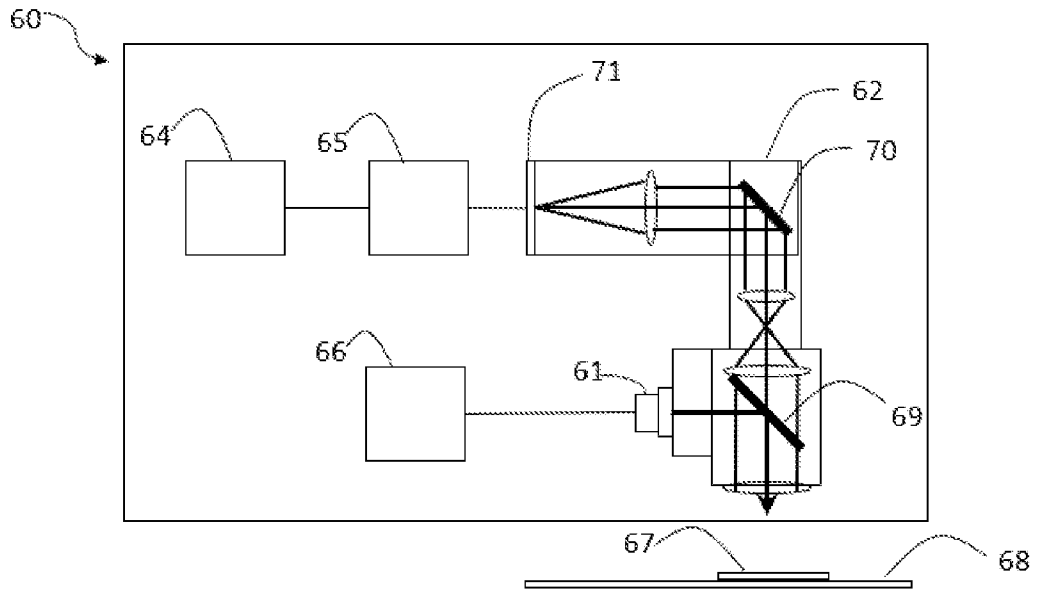


Fig.6