



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN HETERODINA



MAESTRÍA EN CIENCIAS (ÓPTICA)

Asesor: Dr. Abundio Dávila Álvarez

Estudiante: Lic. en Física Bruno Saucedo Orozco

*Diciembre de 2018
León, Guanajuato, México*



**CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.**

Fundamentos de la Espectroscopía Raman Heterodina

Bruno Saucedo Orozco

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Maestro en Ciencias (Óptica)

Asesor:

Dr. Abundio Dávila Álvarez

Área de Investigación:

Departamento de Metrología Óptica

Grupo de Investigación:

Metrología Óptica

Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.

León, Guanajuato, México

2018

La cantidad se transforma en calidad y los cambios se interconectan y provocan los unos con los otros. Las matemáticas no han logrado justificar estas operaciones que se basan en la transición, porque la transición no es de naturaleza matemática o formal, sino dialéctica.

Georg Wilhelm Friedrich Hegel

Dedico este trabajo

A MI HERMOSA FAMILIA

La preocupación por el hombre y su destino siempre debe ser el interés primordial de todo esfuerzo técnico. Nunca olvides esto entre tus diagramas y ecuaciones.

Albert Einstein

Agradecimientos

A mi familia; seres queridos que suponen benefactores de importancia inimaginable en mis circunstancias de humano. No podría sentirme más ameno con la confianza puesta sobre mi persona, especialmente cuando he contado con su mejor apoyo desde que siquiera tengo memoria.

Este nuevo logro es gran parte gracias a ustedes; he logrado concluir con éxito un proyecto que en un principio podría parecer una tarea titánica e interminable.

Quisiera dedicar mi tesis a ustedes; personas de bien, seres que ofrecen amor, bienestar y los finos deleites de la vida.

De igual manera quisiera agradecer sinceramente a mi asesor de tesis Dr. Abundio Dávila Álvarez, por su persistencia, su paciencia y su motivación que han sido fundamentales para mi formación, inculcándome en mí un sentido de seriedad, responsabilidad y rigor académico, sin los cuales no podría tener una formación completa como estudiante.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, quienes sin esperar nada a cambio compartieron sus conocimientos, alegrías y tristezas y a todas aquellas personas que durante dos años estuvieron presentes apoyando y logrando para que esta etapa culminara. Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) un agradecimiento cordial por su apoyo y patrocinio para la realización de este proyecto de tesis titulado: “Fundamentos de la Espectroscopía Heterodina”.

Lista de Figuras

- 2-1.** *Ilustración del funcionamiento de la espectroscopía Raman por transformada de Fourier. La forma de la onda en el experimento FTR se ilustra esquemáticamente en la Fig. 2-1a. La Fig. 2-1b muestra su transformada de Fourier, la cual produce un pico a una frecuencia ω_0 . En la Fig. 2-1c se representa la suma de dos ondas de diferente frecuencia. El resultado de la transformada de Fourier en Fig. 2-1d un espectro con dos picos: uno en ω_0 y el otro en $15 \omega_0$, donde la frecuencia más baja es la misma que la de la Fig. 2-1b y la otra es quince veces más grande.* 25
- 2-2.** *Un espectrómetro dispersivo que usa prismas se basa en la ley de Snell para dispersar la luz entrante en sus componentes de longitud de onda separados.* 26
- 2-3.** *Una rejilla de difracción dispersa el haz de luz entrante en su correspondiente de longitud de onda separada. Aquí, $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$ * 27
- 3-1.** *Diagrama esquemático óptico de Mach – Zehnder: M1 y M2 son espejos reflectantes, BS1 y BS2 son divisores de haz no polarizados, S puede ser una rendija o un orificio, CL es una lente colimadora colocada a su distancia focal desde S, y dos prismas compuestos. Los prismas etiquetados como 1 y 2 se introducen en cada ruta del interferómetro. El efecto de los prismas es producir una desviación constante de las frecuencias de luz, que están representadas por las flechas para dos frecuencias de luz diferentes. La interferencia de las diferentes frecuencias de luz se puede ver como formando en los planos virtuales VP.* 32

3-2. <i>La desviación de la luz por un conjunto de prismas compuestos acromáticos, la luz blanca w que llega al prisma normal a la superficie de salida se desvía en la última superficie en el mismo ángulo θ independientemente de su longitud de onda.</i>	32
3-3. <i>Simulación por computadora de una región de interés de 120×120 píxeles del patrón de interferencia obtenido en el detector de la cámara utilizando un aumento unitario para la primera línea de hidrógeno con $\lambda = 486,1$ nm y para la segunda línea de hidrógeno con $\lambda = 656,3$ nm.</i>	39
3-4. <i>Simulación por ordenador de los espectros para las dos principales líneas de hidrógeno.</i>	40
3-5. <i>La configuración óptica en la etapa de alineación: un pentaprisma reemplaza al espejo M1, y se utiliza una luz láser de 532 nm para ajustar la ampliación y la alineación del haz de entrada. En su etapa final, el pentaprismo es reemplazado por el espejo M1, y la luz láser por dos luces láser colineales de los láseres de HeNe y Nd: YAG. Las etiquetas corresponden a las que se muestran en la Figura 3-1, excepto por el espejo plegable FM utilizado para colocar todos los componentes en la misma mesa.</i>	41
3-6. <i>Distribución espectral experimental detectada para dos fuentes de luz: He-Ne en línea continua y Nd: YAG en línea discontinua. Ambas luces se resolvieron con una resolución de $\approx 7,5$ nm y $\approx 7,1$ nm respectivamente en FWHM.</i>	43
4-1. <i>Diseño de SHS. b) es casi idéntico al del MI a). La principal diferencia es que los espejos en el MI se reemplazan por rejillas de difracción inclinadas por el ángulo Littrow en el SHS.</i>	46
4-2. <i>Simulación por computadora de una región de interés de 120×120 píxeles del patrón de interferencia obtenido en el detector de la cámara para la primera línea espectral de $\lambda = 589,0$ nm.</i>	50
4-3. <i>Simulación por computadora de una región de interés de 120×120 píxeles del patrón de interferencia obtenido en el detector de la cámara para la primera línea espectral de $\lambda = 589,6$ nm.</i>	51
4-4. <i>Simulación por ordenador del espectro para la primera línea de $\lambda = 589,0$ nm y para la segunda línea de $\lambda = 589,6$ nm.</i>	51

4-5. <i>Espectros Raman de una muestra de condensado de Nybro.</i>	60
4-6. <i>Espectros NIR-FT-Raman del condensado de Nybro, (curva roja) y aceites del compresor (curva azul y curva negra).</i>	61
4-7. <i>Los espectros Raman ($820-540\text{ cm}^{-1}$ de las mezclas de MTBE). Agua (0,33, 0,50, 1,0 y 4,0 vol. % MTBE).</i>	62

Lista de Tablas

3-1. Precisión de fabricación de prismas compuestos: diámetro $51 \pm 0,05$ mm, probado en $\lambda = 632,8$ nm.	41
--	----

Índice General

Agradecimientos	4
Lista de Figuras	9
Lista de Tablas	9
Resumen	13
Abstract	15
Justificación	17
1. Introducción	19
2. Comparación de técnicas espectroscópicas	23
2.1. Principio de la espectroscopía FT-Raman	24
3. Interferometría estacionaria de dos haces	29
3.1. Configuración óptica para espectroscopia de dos haces usando prismas compuestos	30
3.2. Interferencia usando prismas compuestos en un interferómetro Mach-Zehnder	33
3.3. Simulación por ordenador de la configuración óptica.	38
3.4. Resultados Experimentales	40
4. Espectroscopía espacial heterodina	45
4.1. Simulación de un Espectrómetro Heterodino Espacial utilizando una Lam- para de Sodio	49
4.2. Aplicaciones de la Espectroscopía Raman Heterodina	52

Discusión y Conclusiones	63
Bibliografía	67

Resumen

A diferencia de la Espectroscopía tradicional, en la Espectroscopía Heterodina Espacial (SHS, por su iniciales en inglés de “Spatial Heterodyne Spectrometer”) las frecuencias espaciales de las franjas no son inversamente proporcionales a la longitud de onda (proporcional al número de onda), sino proporcional al número de onda menos una constante, esto es lo que proporciona el término heterodino. En principio, es similar a las técnicas de ondas de radio que utilizan osciladores locales y mezcladores no lineales, elementos clave de la versión óptica en un SHS. La técnica de Interferometría estacionaria de dos haces, describe una configuración óptica para la espectroscopía espacial sin utilizar elementos difractivos, en la cual se muestra el uso de prismas compuestos para obtener la frecuencia espacial en un interferómetro tipo Mach-Zehnder. Se ha desarrollado una teoría que muestra el uso potencial de este enfoque de dos haces con el fin de evitar los fenómenos de difracción y dispersión no lineal de los espectrómetros heterodinios espaciales tradicionales basados en la difracción de las rejillas. Esta misma teoría, se puede utilizar para obtener la sensibilidad de nuevos diseños de interferómetros heterodinios que mejoren las capacidades de detección para una aplicación particular en el campo de la espectroscopía Raman.

Abstract

Unlike traditional spectroscopy, in Spatial Heterodyne Spectroscopy (SHS), the spatial frequencies of the fringes are not inversely proportional to the wavelength (proportional to the wave number), but proportional to the wave number minus a constant, this is what the term heterodyne provides. In principle, it is similar to the techniques of radio waves that use local oscillators and non-linear mixers, key elements of the optical version in an SHS. The technique of stationary Interferometry of two beams, describes an optical configuration for spatial spectroscopy without using diffractive elements, which shows the use of compound prisms to obtain the spatial frequency in a Mach-Zehnder type interferometer. A theory has been developed that shows the potential use of this two-beam approach in order to avoid the phenomena of diffraction and non-linear dispersion of traditional spatial heterodyne spectrometers based on the diffraction of the gratings. This same theory can be used to obtain the sensitivity of new designs of heterodyne interferometers that improve the detection capabilities for a particular application in the field of Raman spectroscopy.

Justificación

Tomando en cuenta la importancia que tiene la medición de cantidades físicas para el desarrollo de nuevos conocimientos y aplicaciones, en este trabajo se hace un primer diagnóstico y comparación entre técnicas espectroscópicas haciendo énfasis en la técnica de interferometría de dos haces y la espectroscopia espacial heterodina. En consecuencia, la instrumentación necesaria para restringir, diagnosticar y controlar las variables de interés en dicha comparación es compleja. Por ello, en esta tesis se propone hacer un primer estudio sobre los Fundamentos de la Espectroscopía Raman Heterodina. Dado que esta caracterización no se ha trabajado en ningún espacio de investigación, el trabajo incluye un estudio de los principios básicos de la espectroscopia heterodina tradicional y del interferómetro de dos haces, así como el montaje del sistema óptico. De este modo se puede tener una primera herramienta que es el estudio de técnicas espectroscópicas para seguir llevando a cabo experimentos que sean de alto impacto para el desarrollo de la investigación.

Capítulo 1

Introducción

La esencia de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz entrante se puede, en principio, obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio. En algunos casos, la interpretación de tales cambios puede generar un modelo del sistema, como ocurrió en el experimento de Rutherford (aunque, en ese caso, el haz entrante era de partículas). Por otra parte, si ya se cuenta con un modelo general del sistema, el estudio de las modificaciones en el haz entrante permite obtener información cuantitativa asociada con los procesos internos del sistema, así como detalles no contemplados en el modelo general.

Los espectrómetros de transformada de Fourier (FTS por sus iniciales en inglés de “Fourier Transform Spectrometer”) se han utilizado durante mucho tiempo para medir el tamaño de un espectro [1]. La principal ventaja del FTS frente a los espectrómetros dispersivos típicos, que utilizan rejillas de difracción o prismas para separar los números de onda entrantes, es que no requiere el uso de una rendija de entrada. Más bien, usa una abertura circular amplia. El término, rendimiento óptico conocido también como “étendue” por su definición en Francés, se usa para describir la cantidad de espacio a través del cual la luz puede ingresar a un sistema óptico. La gran apertura del FTS, en comparación con la rendija de entrada delgada del espectrómetro dispersivo, proporciona un rendimiento óptico mucho más alto, permitiendo la entrada de mucha más energía radiante y, por lo tanto, aumentando la relación señal/ruido. El Espectrómetro Espacial

Heterodino (SHS, por su iniciales en inglés de “Spatial Heterodyne Spectrometer”) también es conocido por tener un alto rendimiento y, por lo tanto, a menudo se utiliza para estudiar líneas de emisión [2]. Un SHS es muy similar a un Interferómetro de Michelson (MI por su iniciales en Inglés “Michelson Interferometer”). Un MI usa un divisor de haz para dividir la luz entrante en dos brazos de interferómetro, cada uno conteniendo un espejo para reflejar la luz. Después de que los frentes de onda separados se recombinan en el detector, tenemos interferencia como una función de la diferencia en la ruta óptica. Un brazo reflejado se mueve en incrementos para medir la interferencia en cada diferencia de longitud de camino óptico (OPD, por sus iniciales en ingles “Optical Path”) dentro del rango del sistema. Un SHS también usa un divisor de haz, pero ambos brazos del interferómetro están separados y contienen rejillas de difracción en lugar de espejos, con inclinaciones dependientes del número de onda. El SHS recoge mediciones de interferencia en cada OPD simultáneamente y sin ninguna partes móviles, por lo que es más compacto y robusto [3]. La mayoría de los diseños actuales de SHS operan en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético y tienen aplicaciones astronómicas y atmosféricas [4].

Ambos interferómetros SHS y MI generan dos haces de luz que interfieren, y en base a esta interferencia se calcula el espectro de la luz, sin embargo como se mostrará en este trabajo, la SHS es mucho mas sensible a los cambios en longitud de onda. Para su demostración, se construyó un interferómetro de dos haces basado en un diseño Mach-Zehnder en el que en el que se introduce un par de prismas compuestos en la trayectoria del interferómetro para obtener patrones de interferencia, lo que evita los fenómenos de difracción y la dispersión no lineal que se encuentran en los espectrómetros que utilizan rejillas, esto permitió comparar la sensibilidad obtenida por el diseño propuesto, y la sensibilidad obtenida en un SHS. El estudio de las sensibilidades de estos dos tipos de interferómetros, por medio de simulaciones computacionales permite ajustar los componentes y los rangos de medición en los que estos operan, siendo esenciales para el diseño y aplicación de estos interferómetros.

Interferometría es un término amplio utilizado para describir cualquier técnica en la que las ondas electromagnéticas se someten a interferencias para extraer información sobre una fuente de energía radiante. La herramienta utilizada para causar la interferencia de luz es el interferómetro.

Existe una gran familia de interferómetros. De interés en esta investigación es el subconjunto de interferómetros llamados espectrómetros de transformada de Fourier (FTS por sus siglas en Inglés Fourier Transform Spectroscopy). Como se explica en las siguientes secciones, un FTS mide una fila horizontal del patrón de interferencia que crea desde el haz de luz de entrada. Esta medida es la parte real de la Transformada de Fourier (FT, por sus iniciales en Inglés “Fourier Transform”) del espectro fuente. Tanto el espectrómetro dispersivo como el FTS se pueden usar para medir el espectro de una fuente. El FTS tiene las siguientes ventajas sobre el espectrómetro dispersivo: ventaja de Fellgett [5]: el FTS obtiene una medición múltiple en lugar de una directa medición de espectros, lo que resulta en un aumento de la relación señal/ruido (SNR). Ventaja de Jacquinot [6]: El FTS tiene un rendimiento óptico notablemente alto debido a sus aberturas circulares (a diferencia de las ranuras lineales utilizadas en los sistemas de redes de difracción normales), lo que también aumenta la SNR.

La señal de salida de un interferómetro, llamada interferograma, es una sola fila del patrón de interferencia producido por los frentes de onda recombinantes en el detector. El interferograma es una medida de la intensidad como una función de OPD, que consiste en información de todas las frecuencias contribuyentes en la señal de entrada [7]. Si consideramos la interferencia de dos frentes , x y x_0 , podemos calcular su intensidad combinada de la siguiente manera:

$$I = I_0 + I_1 + 2\sqrt{I_0 I_1} \gamma \cos [(x - x_0) + (\Phi_0 - \Phi_1)], \quad (1-1)$$

donde I_1 y I_0 son las magnitudes de intensidad individuales, Φ_0 y Φ_1 son las fases de los frentes de onda correspondientes a x y x_0 , γ es el grado complejo de coherencia respectivamente. Si $x = x_0$ (como es cierto en el interferómetro ya que los dos haces interferentes son de la misma fuente) y $\Phi_1 = \Phi_2 = 0$, $I_1 = I_0$ entonces

$$I = 2I_1(1 + \gamma \cos[(x - x_0)]), \quad (1-2)$$

específicamente, el argumento del coseno es la diferencia de fase entre las dos ondas que se recombinan en el detector. Usando la relación $\Delta\Phi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda}$ se tiene

$$I(\Lambda) = \frac{1}{2}W(\sigma) [1 + \cos(2\pi\sigma \cdot \Lambda)], \quad (1-3)$$

donde σ es el número de onda:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}, \quad (1-4)$$

y $W(\sigma)$ es el resplandor espectral de la fuente en un número de onda particular. El término $\frac{1}{2}$ se debe al hecho de que solo la mitad de la energía se mide en el detector, ya que los haces de cada brazo deben viajar a través del divisor de haz una segunda vez, la mitad de la luz regresa a través de la entrada, mientras que la otra mitad viaja hacia el detector.

En el presente capítulo se dieron a conocer las definiciones y conceptos básicos usados en el análisis y la descripción de la espectroscopía óptica, haciendo una diferencia entre los espectrómetros de transformada de Fourier y el Espectrómetro Espacial Heterodino que es muy similar al Interferómetro de Michelson reemplazando el divisor de haz por una rejilla de difracción.

En el capítulo siguiente se aborda precisamente las bases teóricas de una técnica óptica no invasiva; Espectroscopía Heterodina Espacial que tiene como principio de la espectroscopía Raman por Transformada de Fourier.

Capítulo 2

Comparación de técnicas espectroscópicas

Actualmente existe una gran variedad de técnicas espectroscópicas muy utilizadas cotidianamente en el quehacer científico. Un ejemplo de ellas es la espectroscopía Raman por transformada de Fourier, la cual tiene la ventaja de que las muestras no requieren de una preparación tediosa y elaborada como en el caso de la espectroscopía IR. A continuación se presenta una descripción de esta técnica, así como del tipo de espectrómetro necesario para realizarla. En 1928, cuando C. V. Raman descubrió el efecto que ahora lleva su nombre, se creyó que esta técnica podría ser ampliamente aplicada al campo analítico. Esto no fue así, debido a las limitaciones tecnológicas de aquella época. En particular, no se contaba con fuentes luminosas de intensidad adecuada y, además, la fluorescencia producida en la mayoría de los materiales estudiados “ocultaba” la señal Raman. Con el advenimiento de los láseres se resolvió el primer problema y aunque Chantry y Gebbie sugirieron [8], en 1964, la utilización de láseres en el infrarrojo para disminuir o eliminar la fluorescencia, no fue sino hasta 20 años después que esto fue técnicamente posible. En particular en la actualidad se puede obtener el efecto Raman utilizando un láser de Nd:YAG, que emite una línea de 1064 nm (9395 cm^{-1}) en conjunción con un espectrómetro por transformada de Fourier. Actualmente todos los espectrómetros FT-IR tienen la capacidad de ser acoplados con un accesorio Raman para obtener espectros de ese tipo [9].

La espectroscopía Raman convencional presenta los siguientes problemas: el primero

es la fluorescencia de la muestra, el segundo es la escasa precisión en la frecuencia y por lo tanto no se puede tener una sustracción espectral aceptable y, el tercero es que los experimentos de alta resolución son difíciles de realizar. En cambio la espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FTR, por sus siglas en inglés) en el infrarrojo tiene las siguientes ventajas: reducción o eliminación de la fluorescencia, alta resolución, detección a baja frecuencia, etc. Tomando en cuenta esto la espectroscopía (FTR) ha mostrado ser una mejora a la espectroscopía Raman convencional.

2.1. Principio de la espectroscopía FT-Raman

La espectroscopía Raman convencional mide directamente la intensidad de la radiación como una función de la frecuencia (o del número de onda). Por otro lado, los instrumentos FT miden la intensidad de la luz de muchas longitudes de onda simultáneamente [10]. Este espectro se convierte en uno convencional por medio de una transformada de Fourier. En la Fig. 2-1 se muestra la ilustración de la espectroscopía Raman por transformada de Fourier; este efecto, muestra la característica esencial de la técnica FT, esta es que se detectan todas las longitudes de onda al mismo tiempo. Esto proporciona una mejora en la resolución, en el tiempo de adquisición del espectro y en la razón señal/ruido (SNR) sobre la espectroscopía Raman convencional.

Tanto los instrumentos Raman por transformada de Fourier (FT-R) como los instrumentos infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) miden luz absorbida o emitida por una muestra; esta medida provee información valiosa acerca de la composición química del material estudiado. Los componentes principales de un sistema por transformada de Fourier son: la fuente de iluminación de la muestra, un colector de la luz dispersada (espejo), el interferómetro y un sistema de detección consistente en un detector, un amplificador y un dispositivo de salida.

La información espectral se ha utilizado para determinar la composición del material durante muchos años. Algunas de las herramientas más simples para estudiar los espectros de los objetos son los espectrómetros dispersivos. Un espectrómetro dispersivo mide el espectro de una fuente separando la radiación entrante en sus diferentes componentes espectrales, usando un prisma (ver Fig. 2-2) o una rejilla de difracción (ver Fig. 2-3) para

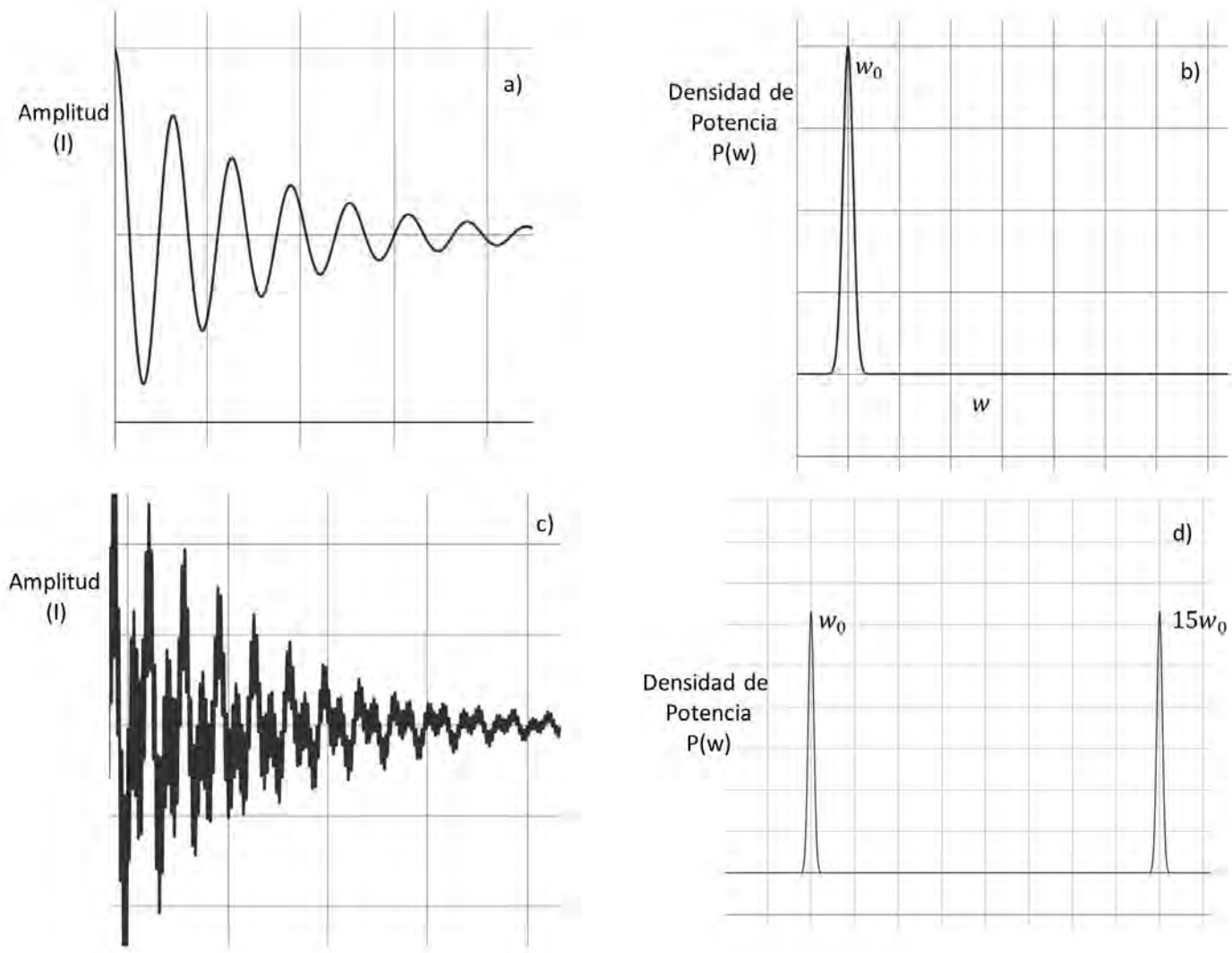


Figura 2-1. Ilustración del funcionamiento de la espectroscopía Raman por transformada de Fourier. La forma de la onda en el experimento FTR se ilustra esquemáticamente en la Fig. 2-1a. La Fig. 2-1b muestra su transformada de Fourier, la cual produce un pico a una frecuencia w_0 . En la Fig. 2-1c. se representa la suma de dos ondas de diferente frecuencia. El resultado de la transformada de Fourier en Fig. 2-1d un espectro con dos picos: uno en w_0 y el otro en $15w_0$, donde la frecuencia más baja es la misma que la de la Fig. 2-1b y la otra es quince veces más grande.

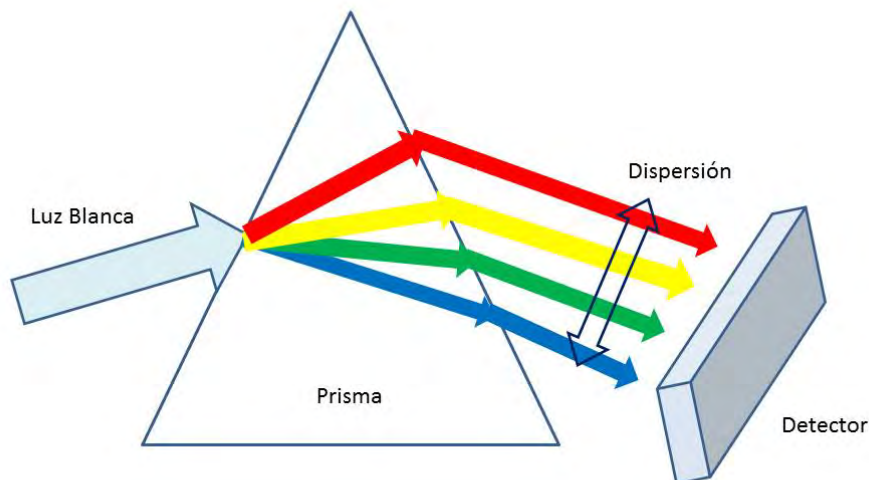


Figura 2-2. Un espectrómetro dispersivo que usa prismas se basa en la ley de Snell para dispersar la luz entrante en sus componentes de longitud de onda separados.

doblar la luz en función de la longitud de onda.

El sensor está hecho de un elemento detector que se mueve para ver los componentes espectrales individualmente o una matriz de elementos detectores para ver todos los componentes a la vez [11]. Un prisma se basa en el índice de refracción dependiente de la longitud de onda de un material y la ley de Snell:

$$n_1(\lambda) \sin(\theta_1) = n_2(\lambda) \sin(\theta_2), \quad (2-1)$$

donde $n_1(\lambda)$ y $n_2(\lambda)$ son los índices de refracción del primer y segundo material, la luz pasa a través del material respectivamente, λ es la longitud de onda de la luz, θ_1 y θ_2 son el incidente y ángulos refractados de la luz, respectivamente, con respecto a la normal de la superficie del segundo material. Una rejilla de difracción deriva del espectro por:

$$\frac{1}{\lambda} [\sin(\theta_1) + \sin(\theta_2)] = m/d, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2-2)$$

donde θ_1 y θ_2 son los ángulos incidente y refractado de la luz, respectivamente, m es el orden de la onda plana difractada, y d es la distancia entre las ranuras de la rejilla. La

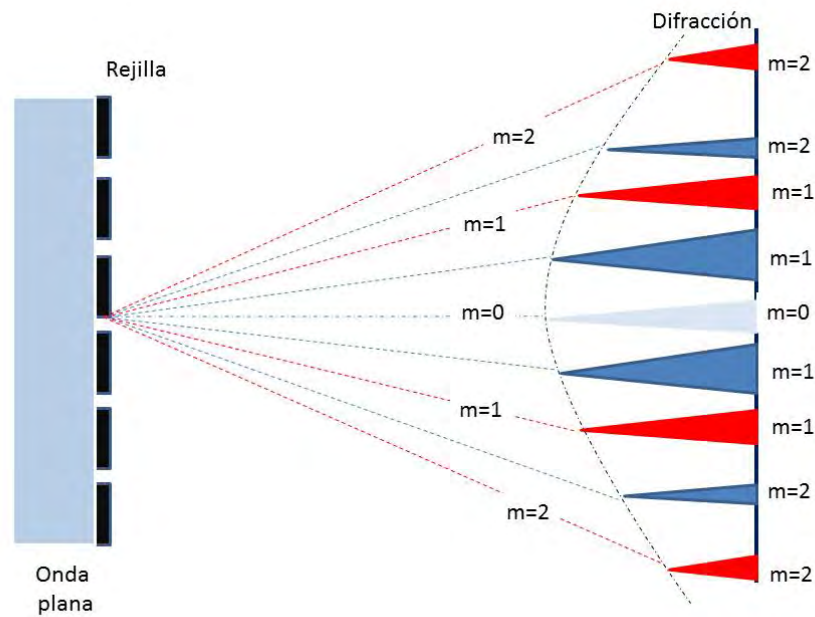


Figura 2-3. Una rejilla de difracción dispersa el haz de luz entrante en su correspondiente de longitud de onda separada. Aquí, $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$

interferencia constructiva para una longitud de onda dada ocurre a valores enteros de m . El valor de θ_2 depende de la longitud de onda, de modo que la red de difracción se separa el haz de entrada en sus contribuciones de intensidad en función de la longitud de onda, como se muestra en Fig. 2-3. Tanto el prisma como los espectrómetros dispersivos basados en rejillas de difracción requieren ranuras de entrada delgadas que sean lo suficientemente anchas para permitir el paso de la longitud de onda observada, pero lo suficientemente estrecho para mantener una resolución espectral razonable.

En el presente capítulo se mostraron los conceptos teóricos fundamentales de la Espectroscopía que son la base para diseñar y construir un arreglo experimental con el cual llevar a cabo un análisis correcto de medición. Dicho arreglo experimental será tratado en el próximo capítulo, así como el desarrollo de la metodología que ayudará a entender los fenómenos presentados durante el desarrollo del arreglo experimental.

Capítulo 3

Interferometría estacionaria de dos haces

Los interferómetros estacionarios de dos haces pueden producir patrones de franjas similares a los obtenidos con los interferómetros heterodinos espaciales [12]. Este tipo de interferómetros se están volviendo populares para aplicaciones Raman, y generalmente se construyen utilizando componentes ópticos como rejillas en un interferómetro de tipo Michelson. Además, los prismas de ampliación de campo generalmente se introducen en estos interferómetros para satisfacer una condición de desviación mínima en el diseño acromático [13, 14]. Sin embargo, si las rejillas se retiran del interferómetro heterodino de Michelson, se convierte en un interferómetro estacionario de dos haces, que tiene un número heterodino de onda igual a cero. En ambos tipos de interferómetro, el control estricto en la frecuencia y la dirección de la franja es difícil de lograr mediante la inclinación mecánica de los espejos del interferómetro. Sin embargo, los prismas compuestos se pueden usar para proporcionar una inclinación de frente de onda fija que controla la frecuencia de franja, y el paralelismo de la misma franja sobre el detector se puede controlar con una sola rotación del prisma compuesto. Por lo tanto, el control introducido por la rotación del prisma se puede lograr utilizando una configuración de interferómetro Mach-Zehnder, en la cual los haces de salida son básicamente equivalentes a los obtenidos a partir de un interferómetro de espejo inclinado, de dos haces y estacionario.

Sin embargo, se ha demostrado que con una selección adecuada de lentes, los prismas compuestos pueden proporcionar una dispersión comparable a la de muchas rejillas [15],

y pueden diseñarse de manera tal que se pueda obtener una compensación de dispersión lineal a partir las de rejillas [16]. Los prismas compuestos han sido utilizado para estudios de Raman debido a su capacidad para difundir el espectro de luz [17]. La espectroscopia de transformada de Fourier utiliza las propiedades de coherencia de la luz para obtener los espectros [18], pero requiere el movimiento de elementos ópticos. Sin embargo, solo recientemente, se ha propuesto la interferometría heterodina como una técnica compacta sin partes móviles, con aplicaciones en el ultravioleta (UV) y UV profundos, donde se ha demostrado que los fenómenos de fluorescencia pueden reducirse, lo que aumenta la sensibilidad para la detección de Raman UV con las resoluciones reportadas de $4,1\text{cm}^{-1}$ [19]. En este capítulo, exploramos el uso de prismas compuestos para el control de la frecuencia de franjas, el paralelismo y la desviación angular de los frentes de onda en un interferómetro estacionario de dos haces, y los factores de limitación que evitan alcanzar resoluciones e incertidumbres similares logradas con los diseños Raman actuales basados en rejillas. Mostramos que se pueden obtener resoluciones ópticas estándar para aplicaciones de fluorescencia [20], y que se pueden obtener potencialmente resoluciones equivalentes a las obtenidas en interferómetros Raman heterodinios con rejillas utilizando elementos ópticos de gran apertura y baja amplificación. Los experimentos muestran que se necesita un control preciso en la desviación del ángulo y la amplificación para reducir las incertidumbres de la medición final en la medición de la longitud de onda.

3.1. Configuración óptica para espectroscopia de dos haces usando prismas compuestos

En la Fig. 3-1 se presenta una configuración óptica Mach-Zehnder para espectroscopia de dos haces con prismas compuestos. Se introduce un par de prismas compuestos etiquetados como 1 y 2 en cada trayecto del interferómetro Mach-Zehnder. Todas las frecuencias de luz se desvían en el mismo ángulo θ , como se muestra en el diagrama esquemático.

Los haces desviados están inclinados en un ángulo $\pm\theta$ por los prismas compuestos, y se desvían en el mismo ángulo para todas las frecuencias de luz. Después de los prismas compuestos, que se colocan individualmente de modo que la luz desviada de cada prisma compuesto se desvía en direcciones opuestas, cualquier frecuencia de luz interfiere consigo

misma después del divisor de haz BS2. Como consecuencia de tener el mismo ángulo de desviación para todas las frecuencias de luz, la fase de la interferencia dependerá linealmente del número de onda. Por lo tanto, el número de onda de una luz azul será mayor que el número de onda de una luz roja, y sus respectivos patrones de interferencia tendrán una mayor densidad de franjas para la frecuencia de luz azul, y una menor densidad de franjas para la frecuencia de luz roja. El típico interferómetro Mach-Zehnder utiliza dos espejos reflectantes $M1$ y $M2$, y dos divisores de haz no polarizadores BS1 y BS2. Para propósitos de análisis espectral de luz, la luz entrante anterior a BS1, representada en la Figura 1, se recolecta a través de una rendija S que se ilumina con una fuente espectral conocida y después de una lente de colimación CL que se coloca a su distancia focal, alimenta la luz hacia el interferómetro. Finalmente, para producir la interferencia de dos haces, se introducen dos prismas compuestos etiquetados como 1 y 2 en cada trayectoria del interferómetro. Se utiliza un sistema de lentes de salida de imágenes (EL) después de BS2 para obtener la imagen de los patrones de interferencia virtual de los planos VP, que surgen en el centro de ambos prismas compuestos, finalmente proyectada sobre el detector de la cámara C . Para simplificar, el EL se muestra en la Figura 3-1 como un sistema de lente única, con distancias $2f$ desde los planos virtuales a la lente y desde la lente al detector de la cámara.

Sin embargo, puede ser reemplazado por un sistema óptico de lentes con amplificación M , con distancias focales apropiadas para visualizar el patrón de interferencia virtual. Cada conjunto de prismas compuestos se construye utilizando dos prismas de vidrio con ángulos $A1$ y $A2$ que se eligen con los números de Abbe correspondientes y diferentes $V1$ y $V2$ [21], como se muestra en el diagrama esquemático de un conjunto de prismas acromáticos compuestos que se muestra en la Fig. 3-2 para dos frecuencias de luz.

Cada prisma de vidrio del prisma compuesto se diseña seleccionando su ángulo interno, índice de refracción y número de Abbe de tal manera que cuando se combinan en el prisma compuesto producen un ángulo de desviación deseado. Para un prisma compuesto acromático, la desviación total θ de dos prismas con índices de refracción n_1 y n_2 es

$$\theta = A_1(n_1 - 1) + A_2(n_2 - 1), \quad (3-1)$$

y la dispersión cero está dada por las ecuaciones del prisma delgado como

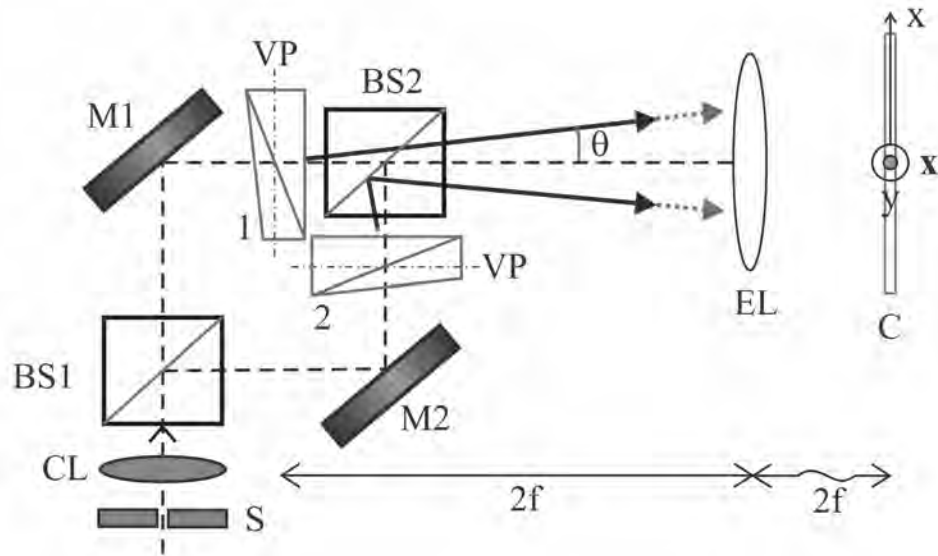


Figura 3-1. Diagrama esquemático óptico de Mach - Zehnder: $M1$ y $M2$ son espejos reflectantes, $BS1$ y $BS2$ son divisores de haz no polarizados, S puede ser una rendija o un orificio, CL es una lente colimadora colocada a su distancia focal desde S , y dos prismas compuestos. Los prismas etiquetados como 1 y 2 se introducen en cada ruta del interferómetro. El efecto de los prismas es producir una desviación constante de las frecuencias de luz, que están representadas por las flechas para dos frecuencias de luz diferentes. La interferencia de las diferentes frecuencias de luz se puede ver como formando en los planos virtuales VP .

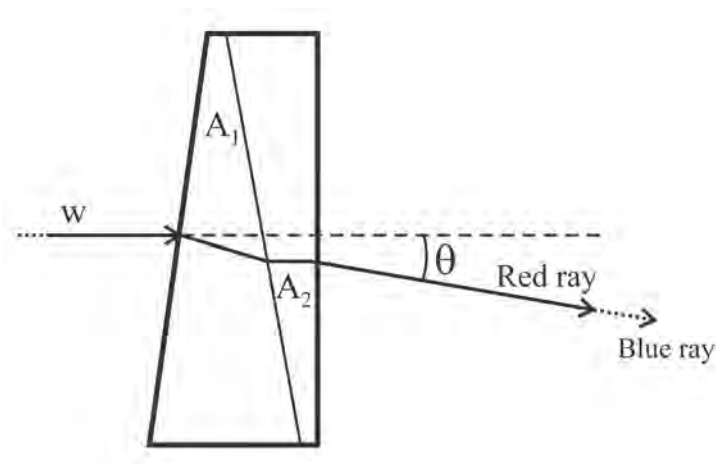


Figura 3-2. La desviación de la luz por un conjunto de prismas compuestos acromáticos, la luz blanca w que llega al prisma normal a la superficie de salida se desvía en la última superficie en el mismo ángulo θ independientemente de su longitud de onda.

$$0 = \frac{A_1(n_1 - 1)}{V_1} + \frac{A_2(n_2 - 1)}{V_2}. \quad (3-2)$$

Ahora, resolviendo las ecuaciones simultáneas (3-1) y (3-2), los ángulos A_1 y A_2 se calculan para un valor y deseado θ . Este ángulo para el prisma compuesto acromático se muestra esquemáticamente en la Fig. 3-2.

Por lo tanto, con la configuración óptica propuesta de la Fig. 3-1, los patrones de franjas de diferentes frecuencias se pueden obtener sin ambigüedades a lo largo del eje x , dependiendo de la frecuencia proporcional lineal en número de onda y la desviación introducida por los prismas compuestos. En la práctica, la linealidad de los espectros requiere diseños ópticos especiales basados en el trazado de rayos, en este apartado asumimos que la linealidad se obtiene a partir de las ecuaciones (3-1) y (3-2), pero como se mostrará en la sección experimental para una mayor precisión, se requiere del trazo exacto del rayo. Una generalización del ángulo θ para una mayor precisión requeriría que se exprese en función de la geometría y la dispersión del índice de refracción $\theta(A_1, A_2, n_1(\lambda), n_2(\lambda))$. Sin embargo, se asume constante en la siguiente derivación de la teoría. Suponiendo θ como una constante para un rango de longitudes de onda, se puede obtener un diseño acromático, como un muestreo lineal en número de onda de la señal de interferencia, similar a los diseños propuestos anteriormente para mejorar el muestreo en tomografía de coherencia óptica [22].

3.2. Interferencia usando prismas compuestos en un interferómetro Mach-Zehnder

La interferencia obtenida en el plano virtual correspondiente al centro de los prismas compuestos en el interferómetro Mach-Zehnder se produce mediante dos haces desviados de la misma longitud de onda, desviados por cada conjunto de prismas compuestos. Si se ignora la modulación de coherencia, para una sola longitud de onda y dirección a lo largo del eje x , la interferencia se puede escribir como:

$$I(x, \sigma) = \{I_0(x) + I_1(x) \cos[2\pi\sigma(x - x_0)2 \tan \theta + \Phi_0(x)]\gamma(x - x_0)\} W(x - x_0), \quad (3-3)$$

donde I_0 y I_1 son la polarización y la modulación de la señal de interferencia, Φ_0 es un cambio de fase inicial, W es una función de ventana en el plano virtual de los prismas compuestos dada por la proyección ampliada del detector de la cámara, γ es el grado complejo de coherencia, x_0 es la distancia central desde la cual los dos haces se desvían en ángulos opuestos, y cada patrón de interferencia depende del número de onda σ , el ángulo de dispersión θ por medio del término de fase dado por:

$$\Phi = \sigma(x - x_0)4\pi \tan \theta. \quad (3-4)$$

El camino óptico $(x - x_0)4 \tan \theta$ y es cero en el eje óptico, que coincide con el centro de un detector ubicado en x_0 correspondiente a la distancia espacial central del interferograma virtual. El interferograma virtual se muestrea a intervalos regulares δx de acuerdo con $x = x_0 + n\delta x$, donde n es un entero, que ahora define la pendiente de fase como

$$\Lambda_0 = 4\pi\sigma \tan \theta, \quad (3-5)$$

y después de la transformada de Fourier de la ecuación (3-3), y excepto por un factor de orden cero insignificante, obtenemos ecuaciones equivalentes a las obtenidas en la interferometría de barrido de longitud de onda [23]:

$$\tilde{I}(\Lambda) = \left[I_0\delta(\Lambda) + \frac{I_1}{2}\delta(\Lambda - \Lambda_0)e^{i\Phi_0} + \frac{I_1}{2}\delta(\Lambda + \Lambda_0)e^{i\Phi_0} \otimes \left[\tilde{W}(\Lambda, w, \gamma)e^{-ix_0\Lambda} \right] \right], \quad (3-6)$$

excepto que ahora la variable Λ ahora está relacionada con la pendiente de fase, \tilde{W} depende del grado de coherencia, y las dimensiones espaciales del área de interferencia iluminada se muestrean mediante la proyección del detector de la cámara de longitud w en el plano virtual. La fase no debe cambiar por más de π entre muestras sucesivas x . Esto conduce a un valor máximo de pendiente de fase en el plano virtual de $\Lambda_m = \Lambda_0$ limitado a

$$\Lambda_m = \frac{\pi}{\delta x}, \quad (3-7)$$

y un cambio de resolución en la transformada de Fourier dada por[24]

$$\delta\Lambda = \eta \frac{2\pi}{N_x \delta x}, \quad (3-8)$$

donde la constante η toma el valor 2.0 para una ventana rectangular, y 4.0 para una ventana Hanning, o η es 1.207 para una ventana rectangular y 2.0 para una ventana Hanning con ancho máximo medio completo (FWHM), y se asume la longitud de coherencia infinito. En esta ecuación se puede ver que la resolución de la pendiente de la fase se puede aumentar si se elige un gran número de píxeles N_x con un δx grande. El contraste marginal disminuye rápidamente al aumentar la diferencia de la trayectoria óptica cuando la luz tiene una longitud de baja coherencia, pero el poder de resolución del instrumento está controlado fundamentalmente por la máxima diferencia de la trayectoria óptica. Las limitaciones de rendimiento de este tipo de espectrómetro de dos haces, que se han discutido anteriormente [24, 25], también son aplicables a la configuración óptica propuesta Mach-Zehnder.

Por otro lado, el plano de interferencia virtual es una imagen del sistema de lentes anterior al detector de la cámara utilizando un factor de amplificación $M = \frac{w}{N_x \delta x}$, donde el ancho del sensor de la cámara es w . Como consecuencia, una resolución amplificada también es producida y dada por

$$\delta\Lambda_m = \eta \frac{2\pi M}{w}. \quad (3-9)$$

Suponiendo que la interferencia virtual se amplifica y detecta en la cámara, podemos encontrar el efecto de esta resolución amplificada en la dispersión espectral para una longitud de onda determinada λ_1 . Por lo tanto, derivamos la ecuación (3.4) con respecto a σ , y sabiendo que $\delta\sigma = \frac{\delta\lambda_i}{\lambda_i^2}$ podemos extraer la dispersión espectral alrededor de los picos de Fourier expresados por

$$\delta\lambda_i = \delta\Lambda_M \frac{\lambda_i^2}{4\pi \tan \theta}. \quad (3-10)$$

Si la longitud de la coherencia de la luz es lo suficientemente grande como para producir interferencia en toda la ventana rectangular W , y N_x las muestras se obtienen por escaneo, la transformada de Fourier daría $\frac{N_x}{2}$ frecuencias positivas en las que un máximo dado puede ubicarse a la frecuencia l no necesariamente es un valor entero. La frecuencia se

puede obtener por la derivada de la fase:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{\delta\Phi}{\delta x} = \frac{\Lambda_0}{2\pi}. \quad (3-11)$$

Ahora el análisis puede extenderse a más de una longitud de onda, si asumimos que para cada longitud de onda se forma un patrón similar al descrito por la ecuación (3-3), su interferencia simultánea cuando Q longitudes de onda λ_i , $i = 1, \dots, Q$ son considerados, nos llevan a

$$I(x) = \sum_{i=1}^Q \{I_0 + I_1 \cos [(x - x_0)\Lambda_i + \Phi_0] \times \gamma(x - x_0)W(x - x_0)\}, \quad (3-12)$$

donde ahora $\Lambda_i = 4\pi\sigma_i \tan \theta$ reemplaza la pendiente de fase única Λ_0 para cualquier longitud de onda arbitraria. Para esas longitudes de onda arbitrarias, se obtienen diferentes frecuencias de la ecuación (3-11) que son inversamente proporcionales a la longitud de onda:

$$\nu_i = \frac{2}{\lambda_i} \tan \theta. \quad (3-13)$$

Por lo tanto, las frecuencias de las franjas producidas por la configuración propuesta son inversamente proporcionales a la longitud de onda que se analiza, y para ángulos pequeños son proporcionales a θ . Si θ se asume constante, entonces las frecuencias son proporcionales al número de onda, produciendo un muestreo de frecuencia lineal en número de onda. Como la frecuencia l correspondiente a la longitud de onda analizada es $\nu_l = l/N_x \delta x$, ahora podemos calcular un pico máximo de la transformada de Fourier colocada a la frecuencia l en Λ_l dado por

$$\tilde{\Lambda}_l = 2\pi M \frac{l}{w}, \quad (3-14)$$

o la longitud de onda aproximada correspondiente se puede obtener mediante la ecuación (3-13) con $\nu_i = \nu_l$, y se expresa mediante

$$\tilde{\lambda}_l = \frac{2w}{lM} \tan \theta, \quad (3-15)$$

ya que esta aproximación depende de la ubicación del máximo de pico y el uso de técnicas de subpíxeles para la ubicación del máximo de pico se puede usar para aumentar la precisión [26, 28]. Esta última ecuación muestra que las frecuencias más altas están asociadas con longitudes de onda más bajas. Por lo tanto, si se utiliza una longitud de onda azul en la configuración óptica propuesta, se obtiene un patrón de alta frecuencia en el patrón de interferencia virtual. Sin embargo, si se usa una longitud de onda roja, se obtiene una frecuencia más baja del patrón de franjas. Sin embargo, la incertidumbre en la detección de picos correspondiente al valor l , la incertidumbre del ángulo θ y la incertidumbre de magnificación M producen una incertidumbre mixta que puede ser difícil de discernir. Por lo tanto, para mejorar la precisión de la longitud de onda, θ y M deben permanecer constantes. El aumento permanece constante si se usan lentes acromáticas para la lente EL , pero los prismas compuestos o las rejillas combinadas con prismas siempre se ven obstaculizados por la dispersión del índice de refracción que produce cambios significativos en θ . Si M y θ no se obtienen con suficiente precisión, se puede usar una calibración para hallar la longitud de onda real λ_l . Por ejemplo, conocer el límite real de los picos principales de las líneas espectrales se puede usar para construir una tabla de búsqueda para las frecuencias reales (Ecuación 3-13) de manera que se cumpla la ecuación (3-15). Esta calibración también se puede usar para corregir cualquier diferencia intermedia en el rango de las dos líneas de hidrógeno en las que se basa el diseño del prisma compuesto.

El rango de longitud de onda se puede estimar usando nuevamente la ecuación (3.13), pero introduciendo ahora las frecuencias máximas y mínimas detectadas por la cámara a lo largo de la dirección x : ν_{max} y ν_{min} , tal como, el rango estimado para las longitudes de onda detectadas es

$$\Delta\lambda = \frac{2w \tan \theta}{M} \left(1 - \frac{2}{N_x} \right), \quad (3-16)$$

donde los respectivos patrones de franjas con frecuencias ν_{max} y ν_{min} deben ajustarse al rango de frecuencias detectado por el sensor de la cámara y dentro de la longitud de coherencia de la luz bajo análisis. Con el diseño propuesto, y con la longitud de alta coherencia de la luz bajo análisis, el intervalo $\Delta\lambda$ supera fácilmente toda la gama de espectros visuales. Por lo tanto, con la selección adecuada de lentes y componentes ópticos, el diseño propuesto puede extenderse potencialmente al UV o al infrarrojo lejano.

3.3. Simulación por ordenador de la configuración óptica.

Se implementó en Matlab una simulación por computadora del interferómetro Mach-Zehnder que usa una amplificación unitaria en el que se supone que la luz es emitida por una rendija en la dirección y , con un sensor de cámara de $3/2'$, y dos prismas compuestos diseñados para desviar la luz $\theta = 0,0059 \text{ rad}$, cada uno compuesto por dos prismas: uno hecho con vidrio FK-5 con $A_1 = 11,64 \text{ rad}$, $n_1 = 1,48748$, $V_1 = 70,47$ y uno hecho de vidrio SBSL7 con $A_2 = 0,1354 \text{ rad}$, $n_2 = 1,51633$, $V_2 = 64,1$.

Las Figuras 3-3 y 3-4 muestran una región de 120×120 píxeles correspondiente a los patrones de interferencia que se obtienen mediante la simulación por computadora bajo una amplificación unitaria, utilizando las ecuaciones (3-3) y (3-4) cuando el ángulo de desviación constante es $\theta = 0,0059 \text{ rad}$, y para las líneas de hidrógeno $\lambda_1 = 486,1 \text{ nm}$ y $\lambda_2 = 656,3 \text{ nm}$.

Para obtener los espectros (Fig. 3-5), la transformada de Fourier correspondiente a la ecuación (3-6) se obtiene a partir de los valores de intensidad de un solo renglón de los patrones de interferencia mostrados en la Fig. 3-3 y en la Fig. 3-4, donde los valores de λ_1 y λ_2 se obtuvieron utilizando la ecuación (3-15). Las frecuencias pico a lo largo de la dirección horizontal para un detector de cámara con 1280 píxeles y un padding cero de 10000 píxeles se detectaron en las frecuencias $l = 3564$ y $l = 2640$ del orden cero, de acuerdo a la ecuación (3.15), y después de la corrección del padding cero corresponden a $\hat{\lambda}_1 = 485,6198 \text{ nm}$ con un error de 0.48nm con respecto $\lambda_1 = 486,1 \text{ nm}$, y para $\hat{\lambda}_2 = 655,5868 \text{ nm}$ correspondiente a $\lambda_2 = 656,3 \text{ nm}$ con un error de 0.7132 nm, valores de error que pueden mejorarse mediante la interpolación de subpíxeles de los valores alrededor de los máximos máximos.

Según nuestras simulaciones y experimentos con amplificación unitaria, la luz azul de la línea de hidrógeno produce la frecuencia más alta en el detector de la cámara, frecuencia que disminuye y cubre todo el rango espectral visual y más allá con un rango de intervalo $\Delta\lambda = 104 \mu\text{m}$. Por lo tanto, la detección del rango espectral está limitada por varios factores: la atenuación espectral de los divisores de haz, la respuesta espectral del detector de la cámara, la amplificación utilizada, seguida de la transmisión espectral

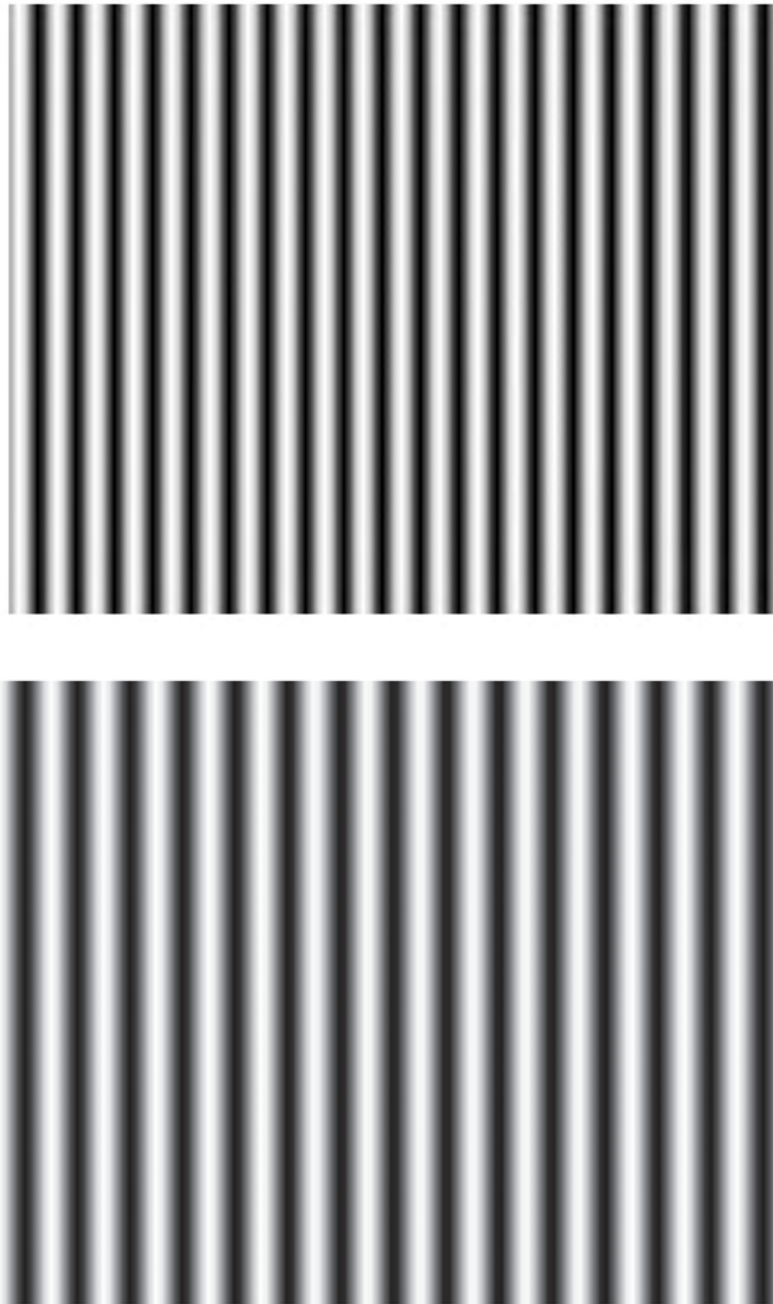


Figura 3-3. Simulación por computadora de una región de interés de 120×120 píxeles del patrón de interferencia obtenido en el detector de la cámara utilizando un aumento unitario para la primera línea de hidrógeno con $\lambda = 486,1 \text{ nm}$ y para la segunda línea de hidrógeno con $\lambda = 656,3 \text{ nm}$.

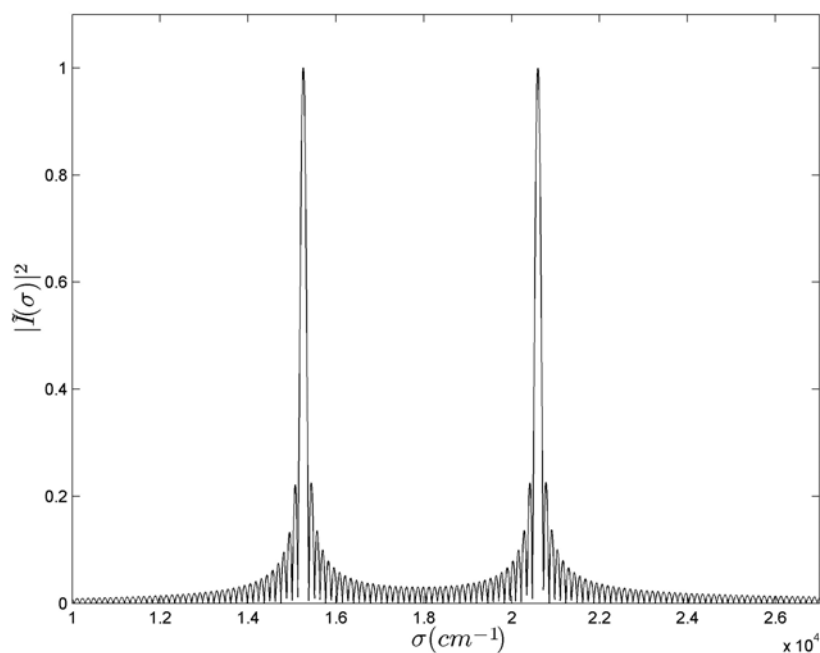


Figura 3-4. Simulación por ordenador de los espectros para las dos principales líneas de hidrógeno.

de los otros elementos ópticos utilizados en la configuración propuesta y, en particular, para el diseño de prismas compuestos que en nuestra configuración estaba restringido a las longitudes de onda visibles.

Debido a la amplificación unitaria, la apertura de la óptica y el tamaño del detector de la cámara utilizado en nuestra simulación, la resolución espectral se limitó a 104 cm^{-1} en FWHM. Este tipo de resolución es adecuada para estudios de fluorescencia, ya que los espectros de emisión rara vez tienen picos con anchos de línea inferiores a 5 nm [20]. No obstante, si se utilizan aberturas ópticas de $2'$ para los divisores del haz del interferómetro, prismas compuestos y espejos, seguido de una ampliación apropiada de $M \approx 1/5,8$ y algoritmos de deconvolución [29], se espera que el sistema propuesto sea capaz de alcanzar la resolución mínima informada en la literatura de espectrómetros Raman heterodinos espectrales.

3.4. Resultados Experimentales

Para reproducir los patrones de franjas obtenidos en la simulación por computadora, la configuración óptica propuesta de la Fig. 3-1 se construyó utilizando el diseño de prismas

Cuadro 3-1. Precisión de fabricación de prismas compuestos: diámetro $51 \pm 0,05$ mm, probado en $\lambda = 632,8$ nm.

Vidrio	Ángulo (deg)	Precisión de Ángulo	Flatness
SBSL7	6.6634	$\pm 3,34$ (min)	$\lambda/4$
FK 05	7.7578	$\pm 7,90$ (min)	$\lambda/4$

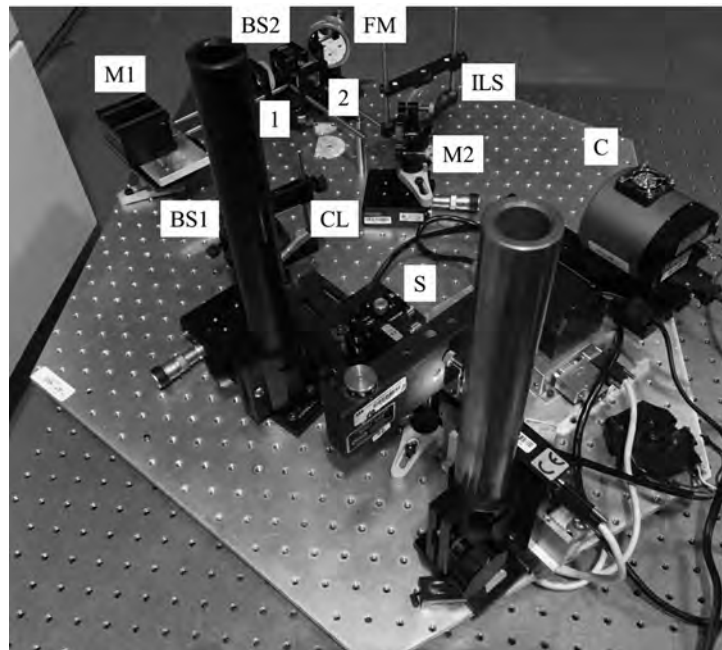


Figura 3-5. La configuración óptica en la etapa de alineación: un pentaprisma reemplaza al espejo M1, y se utiliza una luz láser de 532 nm para ajustar la ampliación y la alineación del haz de entrada. En su etapa final, el pentaprisma es reemplazado por el espejo M1, y la luz láser por dos luces láser colineales de los láseres de HeNe y Nd: YAG. Las etiquetas corresponden a las que se muestran en la Figura 3-1, excepto por el espejo plegable FM utilizado para colocar todos los componentes en la misma mesa.

compuestos de la sección anterior con las especificaciones que se muestran en la Tabla 1. La Fig. 3-6 muestra la configuración óptica cuando el espejo M1 estaba inicialmente sustituido por un pentaprisma para obtener una trayectoria de luz de ángulo recto. Sin embargo, en la versión final, el pentaprisma fue reemplazado por el espejo plano M1, y la luz utilizada fue una combinación colineal de dos láseres: HeNe y Nd: YAG con longitudes de onda de 632.8 nm y 532 nm, respectivamente. La luz del láser se expandió mediante un objetivo de microscopio y colimado por una lente CL para obtener un frente de onda plano que llega a la entrada del Mach-Zehnder.

Se utilizó un programa Matlab para adquirir dos imágenes iniciales correspondientes

a la iluminación producida por cada ruta del interferómetro, la interferencia se eliminó bloqueando una de las rutas a la vez. Las dos imágenes resultantes se agregaron y luego se restaron del patrón de interferencia que se produce cuando se desbloquean ambas rutas. Las franjas obtenidas se alinearon a lo largo de las columnas de la imagen obtenida por la cámara, y se obtuvo un promedio para cada columna anterior a una transformada de Fourier. Las distribuciones espectrales combinadas se muestran en la Fig. 3-7.

Las líneas de láser rojo y verde se resolvieron con una profundidad de resolución de $\approx 7,5 \text{ nm}$ y $\approx 7,1 \text{ nm}$, respectivamente, en FWHM. La combinación de tolerancias de fabricación afectó el ángulo de desviación, el aumento y la detección de frecuencia causaron las incertidumbres combinadas discutidas para la ecuación (3-15). Con frecuencia, las incertidumbres de los interferómetros heterodinos causan incertidumbres de fase que requieren calibraciones personalizadas [30, 31]. En nuestros experimentos, la calibración errónea debida a incertidumbres de fabricación y amplificación, se calibró utilizando las longitudes de onda del láser, dando un cociente $\tan(\theta)/M = 0,00452$, que combinado con la detección de picos enteros produjo un error de 1.4 nm para la luz roja y 2.4 nm para la luz verde, cifras que pueden mejorarse con métodos de interpolación de subpíxeles.

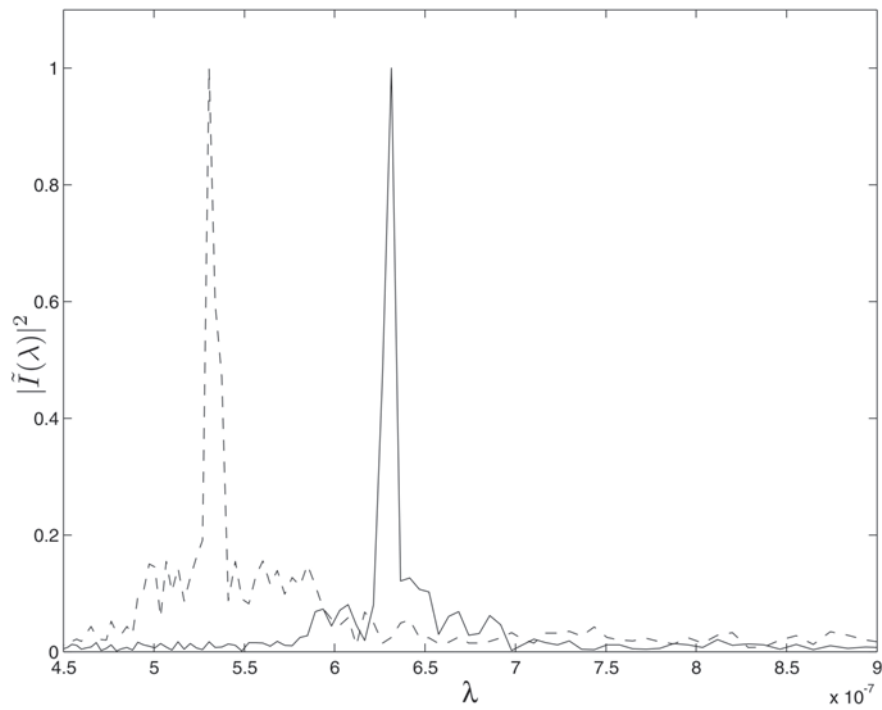


Figura 3-6. Distribución espectral experimental detectada para dos fuentes de luz: HeNe en línea continua y Nd: YAG en línea discontinua. Ambas luces se resolvieron con una resolución de $\approx 7,5$ nm y $\approx 7,1$ nm respectivamente en FWHM.

Capítulo 4

Espectroscopía espacial heterodina

El Espectrómetro Espacial Heterodino (SHS) es otro tipo de interferómetro que cae en la categoría FTS. El SHS es similar en diseño al Interferómetro de Michelson (MI), pero con rejillas de difracción en lugar de espejos en los brazos (Fig. 4-1). Cada rejilla de difracción se utiliza para crear un frente de onda en una frecuencia dependiente de la misma rejilla, separada por un ángulo dependiente del número de onda de entrada. Cuando los dos frentes de onda se recombinan en el detector, crean franjas de interferencia, conocidas como franjas de Fizeau, y representan el espectro de la fuente. El número de onda heterodino es el que produce frentes de onda paralelos para cualquier número de onda de la luz incidente (es decir, el ángulo de separación es cero) y se conoce como número de onda Littrow. Las rejillas de difracción nos permiten crear todo el patrón de interferencia y registrar el interferograma sin mover ninguna parte del interferómetro [32, 33].

Al igual que los espectrómetros dispersivos, el SHS usa rejillas de difracción para separar los frentes de onda por sus frecuencias. Sin embargo, como se señaló anteriormente, los instrumentos FTS tienen un mucho más alto rendimiento alrededor de 200 veces más grande que el de un espectrómetro convencional dispersivo [7]. Además de las ventajas de FTS, el SHS tiene las siguientes características: tamaño compacto; simplicidad mecánica (sin partes móviles) y alta resolución.

Como se mencionó anteriormente, la energía de la luz con un número de onda igual a la del número de onda Littrow asociado con las rejillas de difracción del SHS se centra en la dirección normal al detector. Todos los demás números de onda están dispersos en un ángulo dependiente del número de onda alrededor del vector normal del detector. El

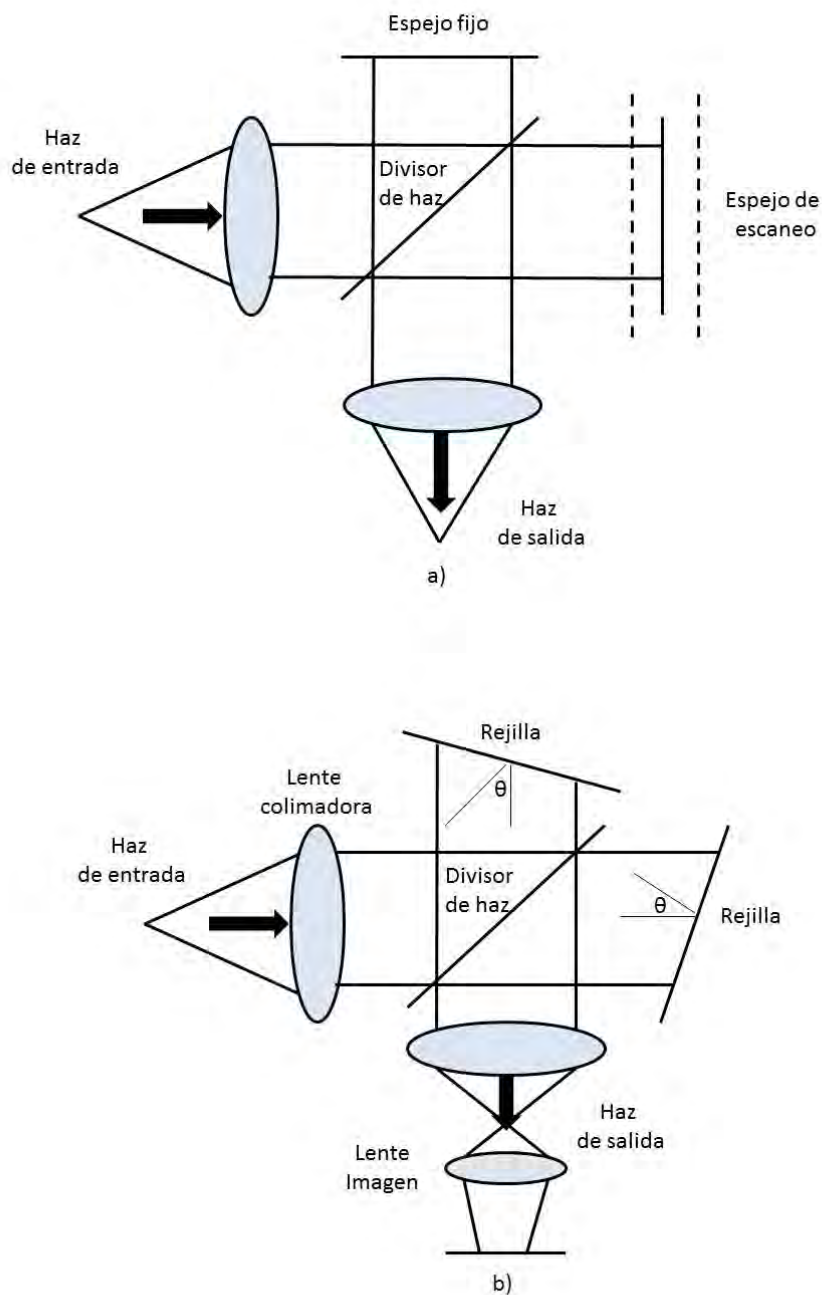


Figura 4-1. Diseño de SHS. b) es casi idéntico al del MI a). La principal diferencia es que los espejos en el MI se reemplazan por rejillas de difracción inclinadas por el ángulo Littrow en el SHS.

número de onda de Littrow corresponde a la frecuencia cero del patrón de interferencia, de modo que la frecuencia espectral se determina por la diferencia, $\sigma - \sigma_L$, donde σ_L es el número de onda Littrow. Un mezclador de frecuencia heterodino con una frecuencia característica de oscilador local (LO) acepta una entrada de radiofrecuencia (RF) y emite una señal que consta de dos frecuencias. Una de las frecuencias es la suma de RF y LO, y la otra es la diferencia de RF y LO. En la mayoría de las aplicaciones, solo se necesita una de estas frecuencias y la otra se filtra desde la salida. Relacionando el concepto del mezclador de frecuencia heterodino con el SHS, el número de onda de Littrow, σ_L se comporta como LO y la variable de número de onda, σ , se comporta como el RF. La señal de salida tiene una frecuencia igual a su diferencia. Por lo tanto, decimos que la salida del SHS será heterodina sobre el número de onda Littrow y llamamos al instrumento un espectrómetro heterodino espacial. El SHS separa los componentes del número de onda de diferencia de la entrada a través de la dirección ecuación de rejilla:

$$\sigma [\sin(\theta_L) + \sin(\theta_L - \beta)] = m/d, \quad (4-1)$$

donde σ es el número de onda de la luz incidente θ_L es el ángulo Littrow (una propiedad de las rejillas de difracción), β es el ángulo que hace el frente de onda de salida con el normal a el detector, m es el orden de la difracción, y $1/d$ es la densidad de las ranuras de la rejilla [34]. Si β es igual a cero, el número de onda observado se conoce como el número de onda Littrow. Por lo tanto, podemos resolver el número de onda de Littrow utilizando la Ecuación 4-1 de la siguiente manera:

$$\sigma_L = \frac{m/d}{2 \sin(\theta_L)}. \quad (4-2)$$

Alternativamente, podemos resolver el ángulo Littrow de las rejillas si conocemos el número de onda de Littrow:

$$\theta_L = \sin^{-1} \frac{m}{2d\sigma_L}. \quad (4-3)$$

También podemos determinar el límite de resolución espectral para un SHS, este depende de la diferencia máxima de trayectoria óptica del interferograma a lo largo de la dirección de dispersión. Como se muestra en la Fig. (4-1), la diferencia máxima de trayectoria

óptica a lo largo del eje x es $U_{x_{max}} = 4x_{max} \tan(\theta_L)$ con $x_{max} = W \cos \theta_L/2$. Entonces el límite de resolución espectral de un SHS es:

$$\delta\sigma = \frac{1}{2U_{x_{max}}} = \frac{1}{4W \sin \theta_L}, \quad (4-4)$$

donde W es la longitud efectiva de la rejilla y θ_L es el ángulo de Littrow de la rejilla.

El poder de resolución de un SHS está determinado por la frecuencia mínima del sistema. Cuando el sistema está en un espectro de frecuencia mínimo, el detector solo puede recibir una franja de interferencia. Entonces el poder de resolución del sistema es:

$$R = \frac{\sigma}{\delta\sigma} = 4W\sigma \sin \theta_L. \quad (4-5)$$

Sabemos que una rejilla de dispersión dispersa la luz incidente en sus componentes separados de número de onda. Habrá superposición de los diferentes componentes de número de onda, de forma que la salida final contenga la interferencia de todos los número de onda separados de la entrada, como en la Fig. 2-3. Después de que la luz sale de las rejillas y se recombina en la óptica de salida, tenemos dos frentes de onda para cada número de onda, que interfieren entre sí para producir los patrones de franja de Fizeau en el detector. La salida es entonces la superposición de dos frentes de onda planos heterodinados por el número de onda Littrow de las rejillas de difracción [34]. El número de onda dependiente de las franjas de Fizeau tienen frecuencias espaciales:

$$\nu_F = 4(\sigma - \sigma_L) \tan(\theta_L), \quad (4-6)$$

donde el lado derecho se deriva de una expansión de la ecuación (4-1) para un β pequeño.

Para los rayos axiales, la intensidad en el plano de localización de franja para la densidad espectral incidente $B(\sigma)$ es dada por:

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\sigma)(1 + \cos \{2\pi [4(\sigma - \sigma_L)x \tan(\theta_L)]\})d\sigma, \quad (4-7)$$

donde x se mide en el plano de dispersión de las rejillas. El plano de localización de las franjas está en las rejillas y, por lo tanto, las rejillas forman imágenes directamente en

el detector para producir un interferograma que luego se aplica la transformada inversa de Fourier para recuperar el espectro de entrada. La pasa-banda no polarizada del espectrómetro heterodino espacial está limitada por el número de muestras a través del interferograma. Si el detector tiene N píxeles en el plano de dispersión de las rejillas, $N/2$ se puede medir el elemento de la resolución espectral sin polarización, lo que resulta en una pasa-banda de $N\sigma/(2R)$. Para lograr este ancho de banda máximo, la óptica que muestra la imagen de las rejillas en el detector debe reproducir adecuadamente $(N/2)$ franjas en el detector. La simetría del coseno en el interferograma mostrado en la ecuación (4-9) da como resultado una ambigüedad entre los números de onda por encima y por debajo del número de onda de Littrow ($\sigma \pm \Delta\sigma$) ya que sus frecuencias son idénticas. Esto tiene el efecto de plegar el espectro sobre el número de onda de Littrow. Esta ambigüedad se puede manejar de la siguiente manera; la simetría del coseno se puede romper mediante la introducción de una pequeña inclinación en una de las redes para producir franjas de baja frecuencia espacial en la dimensión y del detector, además de las franjas dependientes del número de onda en la dirección x ilustrada en la ecuación (4-9). Con esta inclinación y los patrones de franja resultantes se giran hacia la derecha o hacia la izquierda dependiendo de si σ está por encima o por debajo del número de onda de Littrow.

4.1. Simulación de un Espectrómetro Heterodino Espacial utilizando una Lámpara de Sodio

Se implementó en Matlab una simulación por computadora de un Espectrómetro Heterodino Espacial que usa como fuente una lámpara de sodio, esta luz es emitida por una rendija en la dirección y , con un sensor de cámara de $3/2'$, y dos rejillas de difracción diseñadas para desviar la luz a un ángulo de Littrow ($\theta_L = 0,17824 \text{ rad}$), con una longitud de rejilla de $W = 15 \text{ mm}$. Las lámparas de sodio (LP) tienen un tubo de descarga de gas de vidrio de borosilicato (tubo de arco) que contiene sodio sólido, una pequeña cantidad de neón y gas argón en una mezcla de Penning para iniciar la descarga de gas. Cuando se enciende la lámpara por primera vez, emite una tenue luz roja/rosa para calentar el metal de sodio; en unos pocos minutos a medida que el metal de sodio se vaporiza, la

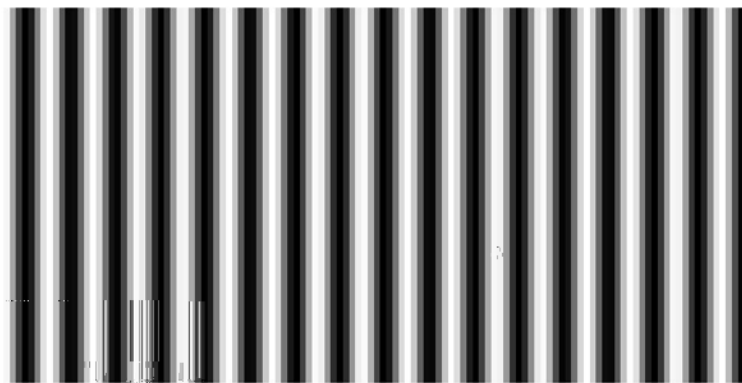


Figura 4-2. Simulación por computadora de una región de interés de 120×120 píxeles del patrón de interferencia obtenido en el detector de la cámara para la primera línea espectral de $\lambda = 589,0 \text{ nm}$.

emisión se convierte en el amarillo brillante común [35]. Estas lámparas producen una luz virtualmente monocromática que promedia una longitud de onda de $589,3 \text{ nm}$, que en realidad son dos líneas espectrales dominantes muy juntas entre sí en $589,0 \text{ nm}$ y $589,6 \text{ nm}$.

El número de onda de Littrow para este interferómetro heterodino supone un valor de $\sigma_L = 591,0 \text{ nm}$ y con una constante de rejilla de difracción $1/d = 600$ líneas por milímetro. Las Figuras 4-2 y 4-3 muestran una región de 120×120 píxeles correspondiente a los patrones de interferencia que se obtienen mediante la simulación por computadora, utilizando las ecuaciones (4-1) y (4-9) cuando el ángulo de Littrow constante es $\theta_L = 0,17824 \text{ rad}$, y para las líneas espectrales de $\lambda_1 = 589,0 \text{ nm}$ y $\lambda_2 = 589,6 \text{ nm}$.

Para obtener los espectros (Fig. 4-4), la transformada de Fourier a la ecuación (4-9) se obtiene a partir de los valores de intensidad de un solo renglón de los patrones de interferencia mostrados en la Fig. 4-2 y en la Fig. 4-3, donde los valores de σ se obtuvieron utilizando la ecuación (4-6).

A partir de los resultados del experimento de simulación, la diferencia entre los dos números de onda y el número de onda de Littrow es $40,2 \text{ cm}^{-1}$ y $57,5 \text{ cm}^{-1}$, es decir, las dos frecuencias de onda de luz de la luz amarilla de sodio obteniendo una resolución espectral de $0,0089 \text{ nm}$. De igual manera que en el interferómetro de dos haces y el Interferómetro Espectral Heterodino, la detección del rango espectral está limitada por factores como la atenuación espectral de los divisores de haz, la respuesta espectral

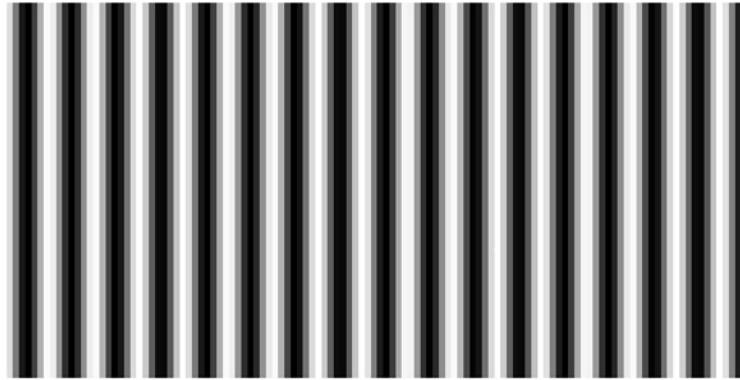


Figura 4-3. Simulación por computadora de una región de interés de 120×120 píxeles del patrón de interferencia obtenido en el detector de la cámara para la primera línea espectral de $\lambda = 589,6 \text{ nm}$.

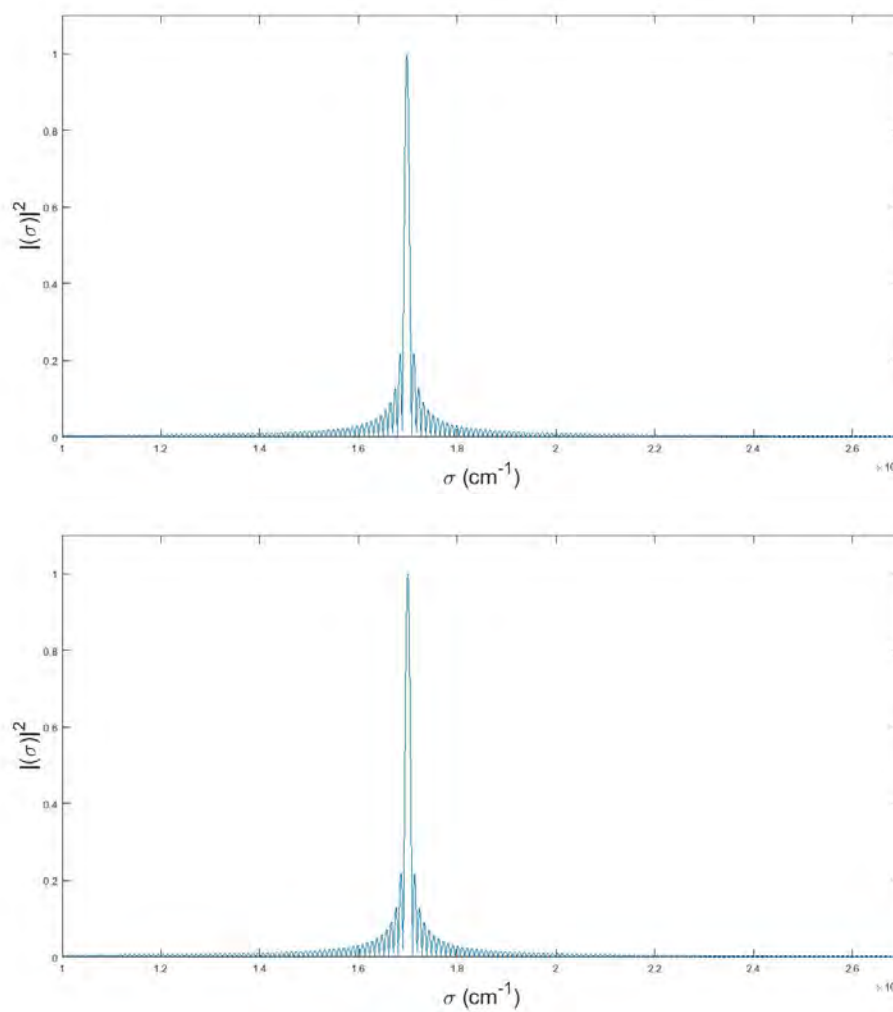


Figura 4-4. Simulación por ordenador del espectro para la primera línea de $\lambda = 589,0 \text{ nm}$ y para la segunda línea de $\lambda = 589,6 \text{ nm}$.

del detector de la cámara, además de la transmisión espectral de los otros elementos ópticos utilizados en la configuración en ambas configuraciones. Este resultado de la simulación muestra que la información espectral se puede obtener con mayor precisión de la intensidad de las franjas de interferencia en el interferómetro SHS.

4.2. Aplicaciones de la Espectroscopía Raman Heterodina

En este apartado se presentaran unas de las aplicaciones mas importantes y significativas que tiene la Espectroscopía Raman Heterodina, en dichas aplicaciones, los espectros Raman presentados se obtienen mediante el uso de un espectrómetro Raman heterodino. En algunos casos, en los espectros surgen problemas debido a la fluorescencia. La fluorescencia da lugar a un fondo en los espectros, que a veces es tan amplio e intenso que oscurece las señales Raman [36].

Por las ventajas que tiene la Espectroscopía Raman Heterodina como: diferenciar estructuras químicas, no destructiva, permitir las variaciones en la cantidad de la muestra a analizar sin verse afectado el resultado, y al ser las bandas Raman resultados directo de las vibraciones moleculares es muy sensible a cambios diminutos en la estructura de la muestra, además, las muestras pueden ser soluciones acuosas y, a excepción de los metales puros, cualquier material puede ser caracterizado bajo este tipo de espectroscopía. Aunado a esto, la espectroscopía Raman de alta resolución permite determinar las tensiones mecánicas de la muestra. Todo esto posibilita a la espectroscopia Raman ser fuertemente aplicado en diferentes áreas. Por ejemplo, la termometría micro-Raman se ha convertido en una técnica popular para medir el aumento de la temperatura local en transistores de alta movilidad de electrones de nitruro de galio, esto debido a la alta resolución espacial y temporal que presenta. Determinar la temperatura de un dispositivo a partir de los cambios de posición de los picos Raman, involucrados en el proceso de emisión de Stokes, requiere tensiones mecánicas adecuadas inducidas por efectos termo-elásticos [37, 38] y piezoeléctricos inversos [39, 40, 41]. Kevin R. Bagnall y colaboradores, muestran que a pesar de usar como referencia el estado apagado (sin potencia) para mediciones de temperatura para la técnica de micro-Raman basadas en la relación Stokes/anti-Stokes se

presentan dificultades considerables en obtener valores cuantitativos de los componentes de tensión y esfuerzo inducidos por el efecto piezoeléctricos inversos. Indicando que el campo eléctrico también afecta los parámetros estructurales internos de la estructura cristalina del nitruro de galio más que la tensión macroscópica inducida por este efecto. Las mediciones realizadas en dicho trabajo fueron llevadas a cabo mediante el cambio en la magnitud de frecuencias de fonones, fundamentando dicha teoría con la medición de los cambios de posición de los picos Raman de los modos en los transistores de alta movilidad de nitruro de galio con sesgo en el estado apagado como la referencia para la termometría micro-Raman de transistores de alta movilidad de electrones de nitruro de galio [42]. La exactitud de esta técnica para la medición de la temperatura también involucra las tensiones que se presenta durante el funcionamiento del dispositivo electrónico, T. Beechem y colaboradores, evalúan como injieren estas tensiones en la termometría Raman, así como también el comportamiento del pico Stokes, ancho de línea y la relación de intensidad Stokes/anti-Stokes para lograr estimar la temperatura de los dispositivos electrónicos de nitruro de galio durante todo su funcionamiento; obtienen que solo las mediciones de temperatura obtenidas mediante la relación de intensidad son independientes de las tensiones, mientras que las obtenidas por el ancho de línea corresponden bien a los obtenidos a partir de la relación de intensidad condicionado a una referencia que explica la dependencia de las tensiones de dicho componente espectral [37]. Además, están los trabajos de T. Batten y colaboradores, y Sukwon y colaboradores, donde en ambos utilizan la espectroscopia Raman para medir la temperatura y el estrés térmico durante el funcionamiento de transistores de movilidad de alto electrón del nitruro de galio de aluminio, observando los cambios en la posición del pico Raman Stokes [39, 40]. La espectroscopia Raman es aplicada, de igual manera que en las aplicaciones de medición de temperatura antes mencionadas, para detectar la orientación de las moléculas en compuestos tanto inorgánicos como orgánicos, tal es el caso del trabajo reportado por Gustav Michel Borstad y Jennifer A. Ciezak-Jenkins quienes estudiaron la molécula Biuret ($C_2H_5N_3O_2$) [44], observando que los modos particulares de la molécula que presentan cambios en los datos espectroscópicos de Raman están fuertemente vinculados a las vibraciones moleculares de enlaces del tipo $N-H$ y $C=O$; presentado pruebas para apoyar el reordenamiento de las moléculas a diferentes presiones de la molécula de Biuret [45]. Un ejemplo de materiales orgánico para caracterizar mediante espectroscopia Raman

son los marcos orgánicos-metálicos (MOF, por sus siglas en inglés) aceptores-donantes de transferencia de carga [46, 47]; este tipo de técnica de espectroscopia Raman es una herramienta de caracterización ideal para inquirir propiedades conmutables dado a la sensibilidad de las vibraciones moleculares de las características estructurales y electrónicas de las moléculas. La implementación de la espectroscopia Raman para aplicaciones clínicas difiere significativamente del análisis basado en Raman de células procariotas y eucariotas. Por ejemplo, para proporcionar un fácil acceso a la mayoría de las ubicaciones anatómicas in vivo, se requieren sondas Raman de fibra óptica. Debido a la generación de un sólido fondo Raman en la fibra, el desarrollo de esas sondas es muy complejo y complica el desarrollo de las sondas de un solo uso [48]. Además, las sondas deben diseñarse de manera que permitan que los procedimientos de esterilización sostenibles se utilicen de forma rutinaria en un entorno médico. Debido a que las sondas Raman de fibra óptica generalmente son sensores de punto único, se deben hacer esfuerzos para registrar el punto de medición en el sitio del cuerpo para determinar la ubicación precisa de la biopsia óptica. Esto se logra a menudo a través de la guía de imágenes y la combinación con otras modalidades, como la luz blanca o la imagen de fluorescencia, la tomografía de coherencia óptica (OCT), la tomografía de resonancia optoacústica o magnética (MR) y muchas otras. Las modalidades de imagen adicionales también pueden proporcionar información complementaria de la región objetivo y pueden aumentar significativamente la sensibilidad y especificidad. Es bien sabido que en aplicaciones biomédicas, la autofluorescencia intrínseca puede ocultar fácilmente la débil señal de Raman. Esto puede, en su mayor parte, evitarse utilizando 785 u 830 nm como la longitud de onda de excitación y, a menudo, en combinación con otro software o métodos basados en hardware, como la sincronización temporal, la modulación de frecuencia y la excitación [49]. Una ventaja adicional de la espectroscopia Raman es la mejora de la resonancia implicando la excitación de la luz en transiciones electrónicas específicas que permiten la visión de la estructura electrónica. Pavel M. Usov y colaboradores, aplicaron la técnica espectro-electroquímica Raman para la caracterización de MOF electroactivos y monitorear la formación de un nuevo complejo. Utilizando espectroscopia Raman y espectro-electroquímica Raman investigaron el complejo de transferencia de carga entre dos ligandos; de esto concluyen que la transferencia de carga es distribuida heterogéneamente a lo largo de la red cristalina dando lugar a la semiconductividad [50]. Actualmente la espectroscopia Raman de polari-

zación dual es usada para extraer huellas moleculares superpuestas en las células aun con sus limitantes por la sensibilidad relativamente baja que requiere tiempos de exposición en el rango de segundos por espectro (que para esta aplicación estos tiempos son largos). Mediante la caracterización por la técnica de espectroscopia Raman es posible detectar células cancerosas y distinguir este tipo de células con células sanguíneas sanas [51, 52], en particular los espectros Raman permite distinguir las células tumorales circulantes, siendo su detección un desafío, debido a que son muy raras 1/100 por *ml* de sangre, y requiere métodos de altamente específicos y con alto rendimiento. Las células tumorales circulantes que pueden extraerse de los fluidos corporales ofrecen nuevas perspectivas en el diagnóstico del cáncer. Chrisoph Kraff y colaboradores, presentan una visión general de utilizar metodologías Raman para distinguir las células cancerosas de las células sanguíneas sanas; desarrollando micro-fluídica para la recolección de espectros Raman de células atrapadas ópticamente y desarrollando también una inmovilización de hasta 200,000 células en una matriz de micro-huecos para sobre el realizar un examen microscópico rápido para la preselección de un subconjunto de células de la cuales se obtuvieron los espectros Raman para la identificación de las células tumorales circulantes [53]. La espectroscopía Raman espacialmente mejorada es una técnica que combina la sensibilidad de la espectroscopía Raman realizada en superficies con la capacidad de la espectroscopia Raman espacialmente compensada para sondear capas subsuperficiales. Ahora bien, la capacidad de detectar de forma no invasiva las neuronas a través del cráneo ayudaría a comprender la función cerebral y el desarrollo de enfermedades neuronales. La imagen cerebral óptica es un campo en rápida expansión que necesita nuevas técnicas para obtener una mayor comprensión de la función cerebral. Las técnicas de imagen no invasivas actuales carecen de la capacidad de medir concentraciones locales de neurotransmisores, que normalmente se miden de forma exógena; algunas técnicas invasivas implican taladrar agujeros en el cráneo y otras craneotomías [54, 55], actualmente existen técnicas que permiten mediciones cuantitativas que se realizan simultáneamente con imágenes [56]. Una técnica alternativa es mostrada por Amber Shea Moody y colaboradores, quienes presentan un método que utiliza espectroscopía Raman para la detección no invasiva en bajas concentraciones de neurotransmisores a través del cráneo; combinando dos tipos de espectroscopía Raman, espectroscopía Raman mejorada en la superficie y espectroscopía Raman espacialmente compensada con el fin de obtener señales Raman mejoradas de moléculas en capas pro-

fundas, los componentes principales analizados que realizaron en el trabajo mencionado anteriormente fue para lograr distinguir entre la capa ósea superficial y la capa subsuperficial [57]. En el trabajo reportado por Aimable Kalume y colaboradores, utilizan la espectroscopía Raman como método de detección y caracterización de la presencia de aerosoles de agentes químicos en diversos entornos atmosféricos complejos [58]. Este tipo de espectroscopía tiene la capacidad de lograr identificar moléculas químicas, pero debido al hecho de que existe un número limitado de fotones detectables a partir de partículas de aerosol en el aire que fluyen por medio de un sistema de detección. Aimable Kalume y colaboradores presentan un sistema espectrómetro Raman de una sola partícula que permite medir picos espectrales Raman espontáneos, estimulados y de resonancia en una sola partícula [58]. Stefan Krause y colaboradores, presentan un método para espectrometría micro-Raman continua, en el que es dependiente de la energía de fotones, seleccionando una línea de excitación estrecha de un láser continuo mediante un filtro sintonizable acusto-óptico más un monocromador adicional, permitiéndoles escanear de forma continua la longitud de onda de todo el rango visible del espectro electromagnético a la par de la adquisición de los espectros Raman en un rango de energía fononónica desde 1.85 eV a 2.83 eV [59]. De igual forma Rajapandiyan Panneerselvam y colaboradores, discutieron los problemas de cuello de botella en la espectroscopia Raman y la espectroscopia Raman mejorada en la superficie [60], proponiendo estrategias para solucionar dicho problema con el fin de potenciar la aplicación de la espectroscopia Raman en materiales, detección de partículas en el medio ambiente, aplicaciones forenses y alimentarias [61]. Seyedalireza Khatibi y colaboradores utilizan la espectroscopia Raman como método directo para estimar el módulo de elasticidad del kerogeno a diferentes límites térmicos [62], debido a que el kerogeno tiene un elevado módulo de elasticidad ya que es un mineral inorgánico no tan rígido [63]; este mineral es uno de los principales constituyentes en la formación del petróleo, contiene entre el 80-90% de material orgánico alojado [64]. Los espectros Raman que obtuvieron se correlacionaron con la madurez térmica además establecieron una correlación para mostrar la relación potencial entre el módulo elástico de la materia orgánica y su respuesta de Raman basada en los niveles de madurez [62]. Además, se ha utilizado la espectroscopía Raman de resonancia para la detección de cocaína y otras drogas, Sands y colaboradores lograron detectar mediante este tipo de espectroscopía con una excitación de 244 nm cocaína, drogas y explosivos [65]. Así como también en el estu-

dio publicado por Valentina D'Elia y colaboradores, presentan un análisis de la capacidad de la espectroscopia Raman de resonancia para detectar de igual manera la sustancia cocaína en el fluido bucal sin la necesidad de un tratamiento a la muestra que lo anteceda [66]; dicha espectroscopia lo llevaron a cabo bajo excitación UV, bajo una longitud de onda de excitación centrada 239 nm, donde además del análisis que presentaron mostraron una estimación de límites de detección de la cocaína, abaratando, facilitando y haciendo más rápido la detección de la cocaína bajo pruebas enzimáticas [66]. Mediante el uso de técnicas de espectrofotometría y quimiométrica UV-Vis fueron fácilmente caracterizados dos tipos de vino Mexicanos con denominación de origen natural (AOC), es decir, tequila y mezcal. Los espectros se registraron en el rango de 250 a 400 nm y su característica principal es una banda ancha centrada en alrededor de 280 nm, cuya amplitud cambia según el tipo de bebida y marca, sin embargo, se señalan diferencias adicionales a través del análisis multivariado, que hace que sea justo la diferenciación entre dichas bebidas. Mediante el uso de HPLC (por sus siglas en Ingles, cromatografía líquida de alta eficacia) con detector UV, se determinaron los compuestos que originan la banda de absorción. Por lo tanto, el espectro de cada bebida en el rango de longitud de onda de 250 a 330 nm, aproximadamente, es una mezcla particular de 2-acetilfurano (2AF) y 5 metilfurfural (5MF). Además, los espectros de absorción de las mezclas de estándares de 2AF y 5MF se registraron a varias concentraciones y al usar un modelo de mínimos cuadrados parciales (PLS), las concentraciones de esos compuestos se predijeron en muestras de prueba y de vinos. Cuando estos resultados se compararon con los obtenidos por HPLC, los coeficientes de correlación fueron $R \geq 0,920$. Por lo tanto, con esta metodología se construye un método alternativo para identificar y cuantificar algunos compuestos en tequilas y mezcales blancos. Además de estos resultados, la metodología se puede realizar con gran facilidad y los resultados sobre controles de calidad específicos se pueden obtener en minutos [67]. Entre los resultados mas impactantes dentro de la de la Espectroscopía Raman es el estudio de cáncer de mama en un modelo animal, en particular en el modelo de rata. Los modelos animales tienen la ventaja de que se pueden utilizar para seguir el proceso de evolución completa de esta enfermedad; es decir que se puede tener acceso a analizar los tumores in vivo o ex vivo (biopsias) en cualquier etapa de la enfermedad (especialmente en el cáncer de inicio temprano). Uno de los principales resultados que se encontraron en este estudio fue que la intensidad de los espectros de Raman puede

ser útil para diferenciar entre un pecho normal (NB por sus siglas en Ingles) y diversas patologías: por ejemplo, los picos de fenilalanina a 1003 cm^{-1} tienen una intensidad muy débil en NB, pero la intensidad aumenta muy rápidamente para el tejido maligno llamado carcinoma ductal. Se puede observar un comportamiento similar en otras bandas espectrales como 1124 (glucosa), 1210 (que corresponde a fenilalanina) y 1350 cm^{-1} (para glucosa). La característica espectral más interesante se observa en 1350 cm^{-1} ; este pico está ausente en NB, pero aparece con fuerte intensidad en el caso del tejido maligno de carcinoma ductal. Las bandas a 1124 y 1350 cm^{-1} , asignadas a la glucosa, pueden ser un indicador del aumento de la demanda de energía y esto también requiere una mayor tasa metabólica de nutrientes. En las células no malignas, esto generalmente se logra elevando la fosforilación oxidativa mitocondrial, que es la principal fuente de ATP celular [68]. Por el contrario, en las células cancerosas, las observaciones de Otto Warburg [69] sugirieron que las células tumorales podrían utilizar la glucólisis aumentada en lugar de la fosforilación mitocondrial de la glucosa como su principal suministro de energía, y aplicar esta vía menos eficiente incluso en condiciones aeróbicas.

La espectroscopía Raman es fuertemente utilizada para estudiar la estructura y propiedades electrónicas y fonónicas de los nanotubos de carbón de pared simple, las propiedades ópticas y espectroscópicas características de estos materiales son atribuidas al confinamiento unidimensional de estados electrónicos y fonónicos [70]. M.S. Dresslhaus y colaboradores presentan una reseña, en el cual señalan diferentes procesos de dispersión Raman para el estudio de nanotubos de carbón, los cuales han manifestado ser un sistema único para los análisis de espectros Raman [71]. Además, en los nanotubos de carbón, el fonón que más se caracteriza es el modo de “radial-breathing”; movimiento radial en fase a todos los átomos de carbono. Los tubos metálicos y semiconductores pueden distinguirse de los espectros Raman de alta energía, los fonones de alta energía son notables debido a su fuerte acoplamiento electrón-fonón, que conduce anomalías de los fonones en los tubos metálicos, una característica común de los espectros de Raman en los nanotubos y el grafito es la aparición de picos de Raman que corresponden a los fonones desde el interior de la zona de Brillouin, los modos inducidos por defectos, como es expuesto por C. Thomsen and S. Reich [72].

Podemos notar un gran número de aplicaciones en los cuales la espectrometría Raman es fuertemente utilizada, como se mencionó antes en el área química debido a los modos

vibracionales específicos de los enlaces particulares de cada molécula; dando una huella dactilar a cada molécula. Aunado a esto, la espectroscopia Raman se utiliza para observar excitaciones de baja frecuencia en sólidos y superconductores; proporciona información un fonón en el espacio Stokes/anti-Stokes.

La fuente de excitación utilizada [73] regularmente en la Espectroscopia Raman Heterodina es de un láser Nd-YAG (1064 nm). Debido a la excitación con luz de una longitud de onda más larga es posible obtener espectros sin fluorescencia [74]. Una parte de las aportaciones de este instrumento se refiere a los estudios espectroscópicos Raman de gases a alta presión. Que desde el principio es obtener espectros Raman de gas natural, que son totalmente representativos [75], por ejemplo, cuando se muestrea una muestra de gas natural a alta presión en una celda, el gas se expandirá durante la transferencia, lo que resultará en una caída de la temperatura. Por lo tanto, algunos de los hidrocarburos más pesados se condensarán y el gas no será representativo. El diseño y la construcción de una celda se utiliza para evitar la caída de temperatura [77]. Para ello, también se ha utilizado una llamada “celda de titanio” hecha de metal de titanio y con ventanas de zafiro planas. Con esta celda de titanio es posible aumentar la presión de un gas moviendo manualmente un pistón en la cámara de la celda lo que describe un método simple para determinar el volumen muerto y el volumen total de una cámara celular [76].

Otra investigación respecto al tema está relacionado con los estudios espectroscópicos Raman de gas natural. El propósito fue investigar la viabilidad de la espectroscopia Raman para caracterizar muestras de gas natural de Nybro con respecto a micro gotas de condensado (trietilenglicol y aceite de compresor) [78]. Por lo que se realizan estudios espectroscópicos heterodinios Raman de una muestra de gas natural. El propósito de esta investigación fue investigar si era posible detectar micro gotas de oppanol en muestras de gas natural. Esto mediante espectroscopia Raman Heterodina. Se concluyó que no era posible detectar micro gotas en absoluto [79]. La observación más sorprendente fue que fue posible detectar sulfuro de hidrógeno aunque solo debería estar presente en el gas natural en concentraciones muy bajas. En la Fig. 4-5 se muestra el espectro Raman de gas condensado obtenido mediante el uso de una excitación de 784 nm [80]. Como se ve, hay fluorescencia a pesar de la excitación, especialmente en números de onda más bajos. Sin embargo, se pueden observar dos picos pequeños a 1440 y 1297 cm^{-1} , que surgen de la flexión de CH_2 y $(CH_2)_n$ en la fase 1, respectivamente. El espectro se está aplanando

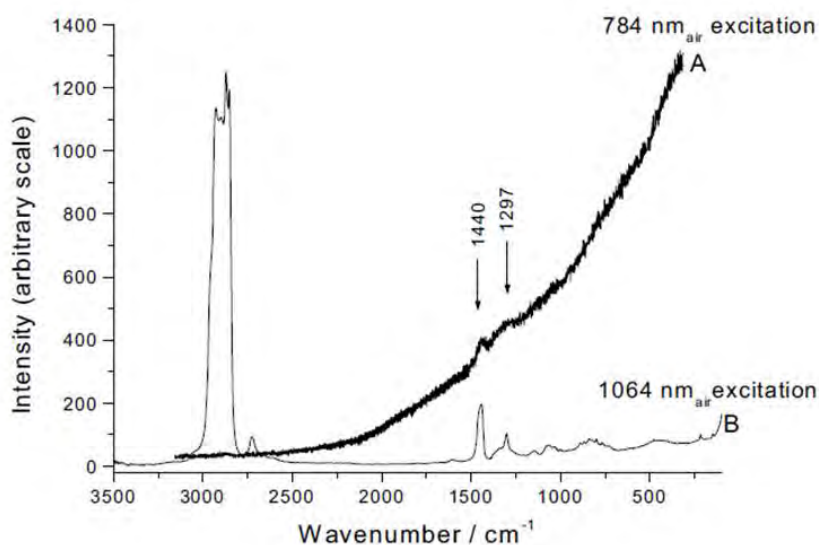


Figura 4-5. Espectros Raman de una muestra de condensado de Nybro.

a un mayor número de onda como resultado combinado de menor fluorescencia y falta de sensibilidad del detector.

Los espectros FT-Raman de estos dos aceites se muestran en la Fig. 4-6. Para facilitar la comparación, el espectro FT-Raman de gas condensado de Nybro también se incluye en la figura (curva roja). Como se ve, los tres espectros son casi idénticos. El mejor ajuste es entre el gas condensado y el aceite, tiene un poco más de fluorescencia en números de onda más bajos para este último. Basado en la Fig. 4-5, se concluyó que el condensado de Nybro, era aceite lubricante de plataformas.

Otros estudios son los cambios de número de onda en función de la presión. La banda de metano disminuye en la posición del número de onda en función de la presión. Las investigaciones con respecto a los cambios en el número de onda en función de la presión se describen para mezclas de metano puro y dos de metano/etano. Se concluyó que la posición de la banda de metano a una presión dada depende del entorno en el que la molécula de metano vibra. De hecho, el efecto decreciente aumenta si las moléculas de etano rodean las moléculas de metano. También se describe la posición del número de onda

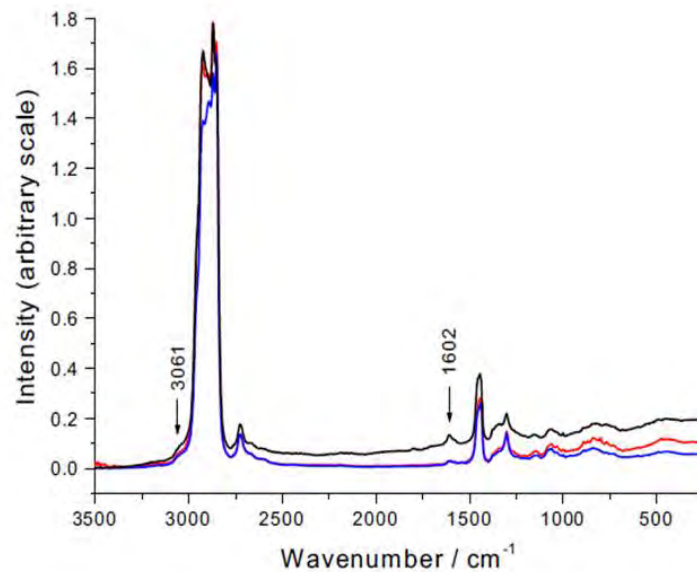


Figura 4-6. Espectros NIR-FT-Raman del condensado de Nybro, (curva roja) y aceites del compresor (curva azul y curva negra).

de la banda de etano en función de la presión. La conclusión general fue que podrían usarse a para determinar la presión en mezclas que contienen metano, por ejemplo, inclusiones fluidas, siempre que se conozcan los componentes de la mezcla y la composición de la mezcla.

Un estudio importante son de la espectroscopia Raman Heterodina es la de gasolina. la determinación del contenido del aditivo anti-detonante MTBE (metil terciario butil éter) en octano 98 gasolina y en muestras de gasolina artificial, es decir, mezclas de MTBE/heptano. Se encontraron características en el espectro Raman de una muestra de MTBE pura. Debido a la fluorescencia, no fue posible observar estas bandas en absoluto en los espectros Raman de la gasolina, y el límite de detección fue relativamente alto en las muestras de gasolina artificial, 30% vol. Se sabe que el MTBE puede penetrar en el suelo y, por lo tanto, contaminar las reservas de agua potable. Por lo tanto, se encontró interés para determinar el límite de detección de MBE en el agua potable [81]. El propósito fue investigar la viabilidad de la Espectroscopia Raman Heterodina como una herramienta para medir el contenido de MTBE en las reservas de agua. El límite de

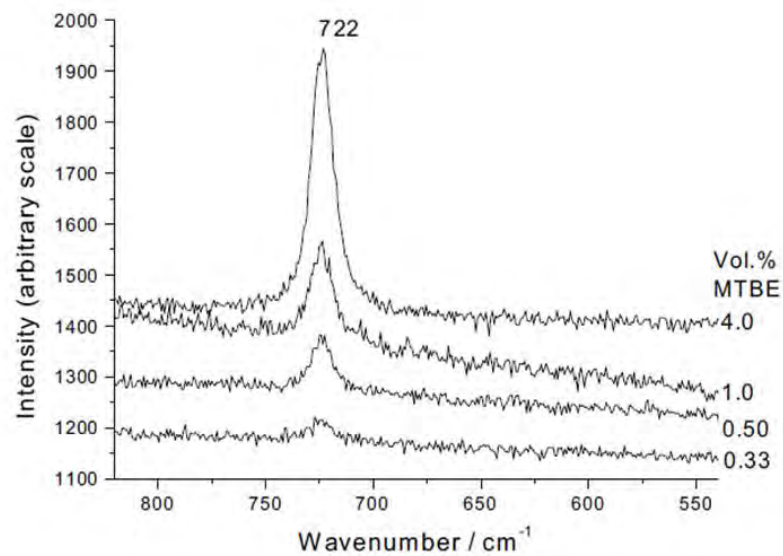


Figura 4-7. Los espectros Raman ($820-540\text{ cm}^{-1}$ de las mezclas de MTBE). Agua (0,33, 0,50, 1,0 y 4,0 vol. % MTBE).

detección se encontró a 0,3-0,4% volumen.

En la Fig. 4-5 se ve que fue posible detectar un nivel de contenido de MTBE en agua de hasta 0.50% en volumen sin ningún problema. Con respecto a la muestra que contenía 0,33% en volumen de MTBE, en concentraciones más bajas no fue posible detectar la señal en un lapso razonable [82]. Por lo tanto, se concluye que el límite de detección de MTBE en agua por medio del instrumento Raman Heterodino es del orden de 0.3-0.4% en volumen.

Discusión y Conclusiones

En la Interferometría estacionaria de dos haces se exploró el uso de prismas compuestos, obteniendo el control tanto de frecuencias de franjas, paralelismo y la desviación angular de los frentes de onda procedentes del interferómetro estacionario de dos haces. Se mostró que es posible obtener resoluciones ópticas estándar para aplicaciones de fluorescencia. Así como también se identificaron los factores de limitación, los cuales evitan alcanzar resoluciones e incertidumbre similares a las obtenidas con los diseños Raman actuales basados en rejillas. En la configuración óptica de dos haces, los prismas compuestos se utilizan para desviar los haces colimados en los brazos del interferómetro en un ángulo constante, independiente de la longitud de onda. Esto es exactamente lo que hace un espejo. Es por eso que se recalca el porque el uso de prismas compuestos: el paralelismo de franja se controló fácilmente mediante rotaciones de los prismas compuestos a diferencia a los diseños basados en espejos.

Una ventaja significativa de la espectroscopia heterodina espacial es que tiene un rendimiento interferométrico, (es decir no requiere de una apertura) y puede ampliarse en el campo para lograr un rendimiento aún mayor sin partes móviles. Por ello, la señal de entrada en un Espectrometro Heterodino Espacial no cambia la resolución o el poder de resolución de un espectrómetro. En otras palabras, la resolución del espectrómetro no es una función de la longitud de coherencia de la luz a analizar. Es cierto que el contraste de franjas disminuye más rápidamente al aumentar la diferencia de trayectoria óptica para fuentes espectralmente amplias, pero esto no afecta el poder de resolución del instrumento. Si la fuente tiene una característica espectralmente estrecha, la longitud de coherencia será correspondientemente mayor y el instrumento producirá franjas de alto contraste en una mayor diferencia de trayectoria óptica.

Como se utiliza una gran apertura en el interferómetro de dos haces, las capacidades

de captación de luz permiten el uso de cámaras estándar. El tamaño del área iluminada de interferencia virtual fue un factor importante a considerar para elegir la apertura de los componentes ópticos necesarios para aumentar la resolución, así como el ángulo de desviación obtenido por los prismas compuestos. Un instrumento del mundo real siempre mostrará algún grado de imperfección, por lo que no se espera que este tipo de calibraciones y correcciones sean completamente evitables. Por eso, la calibración con este tipo de prismas compuestos es esencial, ya que las imprecisiones de fabricación de los prismas compuestos causan imprecisiones en el ángulo de desviación, lo que sumado a la dispersión del vidrio y las incertidumbres en el aumento y la detección de picos de la longitud de onda correspondiente reducen la certeza de la medida. El rango espectral de nuestro diseño estuvo restringido principalmente por: la detección espectral y las características de muestreo de nuestra cámara que operaba en lo visible, la ventana espectral dada por los elementos seleccionados para la configuración óptica y la longitud de coherencia de la luz bajo análisis. En comparación con la resolución $0,0089 \text{ nm}$ en un SHS aplicado a una lámpara de sodio, a la resolución en el interferómetro de dos haces, fue que para este caso se controló el aumento de los patrones de franjas, y se limitó principalmente por la apertura de la óptica Mach-Zehnder, el tamaño del detector de la cámara y sus características de muestreo que produjeron una resolución adecuada para la espectroscopia de fluorescencia. Sin embargo, si el aumento de la cámara se reduce y se combina con componentes ópticos más grandes del interferómetro, se pueden lograr resoluciones similares a las reportadas en la espectroscopia Raman Heterodina. La resolución espectral utilizada, 104 cm^{-1} , fue la adecuada pues para el estudio de fluorescencia los espectros de emisión rara vez tienen picos con anchos de línea inferior a 5 nm en $FWHM$. Sin embargo, se espera que al utilizar aberturas ópticas de $2'$ para los divisores del haz del interferómetro, prismas compuestos y espejos, seguido de una ampliación apropiada de $M \approx 1/5, 8$ y algoritmos de deconvolución, el sistema propuesto sea capaz de alcanzar la resolución mínima informada en la literatura de espectrómetros Raman heterodinoss espectrales. Mediante el programa desarrollado en el software Matlab se logró la adquisición de imágenes correspondientes a la iluminación producida por cada camino del interferómetro, la interferencia se eliminó bloqueando una de las rutas a la vez. Las dos imágenes resultantes se agregaron y luego se restaron del patrón de interferencia que se produce cuando se desbloquean ambas rutas. Las franjas obtenidas fueron alineadas a lo largo de

las columnas de la imagen obtenida por la cámara, y se obtuvo un promedio para cada columna anterior a una transformada de Fourier. Para la reproducción de los patrones de las franjas dado por la simulación, se utilizó el arreglo mencionado en la figura 3-1 y la combinación colineal de dos láseres de: He/Ne y N:YAG con longitudes de onda centradas en 632.8 nm y 532 nm respectivamente, fueron utilizados como luz. La calibración (debida a incertidumbres de fabricación y ampliación) se llevó a cabo por medio de las longitudes de onda de los láseres. Las líneas de los láseres rojo y verde se lograron resolver a una resolución de 7.5 nm y 7.1nm en FWHM respectivamente.

Bibliografía

- [1] D. R. Hearn. “Fourier transform interferometry,” Massachusetts Institute of Technology Lincoln Laboratory, Lexington, MA, Tech. Rep. 1053, October 1999.
- [2] W. Harris, F. Roesler, L. Ben-Jaffel, E. Mierkiewicz, J. Corliss, R. Oliverson, and T. Neef. “Applications of spatial heterodyne spectroscopy for remote sensing of diffuse UV-VIS emission line sources in the solar system,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 144-147, no. 0, pp. 973-977, 2005, proceeding of the Fourteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.
- [3] F. L. Roesler. “An overview of the SHS technique and applications,” OSA Technical Digest Series (CD) (Optical Society of America, 2007), no. FTuC1.
- [4] Y. Lin, G. Shepherd, B. Solheim, M. Shepherd, S. Brown, J. Harlander, and J. White-way. “Introduction to spatial heterodyne observations of water (SHOW) project and its instrument development,” May 2005.
- [5] Fellgett, P. B. “On the Ultimate Sensitivity and Practical Performance of Radiation Detectors,” *J. Opt. Soc. Am.* 39 (11): 970–6.(1949) doi:10.1364/JOSA.39.000970.
- [6] Pierre Connes. “Pierre Jacquinot and the beginnings of Fourier transform spectro-metry,” *Journal de Physique II*, EDP Sciences, 1992, 2 (4), pp.565-571.
- [7] “Introduction to Fourier transform infrared spectrometry,” Thermo Nicolet Corporation, 5225 Verona Road, Madison, WI 53711, Tech. Rep., 2001.
- [8] Chantry G. W., Gebbie H. A., Helson C., *Nature* 203, 1052 (1964).
- [9] Hirschfeld T., Chase D. B. *Appl. Spectrosc.* 40, 133 (1986).

- [10] Ferraro J. R., Nakamoto K. *Introductory Raman Spectroscopy*. Primera edición. Academic Press. 1994.
- [11] V. Saptari. *Fourier-Transform Spectroscopy Instrumentation Engineering*. Bellingham, WA: SPIE Press, 2003.
- [12] M.L. Junttila, J. Kauppinen and E. Ikonen. "Performance Limits of Stationary Fourier Spectrometers," *J. Opt. Soc. Am. A*. 1991. 8(9): 1457-1462. doi:10.1364/JOSAA.8.001457.
- [13] J.M. Harlander, F.L Roesler, J.G Cardon et al. "Shimmer: A Spatial Heterodyne Spectrometer for Remote Sensing of Earth's Middle Atmosphere," *Appl. Opt.* 2002. 41(7): 1343-1352. doi:10.1364/AO.41.001343.
- [14] J.M. Harlander, R.J. Reynolds and F.L. Roesler. "Spatial Heterodyne Spectroscopy for the Exploration of Diffuse Interstellar Emission Lines at Far-Ultraviolet Wavelengths," *Astrophys J*. 1992. 396(2): 730-740. doi:10.1086/171756.
- [15] N. Hagen and T.S. Tkaczyk. "Compound Prism Design Principles," *Appl. Opt.* 2011. 50(25): 4998-5011. doi:10.1364/AO.50.005023.
- [16] Hu. Zhilin and A.M. Rollins. "Fourier Domain Optical Coherence Tomography With a Linear-in-Wavenumber Spectrometer," *Opt. Lett.* 2007. 32(24): 3525-3527. doi:10.1364/OL.32.003525.
- [17] H.J.V. Tyrrell and G.K.T. Conn. "The Optical Properties of a Compound Liquid Prism Suitable for Studies of the Raman Effect," *J. Opt. Soc. Am.* 1952. 42(2): 106-113. doi:10.1364/JOSA.42.000106.
- [18] P. Hariharan. "Fourier-Transform Spectroscopy," In: *Optical Interferometry*. San Diego: Academic Press, 2003. Chap. 11, 181-192. doi:10.1016/B978-012311630-7/50000-9.
- [19] N.R. Gomer, C.M. Gordon, P. Lucey, S.K. Sharma, J.C Carter and S.M. Angel. "Raman Spectroscopy Using a Spatial Heterodyne Spectrometer. Proof of Concept," *Appl. Spectrosc.* 2011. 65(8): 849-857. doi:10.1366/11-06298.

- [20] J.R. Lakowicz. "Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy," In: J.R. Lakowicz. editor. *Introduction to Fluorescence*. Boston, MA: Springer US, 2006. 34-35. doi: 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [21] W.J. Smith. "Prism and Mirror Systems," in W. J. Smith. *Modern Optical Engineering*. SPIE Press Book, 2008. Chap. 7, 123-155.
- [22] N. Hagen and T.S. Tkaczyk. "Compound Prism Design Principles, III: Linear-in-Wavenumber and Optical Coherence Tomography Prisms," *Appl. Opt.* 2011. 50(25): 5023-5030. doi: 10.1364/AO.50.005023.
- [23] A. Dávila. "Wavelength Scanning Interferometry Using Multiple Light Sources," *Opt. Express*. 2016. 24(5): 5311-5322. doi:10.1364/OE.24.005311.
- [24] J.M. Huntley and P.D. Ruiz. "Depth-Resolved Displacement Field Measurement," Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2011. 37-103. doi:10.1002/9783527633852.ch2.
- [25] J. Zhao and R. L. McCreery. "Multichannel Fourier Transform Raman Spectroscopy: Combining the Advantages of CCDs with Interferometry," *Appl. Spectrosc.* 1996. 50, 1209-1214.
- [26] G.H. Kaufmann, A.E. Ennos, B. Gale and D.J. Pugh. "An Electro-Optical Read-Out System for Analysis of Speckle Photographs," *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1980. 13(5): 579. doi:10.1088/0022-3735/13/ 5/027.
- [27] J.M. Huntley. "An Image Processing System for the Analysis of Speckle Photographs," *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1986. 19(1): 43. doi:10.1088/0022-3735/19/1/007.
- [28] H. Muhamedsalih, F. Gao and X. Jiang. "Comparison Study of Algorithms and Accuracy in the Wavelength Scanning Interferometry," *Appl. Opt.* 2012. 51(36): 8854-8862. doi: 10.1364/AO.51.008854.
- [29] J.K. Kauppinen, D.J. Moffatt, H. Mantsch and D.G. Cameron. "Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands," *Appl. Spectrosc.* 1981. 35(3): 271-276. doi:10.1366/0003702814732634.

- [30] C.R. Englert, J.M. Harlander, J.G. Cardon and F.L. Roesler. "Correction of Phase Distortion in Spatial Heterodyne Spectroscopy," *Appl. Opt.* 2004. 43(36): 6680-6687. doi:10.1364/AO.43.006680.
- [31] C.R. Englert and J.M. Harlander. "Flatfielding in Spatial Heterodyne Spectroscopy," *Appl. Opt.* 2006. 45(19): 4583-4590. doi:10.1364/AO.45.004583.
- [32] F. L. Roesler. "An overview of the SHS technique and applications," OSA Technical Digest Series (CD) (Optical Society of America, 2007), no. FTuC1.
- [33] Connes, P. "An interferometric spectrometer for selecting by amplitude modulation," *Le Journal de Physique et le Radium*, 19, 215, 1958.
- [34] J. M. Harlander and F. L. Roesler. "Spatial heterodyne spectroscopy: a novel interferometric technique for ground-based and space astronomy," *Proc. SPIE, Instrumentation in Astronomy VII*, vol. 1235, no. 622, July 1, 1990. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1117/12.19125>.
- [35] R. J. Cohen. "Why Astronomy Needs Low-Pressure Sodium Lighting, Preserving the Astronomical Sky," *Proceedings of IAU Symposium 196*, Vienna, Austria: International Astronomical Union (published 2001), p. 81.
- [36] S. Brunsgaard Hansen, R. W. Berg and E. H. Stenby. "An overview of the SHS technique and applications," OSA Technical Digest Series (CD) (Optical Society of America, 2007), no. FTuC1.
- [37] T. Beechem, A. Christensen, S. Graham, and D. Green. "Micro-Raman thermometry in the presence of complex stresses in GaN devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 12, p. 124501, Jun. 2008.
- [38] T. Batten, J. W. Pomeroy, M. J. Uren, T. Martin, and M. Kuball. "Simultaneous measurement of temperature and thermal stress in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors using Raman scattering spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 9, p. 094509, Nov. 2009.
- [39] A. Sarua et al. "Piezoelectric strain in AlGaIn GaN heterostructure field effect transistors under bias," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, p. 103502, Mar. 2006.

- [40] A. Sarua, H. Ji, J. W. Pomeroy, M. J. Uren, T. Martin, and M. Kuball. “Converse piezoelectric strain in undoped and Fe-doped AlGa_N/Ga_N heterostructure field effect transistors studied by Raman scattering,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 8, p. 085004, Aug. 2010.
- [41] K. R. Bagnall and E. N. Wang. “Contributed Review: Experimental characterization of inverse piezoelectric strain in Ga_N HEMTs via micro-Raman spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 6, p. 061501, Jun. 2016.
- [42] K. R. Bagnall, C. E. Dreyer, D. Vanderbilt, and E. N. Wang. “Electric field dependence of optical phonon frequencies in wurtzite Ga_N observed in Ga_N high electron mobility transistors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 15, p. 155104, Oct. 2016.
- [43] S. Choi, E. R. Heller, D. Dorsey, R. Vetry, and S. Graham. “Thermometry of Al-GaN/GaN HEMTs Using Multispectral Raman Features,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 60, no. 6, pp. 1898–1904, Jun. 2013.
- [44] F. Kurzer. “Biuret And Related Compounds,” *Chem. Rev.*, vol. 56, no. 1, pp. 95–197, Feb. 1956.
- [45] G. M. Borstad and J. A. Ciezak-Jenkins. “Hydrogen-Bonding Modification in Biuret Under Pressure,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, no. 4, pp. 762–770, Feb. 2017.
- [46] D. M. D’Alessandro. “Exploiting redox activity in metal–organic frameworks: concepts, trends and perspectives,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 58, pp. 8957–8971, Jul. 2016.
- [47] L. Sun, M. G. Campbell, and M. Dincă. “Electrically Conductive Porous Metal–Organic Frameworks,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 11, pp. 3566–3579, Mar. 2016.
- [48] Eliana Cordero, Ines Latka, Christian Matthäus, Iwan W. Schie, Jürgen Popp. “In-vivo Raman spectroscopy: from basics to applications,” *J. Biomed. Opt.* 23(7) 071210 (28 June 2018).
- [49] M. T. Gebrekidan et al. “A shifted-excitation Raman difference spectroscopy (SERDS) evaluation strategy for the efficient isolation of Raman spec-

- tra from extreme fluorescence interference,” *J. Raman Spectrosc.* 47(2), 198–209 (2016).JRSPAF0377-0486 <https://doi.org/10.1002/jrs.477>
- [50] P. M. Usov et al. “Probing charge transfer characteristics in a donor-acceptor metal-organic framework by Raman spectroelectrochemistry and pressure-dependence studies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 40, pp. 25772–25779, Oct. 2018.
- [51] U. Neugebauer, J. H. Clement, T. Bocklitz, C. Krafft, and J. Popp. “Identification and differentiation of single cells from peripheral blood by Raman spectroscopic imaging,” *J. Biophotonics*, vol. 3, no. 8–9, pp. 579–587, May 2010.
- [52] U. Neugebauer, T. Bocklitz, J. H. Clement, C. Krafft, and J. Popp. “Towards detection and identification of circulating tumour cells using Raman spectroscopy,” *Analyst*, vol. 135, no. 12, p. 3178, Dec. 2010.
- [53] C. Krafft, C. Beleites, I. W. Schie, J. H. Clement, and J. Popp. “Raman-based identification of circulating tumor cells for cancer diagnosis,” 2016, p. 970408.
- [54] L. Fenno, O. Yizhar, and K. Deisseroth. “The Development and Application of Optogenetics,” *Annu. Rev. Neurosci.*, vol. 34, no. 1, pp. 389–412, Jul. 2011.
- [55] K. Svoboda and R. Yasuda. “Principles of Two-Photon Excitation Microscopy and Its Applications to Neuroscience,” *Neuron*, vol. 50, no. 6, pp. 823–839, Jun. 2006.
- [56] G. Angelovski. “What We Can Really Do with Bioresponsive MRI Contrast Agents,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 25, pp. 7038–7046, Jun. 2016.
- [57] A. S. Moody, P. C. Baghernejad, K. R. Webb, and B. Sharma. “Surface Enhanced Spatially Offset Raman Spectroscopy Detection of Neurochemicals Through the Skull,” *Anal. Chem.*, vol. 89, no. 11, pp. 5688–5692, Jun. 2017.
- [58] A. Kalume, L. A. Beresnev, J. Santarpia, and Y.-L. Pan. “Detection and characterization of chemical aerosol using laser-trapping single-particle Raman spectroscopy,” *Appl. Opt.*, vol. 56, no. 23, p. 6577, Aug. 2017.
- [59] S. Krause, M. H. Overgaard, and T. Vosch. “Photon Energy Dependent Micro-Raman Spectroscopy with a Continuum Laser Source,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 11621, Dec. 2018.

- [60] R. L. McCreery. “Raman spectroscopy for chemical analysis.” John Wiley & Sons, 2000.
- [61] R. Panneerselvam et al. “Surface-enhanced Raman spectroscopy: bottlenecks and future directions,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 1, pp. 10–25, Dec. 2018.
- [62] S. Khatibi, M. Ostadhassan, D. Tuschel, T. Gentzis, B. Bubach, and H. Carvajal-Ortiz. “Raman spectroscopy to study thermal maturity and elastic modulus of kerogen,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 185, pp. 103–118, Jan. 2018.
- [63] Q. Zhao and H. D. Wagner. “Raman spectroscopy of carbon-nanotube-based composites,” *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2407–24, Nov. 2004.
- [64] A. Hutton, S. Bharati, and T. Robl. “Chemical and Petrographic Classification of Kerogen/Macerals,” *Energy and Fuels*, vol. 8, no. 6, pp. 1478–1488, Nov. 1994.
- [65] M. Claybourn and M. Ansell. “Using Raman Spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud,” *Sci. Justice*, vol. 40, no. 4, pp. 261–271, Oct. 2000.
- [66] V. D’Elia, G. Montalvo, C. G. Ruiz, V. V. Ermolenkov, Y. Ahmed, and I. K. Lednev. “Ultraviolet resonance Raman spectroscopy for the detection of cocaine in oral fluid,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 188, pp. 338–340, Jan. 2018.
- [67] A. C. Muñoz-Muñoz, J.L. Pichardo, G. Ramos, O. Barbosa-García, J.L. Maldonado, M.A. Meneses, N.E. Ornelas, A. Escobedo and P.L López-de-Alba. “Identification and quantification of furanic compounds in tequila and mezcal using spectroscopy and chemometric methods,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 21, No. 6, pp 1077-1087(2010).
- [68] L. Rocha Osornio, J. L. Pichardo Molina, G. Barbosa Sabanero, J. M. De la Roca, C. Frausto Reyes, R. Huerta Franco and J. A. Martínez García. “Characterization of breast cancer tissue from a rat model with and without cancer: the use of Raman spectroscopy,” *Spectroscopy Letters* aceptado febrero 2014. *Spectroscopy Letters* 48 (6), 393-402 2015. doi:10.1080/00387010.2014.895386

- [69] N. Li, W. Tan, J. Li, P. Li, S. Lee, Y. Wang and Y. Gong. “Glucose metabolism in breast cancer and its implication in cancer therapy,” *International Journal of Clinical Medicine* 2011, 2(110), 128.
- [70] “Raman Spectra of Carbon Nanotubes,” in *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Published by Imperial College Press and Distributed by World Scientific Publishing Co., 1998, pp. 183–206.
- [71] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. “Raman spectroscopy of carbon nanotubes,” *Phys. Rep.*, vol. 409, no. 2, pp. 47–99, Mar. 2005.
- [72] C. Thomsen and S. Reich. “Raman Scattering in Carbon Nanotubes,” in *Light Scattering in Solid IX*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 115–234.
- [73] S. Brunsgaard Hansen, R. W. Berg and E. H. Stenby. “Raman spectroscopic studies of methane-ethane mixtures as a function of pressure,” appear in *Appl. Spectrosc.*
- [74] N. B. Colthup, S. E. Wiberley and L. H. Daly. “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,” (Academic, New York, 1975), 2. ed.
- [75] T. Hirschfeld and B. Chase. “FT-Raman spectroscopy: development and justification,” *Appl. Spectrosc.* 40, 133 (1986).
- [76] S. Brunsgaard Hansen, R. W. Berg and E. H. Stenby. “High pressure measuring cell for Raman spectroscopic studies of natural gas,” *Appl. Spectrosc.* 55(1), xx (2001).
- [77] A. J. Rest, R. G. Scurlock and M. F. Wu. “Design of a variable pressure infrared absorption cell,” *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 21, 1102 (1988).
- [78] J. B. Cooper, K. L. Wise, W. T. Welch, R. R. Bledsoe and M. B. Summer. “Determination of weight percent oxygen in commercial gasoline: A comparison between FT-Raman, FT-IR and dispersive near-IR spectroscopies,” *Appl. Spectrosc.* 50, 917 (1996).
- [79] R. L. McCreery. “Instrumentation for dispersive Raman spectroscopy” in *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*, J.J. Laserna, ed. (John Wiley and Sons Ltd., New York, 1996). Chap. 2, p. 41.

- [80] W. R. Fenner, H. A. Hyatt, J. M. Kellam and S. P. S. Porto. “Raman cross section of some simple gases”, *J. Opt. Soc. Am.* 63, 73 (1973).
- [81] H. W. Schrötter and H. W. Klöckner. “Raman scattering cross sections in gases and liquids” in *Topics in Current Physics, Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, A. Weber, Ed. (Springer-Verlag, New York, 1979), Chap. 4, p. 123.
- [82] B. Wopenka and J. D. Pasteris. “Limitations to quantitative analysis of fluid inclusions in geological samples by laser Raman microprobe spectroscopy”, *Appl. Spectrosc.* 40, 144 (1986).