

T.N.M

S.E.P.



Instituto Tecnológico de Aguascalientes

Desarrollo de un espectrómetro Raman con excitación 532nm

TESIS

Para obtener el grado de: Maestro
en Ciencias de la Ingeniería

PRESENTA:

Alexis Gabriel Hernández Torres

Director de tesis: Dr.Julio Cesar

Martínez Romo

Co-director de tesis: Dr.Marco

Antonio Hernández Vargas

Aguascalientes, Ags., Agosto del 2025



Educación

Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., 5/septiembre/2025
Oficio No. DEPI 593/2025
Asunto: Autorización impresión tesis

C. ALEXIS GABRIEL HERNÁNDEZ TORRES
PRESENTE

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado para Examen de Grado de Maestría, hacemos **constar** que, habiendo revisado el Trabajo de Tesis desarrollado por Usted, bajo el título: "**Desarrollo de un espectrómetro Raman con excitación 532nm**", hemos dictaminado que éste es de aceptarse, por lo que se autoriza su impresión.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica®
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia®*

PRESIDENTE

DR. JULIO CÉSAR MARTÍNEZ ROMO

SECRETARIO

DR. FRANCISCO JAVIER LUNA ROSAS

VOCAL

DR. MARCO ANTONIO HERNÁNDEZ VARGAS

ccp. Archivo
JFLH/yevo



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Adolfo López Mateos #1801. Fracc. Bona Gens
C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 910 5002 ext. 127
e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx
tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx



AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Alexis Gabriel Hernández Torres, mayor de edad, con domicilio ubicado en Diego Rivera #240, Lomas de Santa Anita, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada **Desarrollo de un espectrómetro Raman con excitación 532nm** quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes el cual se regirá por las cláusulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, de la tesis denominada **Desarrollo de un espectrómetro Raman con excitación 532nm**, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (www.repositorionacionalcti.mx/).

SEGUNDA – OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** autoriza al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, a través del Repositorio Institucional del TecNM y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA – TERRITORIO: Los derechos aquí autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Por lo tanto, **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA – DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de **EL AUTOR Y/O TITULAR**, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA – AUTORÍA: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, declara y ratifica que el material objeto de la presente fue realizada por él o por ella sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Aguascalientes, Aguascalientes, a 08 días del mes de septiembre de 2025.

Autor de la Tesis
Alexis Gabriel Hernández Torres

Alexis Gabriel H. Torres
Nombre y firma

Director de Tesis
Dr. Julio César Martínez Romo

Julio César Martínez Romo
Nombre y firma



Educación

Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., **21/octubre/2025**
Asunto: Constancia de Originalidad

CONSEJO DE POSGRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
PRESENTE

El director de tesis de **Alexis Gabriel Hernández Torres**, estudiante de **Maestría en Ciencias de la Ingeniería** con número de control **G23153207**, hace constar que, después de haber realizado la revisión del informe de originalidad generado con la herramienta Turnitin, el trabajo **"Desarrollo de un espectrómetro Raman con excitación 532nm"** es original conforme a los criterios establecidos. El porcentaje de similaridad es de **7%** y se adjunta resumen del reporte.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica®
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia*

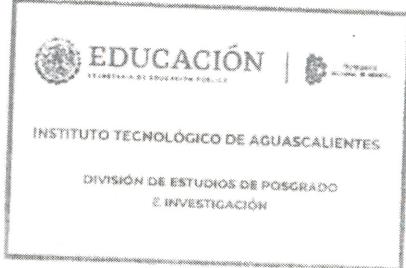
Vo.Bo.

gjulioRd.
DR. JULIO CESAR MARTINEZ ROMO
DIRECTOR DE TESIS

mard 81

DR. MARIO ALBERTO RODRÍGUEZ DÍAZ
COORDINADOR DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA

ccp. Archivo



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Adolfo López Mateos #1801. Fracc. Bona Gens
C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 910 5002 ext. 127
e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx
tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx



Tesis_MCI_Alexis Gabriel Hernández Torres.pdf

-  Alexis Gabriel Hernández Torres
-  Alexis Gabriel Hernández Torres
-  Tecnológico Nacional de Mexico

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::20755:514372327

90 páginas

Fecha de entrega

17 oct 2025, 1:07 p.m. GMT-6

19.614 palabras

Fecha de descarga

21 oct 2025, 1:10 p.m. GMT-6

102.861 caracteres

Nombre del archivo

Tesis_MCI_Alexis Gabriel Hernández Torres.pdf

Tamaño del archivo

2.9 MB

7% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- ▶ Bibliografía
- ▶ Texto citado
- ▶ Texto mencionado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 8 palabras)

Fuentes principales

- | | |
|----|---|
| 6% |  Fuentes de Internet |
| 1% |  Publicaciones |
| 4% |  Trabajos entregados (trabajos del estudiante) |

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Agradecimientos

Este trabajo no pudo haber sido posible sin el apoyo de muchas personas. Agradezco al Dr. Julio Cesar Martínez Romo por orientarme en la realización de este trabajo y darme la asesoría necesario para poder terminarlo, de igual manera agradezco al Instituto Tecnológico de Aguascalientes que me recibió en este programa y que me ha permitido desarrollarme más académicamente.

De manera muy especial agradezco a mis hermanos Rubén y Erick que siempre me han impulsado en seguir mis metas y sueños y a mis padres Rubén y Gaby que siempre han estado conmigo apoyandome.

Resumen

En este trabajo se presenta a través de diferentes experimentos y pruebas el desarrollo de un espectrómetro Raman de bajo costo experimental, se evalúan sus capacidades mediante mediciones de minerales y líquidos y se tratan sus espectros con técnicas de limpiado de ruido y fluorescencia, se utilizan filtros como Savitzky-Golay, métodos de mínimos cuadrados asimétricos e interpolación cúbica. Se trata de explicar por qué los espectros aparecen como aparecen, el origen de la fluorescencia que presentan y de la ubicación de sus picos Raman. Se identifican problemas propios del espectrómetro como ruido provocado por el sensor y mediante los espectros se hace una pequeña aplicación con PCA para clasificación de aceites.

Índice general

Índice de figuras	v
Índice de tablas	vii
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Problemática	2
1.3. Planteamiento del problema	2
1.4. Justificación	2
1.5. Objetivos	3
1.5.1. Objetivo General	3
1.5.2. Objetivos Particulares	3
1.6. Hipótesis	3
1.6.1. Hipótesis del trabajo	3
1.6.2. Hipótesis nula	3
1.7. Estado del Arte	4
1.8. Conclusión	4
2. Marco Teórico	5
2.1. Introducción	5
2.2. Fundamentos del fenómeno Raman	5
2.2.1. La radiación electromagnética	5
2.2. Señales y ruido	8
2.2.1. Fuentes de ruido	9
2.3. Espectroscopía Raman	10
2.3.1. Teoría de la espectroscopía Raman	10
2.3.2. El espectro Raman	12
2.3.3. Representación del espectro Raman	13
2.3.4. Modos vibracionales	14
2.4. Espectroscopía Raman en los materiales	16
2.4.1. La espectral Raman en líquidos	16
2.4.2. La espectroscopía Raman en los minerales	17
2.5. Instrumentación	18
2.5.1. Fuente de radiación	19
2.5.2. Selector de longitud de onda	23
2.5.3. Geometrías de esparcimiento	34
2.5.4. Recipientes para muestras	35

2.5.5. Detectores	36
2.6. Métodos de filtrado y eliminación de ruido	36
2.6.1. Filtro Savitzky-Golay	37
2.6.2. Ajuste por interpolación	39
2.6.3. Método de Mínimos Cuadrados Asimétricos(AsLS)	40
2.7. Análisis de componentes principales (PCA)	41
2.8. Razón discriminante de Fisher	41
2.9. Software de apoyo	42
2.9.1. Python	42
2.10. Conclusión	42
3. Implementación del equipo	43
3.1. Introducción	43
3.2. Características del equipo, configuración y especificaciones	43
3.2.1. Caracterización del filtro Notch	45
3.3. Diseño del instrumento	45
3.4. Conclusión	46
4. Resultados: Caracterización de diferentes materiales	48
4.1. Introducción	48
4.2. Eliminación del ruido de fondo	48
4.3. Minerales	51
4.3.1. Azufre	51
4.3.2. Fluorite	53
4.3.3. Calcite	53
4.3.4. Talco	53
4.3.5. Microlíne	56
4.4. Líquidos	58
4.5. Eliminación de la fluorescencia	61
4.6. Implementación de PCA	64
4.6.1. Aplicación de la razón de Fisher	64
4.7. Conclusión	65
5. Comentarios Finales	67
5.1. Introducción	67
5.2. Comparación de objetivos con el trabajo realizado	67
5.3. Dificultades presentadas	67
5.4. Trabajo futuro	68
5.5. Conclusión Final	68
Apéndice: Códigos Fuente	76
.1. Código Python para depuración de datos	76
.2. Código Python para procesar espectros	77

Índice de figuras

2.1. Diagrama de Jablonski, tomado de [1]	8
2.2. Diagrama de proceso Rayleigh-Raman, tomado de [2]	12
2.3. Espectro Raman de CCl_4 , tomado de [3]	13
2.4. Espectro Raman del Ultramarino, tomado de [2]	13
2.5. Molécula de CO_2 , tomado de [4]	15
2.6. Molécula del agua H_2O , tomado de [5]	15
2.7. Configuraciones instrumentales, tomado de [6]	19
2.8. Componentes ópticos, tomado de [6]	20
2.9. Componentes ópticos 2, tomado de [6]	20
2.10. Espectros Raman de la Chloraseptic, tomado de [7]	22
2.11. Definición de Ancho de banda, tomado de [6]	24
2.12. Ancho de banda de filtro holigráfico vs filtro dieléctrico, tomado de [6]	25
2.13. Monocromadores Czerney-Turner de red y Bunsen de prisma, tomado de [6]	28
2.14. Efecto de rejilla de dispersión, tomado de [8]	28
2.15. Lentes cóncavos y convexos, tomado de [9]	30
2.16. Monocromador Czerney-Turner configuración "X", tomado de [10]	32
2.17. Monocromador Czerney-Turner configuración "Z", tomado de [10]	32
2.18. Monocromador Czerney-Turner configuración "U", tomado de [10]	33
2.19. Monocromador con montaje Eber-Fastie, tomado de [10]	33
2.20. Monocromador con montaje Littrow, tomado de [10]	34
2.21. Monocromador con montaje Rowland, tomado de [11]	34
2.22. Dos configuraciones de la geometría de esparcimiento de 90° , tomado de [7]	35
2.23. Dos configuraciones de la geometría de esparcimiento de 180° , tomado de [7]	35
2.24. Esquemático de un detector CCD, tomado de [3]	37
3.1. Ventana del software Spectrum Studio	44
3.2. Respuesta del filtro Notch a una fuente de luz blanca	45
3.3. Esquema del diseño final del sistema de Espectrómetro Raman	47
3.4. Diseño final del sistema de Espectrómetro Raman	47
3.5. Medidas aproximadas del espacio entre lentes en el arreglo óptico	47
4.1. Ruido de fondo proveniente del espectrómetro	49
4.2. Espectro del Azufre con el ruido de fondo	50
4.3. Espectro Azufre corregido vs Espectro Azufre sin corregir	50
4.4. Espectro del Azufre con la corrección por interpolación cúbica	51

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

4.5. Espectro después de Savitzky-Golay	52
4.6. Espectro antes de Savitzky-Golay	52
4.7. Espectro del Azufre de una base de datos, tomado de [12]	53
4.8. Espectro del Fluorite	54
4.9. Espectro del Fluorite con mejor señal	54
4.10. Espectro del Calcite	55
4.11. Espectro del Calcite obtenido de la base de datos, tomado de [12]	55
4.12. Espectro del Talco	56
4.13. Espectro del Talco obtenido de la base de datos, tomado de [12]	56
4.14. Espectro del Microline	57
4.15. Espectro del Microline de la base de datos, tomado de [12]	57
4.16. Cubeta para muestras de Cuarzo	59
4.17. Espectros de diferentes aceites	59
4.18. Espectros de diferentes whiskies	60
4.19. Espectros de diferentes ginebras	61
4.20. Espectros de brandy y licor de amaranto	62
4.21. Espectro del agua con fluorescencia	62
4.22. Espectro esperado del agua, tomado de [13]	63
4.23. Espectro del agua corregido	63
4.24. Espectro del Calcite corregido	64
4.25. PCA de aceites	65

Índice de cuadros

2.1. Generalizaciones sobre las longitudes de onda en el láser [7]	22
2.2. Clasificación de lentes [14]	29
2.3. Clasificación de los espejos por geometría [14]	31
2.4. Clasificación de los espejos por función [14]	31
4.1. Razón de Fisher entre clases para PC1 y PC2	65

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se describe el protocolo de investigación donde el lector podrá analizar los antecedentes, problemas y motivaciones que conllevaron a la realizacion de este proyecto, logrando así que la interpretación de los resultados sea mas sencilla.

1.1. Antecedentes

El uso de la espectroscopía para el análisis de materiales es un estudio común hoy en día, proporciona información del material dependiendo del tipo de espectroscopía que se use.

Existen diferentes tipo de espectroscopía, por la naturaleza de su interacción o por la región del espectro electromagnético. Las interacciones de la luz con la materia generan diferentes fenómenos medibles, la absorción, la emisión y la dispersión, esta última resulta importante dado que es la responsable del estudio de la espectroscopía Raman. En general el estudio de la espectroscopía se basa en como la materia al ser expuesta por la luz puede absorber, emitir o dispersar ciertas longitudes de onda, en la espectroscopía Raman se mide la disperisión inelástica de la luz, teniendo diversas aplicaciones[3].

El fenómeno de la espectroscopia Raman fué analizado por primera vez por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, a partir de eso fueron apareciendo las primeras aplicaciones, específicamente en líquidos y gases con lámpara de mercurio como fuente de luz, la aparición de nuevas tecnologías como el láser permitió que el estudio Raman evolucionara rápidamente y ya para 1970 se podía encontrar los pimeros espectrómetros comerciales[15][16].

La construcción de espectrómetros actuales toma en cuenta diversos factores, la longitud del láser, usualmente de 532nm o de 785nm, los tipos de sistemas de dispersión, como filtros de banda estrecha o el tipo de sensores, CCD o CMOS los más utilizados actualmente. La portabilidad de estos y la búsqueda de fabricación de bajo costo son factores también considerados, en general la óptica miniaturizada, la electrónica de bajo costo y el procesamiento de señales son avances que integran los espectrómetros actuales[17][18][19].

El estudio sobre la espectroscopía Raman ha tenido avances significativos en los ultimos años tanto como en instrumentacion como en aplicaciones ya sea biomedicina, caracterizacion de materiales e incluso en aplicaciones de machine learning [20][21][22][23]. Su flexibilidad para su uso con materiles orgánicos e inorgánicos y

con diferentes propiedades la convierten en una herramienta poderosa que ha ayudado en diversas investigaciones y trabajos.

1.2. Problemática

Para el estudio de la espectroscopía es necesario equipamiento especializado, el espectrómetro es el instrumento encargado de detectar las longitudes de onda resultantes de la interacción de la luz con los materiales. Disponer de un equipo de estas características resulta costoso y la carencia de equipamiento necesario se convierte en una barrera para la investigación. En el mercado existen equipos comerciales, sin embargo los costos de estos resultan excesivos, la disminución de los costos está relacionada directamente a la manera en que se integra el espectrómetro, la selección de accesorios para la óptica en general y la complejidad de su diseño. El desarrollo de nueva tecnología o de la incorporación de nuevas tecnologías siempre ha significado un reto, en México el estudio de tecnologías como la espectroscopía Raman ha despertado el interés de varias universidades [24] [25] [26], el desarrollo de espectrómetros de bajo costo es un apoyo fundamental para las instituciones, la selección y construcción de equipamiento que opere de forma eficiente forma parte de los retos.

1.3. Planteamiento del problema

Dentro de la área de Espectroscopía y procesamiento Digital de Señales surge la necesidad de dotar de equipo Raman para su uso en nuevas investigaciones usando el menor recurso posible además de evaluar su rendimiento y eficiencia, es así como surge las siguientes preguntas:

¿Es posible diseñar un espectrómetro de bajo costo para la obtención de espectros con el menor ruido posible?, ¿Cuáles podrían ser sus alcances reales?, ¿Qué aplicaciones son posibles desarrollar con él? ¿Qué clases de materiales son posibles analizar con él?

1.4. Justificación

El costo de los espectrómetros limita su acceso a instituciones educativas con laboratorios que cuentan con presupuesto limitado. Siempre es favorable para instituciones contar con más equipamiento, los recursos necesarios para el estudio de la espectroscopía Raman son costosos en general, el desarrollo de un espectrómetro de bajo costo entonces resulta lógico. El uso de este espectrómetro en un entorno educativo permitiría experimentos didácticos sin requerir infraestructura compleja. Las características de el equipo permitirían su personalización e integración de otras herramientas que ayudarian otro tipo de análisis dentro de la espectroscopía Raman, además de que sería más fácil el procesamiento de la señal Raman usando diversos tipos de software para el desarrollo de aplicaciones.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Construcción de un espectrometro Raman de bajo costo para la busqueda de aplicaciones con diferentes tipos de materiales aplicando métodos de filtrado.

1.5.2. Objetivos Particulares

- Comprender que es la espectroscopía Raman.
- Seleccionar una clase de arreglo óptico para el especlómetro Raman de bajo costo.
- Seleccionar una fuente de excitación.
- Entender el funcionamiento de los elementos de dispersión que permiten la selección de longitud de onda.
- Entender el funcionamiento interno del procesador de señal y sistema de lectura utilizado en el espectrometro de bajo costo.
- Adquirir todo el equipo para su correcto funcionamiento.
- Entender y calibrar un software comercial para el uso del especlómetro.
- Identificar que tipo de materiales seran usados para el trabajo.
- Analizar los efectos en las muestras orgánicas e inorgánicas.
- Intentar mitigar los efectos de la fluorescencia en los espectros.
- Intentar corregir el ruido del sensor que pueda estar presente en los espectros.
- Comparar los espectros obtenidos con diferentes bases de datos.

1.6. Hipótesis

1.6.1. Hipótesis del trabajo

Es posible la construcción de un espectrometro Raman experimental de bajo costo así como la identificación de las aplicaciones más adecuadas para este y de sus alcances reales lo que permitirá un enfoque de estudio mas acertado para futuros trabajos.

1.6.2. Hipótesis nula

NO es posible la construcción de un espectrometro Raman experimental de bajo costo así como la identificación de las aplicaciones más adecuadas para este y de sus alcances reales lo que permitirá un enfoque de estudio mas acertado para futuros trabajos.

1.7. Estado del Arte

Como ya se mencionó el equipo para el procesamiento Raman es muy costoso lo que obliga a muchos investigadores de valerse de equipo mas accesible como en esta institución, el trabajo que antecede a este [27] se encargó de conseguir el equipamiento necesario para hacer procesamiento Raman de bajo costo usando un láser de 532nm y tomando con el diversas muestras, otro ejemplo esta en [28] donde se desarrolló un sistema Raman de costo reducido menor a 1000 dolares destinado a detectar líquidos transparentes usando un láser de 405nm y 5mW y un espectrómetro con una resolución de 2nm y un ancho espectral de 200nm, en sus pruebas de validación obtuvieron espectros Raman del agua, etanol y acetato de etilo.

El ruido es otro factor importante en el análisis Raman en [29] proponen un algoritmo de sustracción para la recuperación rápida de espectros Raman basado en el método de suavizado iterativo Savitzky-Golay, en [30] demuestran como el suavizado Savitzky-Golay puede mejorarse mediante la estimación máxima verosimilitud para evitar desviaciones significativas de la señal Raman real, en [31] utilizan varios métodos para reducir el ruido generado por rayos cósmicos, fluorescencia entre otros y aplicando suavizado, entre los métodos se destacan el Savitzky-Golay y la corrección de linea de base ALS.

Las aplicaciones Raman son extensas una de las mas estudiada es la identificación de minerales en [32] hacen una revisión de las técnicas de aplicación Raman en distintas clases de minerales, en [33] se estudian los óxidos de hierro magnéticos como la magnetita o la hematita que desafían la identificación Raman haciendo hincapié en los efectos de oxidación fotoinducida, en [34] evalúan 15 dispositivos comerciales de entre 532nm y 1064nm en sus capacidades para identificar minerales comunes como la hematita, calcita o el cuarzo, estudiando factores como la potencia del láser, ópticas de recolección, filtros notch y modificaciones de pretratamiento como AsLS o suavizado Savitzky-Golay.

Existen otras aplicaciones basadas en la clasificación de espectros en [35] se evalua en análisis de componentes principales (PCA) aplicados en datos Raman desde los pasos de preprocesamiento, en [36] se procesan conjuntos de datos de imágenes Raman que comprenden miles de espectros de baja intensidad que mediante un proceso de automatizado que combina limpieza de datos, corrección de linea de base y PCA revela tendencias químicas globales.

1.8. Conclusión

En este capítulo se dió introducción a lo que se podrá ver en los siguientes capítulos hablando de temas claves que tendrán más sentido conforme se desarrolle el proyecto.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Introducción

En este capítulo se abordan todos los conceptos y temas para poder entender de una manera clara la espectroscopía Raman y cómo esta es usada en diferentes aplicaciones, qué es un espectro y qué se espera ver en un espectro Raman.

2.2. Fundamentos del fenómeno Raman

2.2.1. La radiación electromagnética

Se considera y se representa la radiación electromagnética como un conjunto de campos eléctricos y magnéticos que atraviesan en fase oscilaciones sinusoidales en ángulos rectos entre sí y respecto a la dirección en que se propagan y la mayoría de las propiedades de la radiación electromagnética son descritas a través de un modelo de onda sinusoidal, sin embargo este modelo no contempla algunos fenómenos como lo que son la absorción y la emisión de energía radiante, es por esta razón que se recurre a un modelo de partículas donde la radiación electromagnética se le ve como grupos de partículas o paquetes de energía llamados fotones cuya energía corresponde proporcionalmente a la frecuencia de la radiación[6].

La **emisión** de radiación electromagnética se genera cuando átomos, iones o moléculas pasan a niveles de energía inferiores emitiendo el exceso de energía en forma de fotones, la excitación puede ser provocada de diferentes maneras[6]:

- Bombardeo de electrones u otro tipo de partículas que causan emisión de radiaciones X.
- Exposición a una corriente eléctrica puede ser a través de una

chispa de CA o una fuente de calor lo que puede producir radiación ultravioleta, visible o infrarroja.

- Irradiación con un haz de radiación electromagnética que puede producir fluorescencia.
- Una reacción química exotérmica que puede producir quimiluminiscente.

Dicho esto se puede clasificar la emisión en dos tipos[37]:

1. Emisión espontánea: En este proceso el átomo o la molécula que se encuentra en un estado excitado pierde energía de una manera espontánea emitiendo un fotón sin necesidad de existir una fuente externa, es un proceso natural y lo podemos encontrar por ejemplo en la emisión de una lámpara de vapor de sodio o de filamento de tungsteno.
2. Emisión estimulada: En este proceso donde el átomo o la molécula se encuentran en un estado excitado emite radiación a causa de un fotón externo que tiene la energía adecuada para inducir la emisión de otro fotón.

Tomando esto en cuenta a estas emisiones de luz que salen de cualquier sustancia y que ocurre desde la excitación electrónica de sus estados es llamada luminiscencia y se puede clasificar en dos categorías[1]:

1. Fluorescencia: La tasa de emisión típica de fluorescencia es de aproximadamente 10ns, es casi instantáneo por lo que es un proceso rápido, suelen ocurrir en moléculas aromáticas y se le conoce como flúoroforo las sustancias fluorescentes ya sea una molécula o un grupo de átomos que absorban una longitud de onda determinada y emita una longitud de onda mayor.
2. Fosforescencia: Los tiempos de vida de la fosforescencia suelen estar en el rango de milisegundos a segundos e incluso pueden ser de más duración, los materiales que presentan fosforescencia suelen ser expuestos a la luz y después de varios minutos brillan mientras los electrones regresan al estado fundamental.

Al momento de que una radiación cruza a través de un sólido, líquido o un gas es posible que ciertas frecuencias sean desechadas mediante la

absorción, en la cual ocurre una transferencia energía electromagnética a las distintas partículas de la muestra impulsándolas de su estado común a uno de energía superior, dado que según la teoría cuántica los átomos, las moléculas y los iones poseen un número limitado de niveles energéticos la energía, es necesario que para que ocurra la absorción la energía que cruza debe coincidir de manera exacta con la diferencia de energía que existe entre el estado fundamental y un estado de excitación de la muestra que absorbe y estas diferencias de energía son únicas para cada material[6].

La forma en que interactúa la absorción y la emisión de luz se suele ilustrar a través del diagrama de Jablonski, nombrado así por el profesor Alexander Jablonski, el diagrama en cuestión puede observarse en la Figura 2.1 y describe varios procesos que ocurren en los estados de excitación de una molécula[1].

En este diagrama las transiciones entre los estados están representadas con las líneas verticales las cuales ocurren en un periodo de tiempo corto, aproximadamente 10-15 segundos y que a causa de esto los átomos dentro de la molécula no poseen suficiente tiempo para cambiar de posición apreciable durante la transición electrónica esto es llamado el principio de Franck-Condor[38].

El estado más bajo de energía, el primero y el segundo están representados por S_0 , S_1 y S_2 respectivamente, a través de la Figura 2.1 se pueden ver cómo es que ocurren los fenómenos de absorción, fluorescencia y fosforescencia en una molécula. La molécula absorbe un fotón de energía $h\nu_A$ provocando una excitación desde su estado fundamental S_0 a S_2 o S_1 como sabemos por el principio de Frank-Condor esto ocurre muy rápido, si la molécula se excita hasta el estado S_2 lo común será que pierda una parte de energía de una manera rápida y decaiga a S_1 sin emitir fotones, este proceso es señalado a través de las líneas punteadas. Estando en el estado S_1 la molécula volverá a su estado S_0 en esta ocasión emitiendo un fotón de menor energía (luz con menor longitud de onda) $h\nu_F$ correspondiendo a la fluorescencia siendo un proceso rápido[1],[39].

En ocasiones la molécula cambia de singlete(singlet) representado por S_1 a triplete representado por T_1 a través de un cruce intersistema,

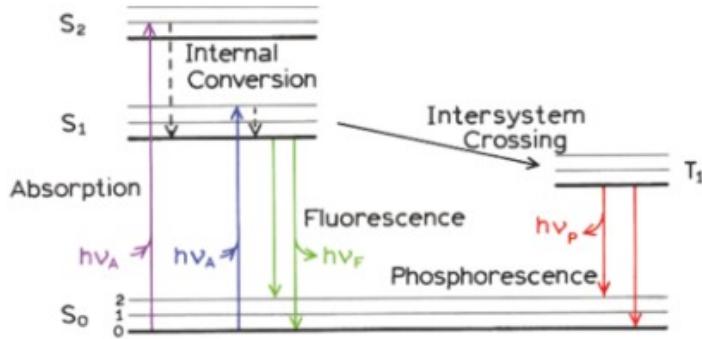


Figura 2.1: Diagrama de Jablonski, tomado de [1]

se dice que un singlete es un estado en que los electrones están emparejados o apareados sin espín neto haciendo sus transiciones electrónicas rápidas y el triplete(triplet) los electrones están apareados o paralelos y comúnmente estando en un nivel de energía más bajo que el singlete, en la Figura 2.1 podemos ver esta transición de S_1 a T_1 y después de T_1 a S_0 emitiendo un fotón $h\nu_P$ de manera más lenta que en la fluorescencia[1],[39].

2.2. Señales y ruido

Cada una de las mediciones lleva consigo dos tipos de información o dos tipos de componentes, la primera es la señal que contiene los datos de interés sobre el objeto analizado y la segunda es información no deseada dado que afecta a la presión de la primera y es llamada ruido. El ruido puede presentarse de distintas formas y algunas no son posibles de evitar, sin embargo, la intensidad del ruido “N” suele ser constante y actúa de manera independiente de la señal “S”, a causa de esto el efecto que tiene el ruido en el error relativo de la medición aumenta en relación que la magnitud de la señal disminuye. Para una señal la magnitud del ruido está dada por la desviación estándar “s” de múltiples mediciones de la intensidad de la señal y la señal está dada por la media “ \bar{x} ” de las mediciones[6].

Así pues, S/N se obtiene mediante:

$$\frac{S}{N} = \frac{\text{Media}}{\text{Desviación Estandar}} = \frac{\bar{x}}{s}$$

2.2.1. Fuentes de ruido

Los análisis de carácter químico pueden verse afectados por dos tipos de ruido, el ruido químico y el ruido instrumental[6].

1. Ruido Químico

Este tipo de ruido es debido a diferentes variables que no pueden ser controladas y que afectan a las características químicas del objeto o del sistema analizado, como variables en temperatura o presión no detectadas, fluctuaciones de humedad, cambios de intensidad en la luz que pueden afectar más a materiales fotosensibles[6].

2. Ruido instrumental

Este tipo de ruido se origina en cada uno de los componentes de un instrumento, como la fuente o elementos donde se lleva a cabo el procesamiento de estos podemos destacar los siguientes[6],[3],[2],[40],[7]:

- **Ruido Térmico o de Johnson**

Es causada por la agitación térmica de los electrones en los componentes electrónicos como los detectores, esta depende de la temperatura, a mayor temperatura mayor ruido causando fluctuaciones de voltaje que aparecen en la lectura como ruido.

- **Ruido de disparo(Shot Noise)**

Este ocurre cuando cualquier partícula cargada cruza una unión, en los circuitos eléctricos estas uniones se encuentran en las interfaces pn de los transistores, crean fluctuaciones de corriente.

- **Ruido de lectura (Readout Noise)**

Este se origina en el proceso de conversión analógico-digital en el detector y es independiente de la intensidad de la señal.

- **Ruido de Láser**

Causado por la inestabilidad de la potencia del láser o de su longitud de onda, estas están presentes es fluctuaciones de su intensidad.

- **Ruido de fondo electrónico(Dark Current)**

Su origen es la corriente residual que existe en el detector es decir cuando no hay luz incidente y aumenta con el tiempo de exposición o la temperatura.

- Interferencias electromagnéticas(EMI)

Es ocasionada por fuentes externas como algunos equipos eléctricos.

2.3. Espectroscopía Raman

A pesar del que en 1923 el físico teórico austriaco Adolf Gustav Stephan Smekal describió el fenómeno de la dispersión inelástica no fue hasta 1928 que fue observado experimentalmente, en este año el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman junto con su estudiante K.S Krishnan realizaron un experimento donde la luz solar se enfocaba con un telescopio sobre una muestra y se colocaba una segunda lente junto a la muestra para recoger la radiación resultante, esta resulto ser diferente de la del haz usado, todo esto era un sistema de filtros ópticos que se utilizó para demostrar la existencia de radiación dispersada con una frecuencia alterada con respecto a la luz incidente, fundamentalmente era espectroscopía Raman y a esta dispersión inelástica fue llamada después dispersión Raman, a causa de esto y por el estudio sistemático del fenómeno en 1931 Raman recibió el premio Nobel de física, al día de hoy el descubrimiento de la dispersión Raman está bien documentado[6],[3],[2],[41].

2.3.1. Teoría de la espectroscopía Raman

Como ya se ha explicado cuando la luz interactua con la materia los fotones pueden ser absorbidos, dispersados o simplemente atravesar la materia y no interactuar con ella, existen casos específicos que nos ayudan a entender el fenomeno de Raman, cuando alguna radiación se dispersa su interacción con la materia puede ser de dos tipos[6],[2]:

1. Elástica

En este tipo de difusión la longitud de onda difundida es igual que el de la fuente de radiación.

2. Inelástica

En esta difusión la longitud de onda difundida cambia con respecto a la fuente.

Este segundo tipo de difusión o dispersión es el que precisamente aprovecha la espectroscopía Raman donde la intensidad de la radiación difundida es registrada en función del corrimiento de la frecuencia de radiación incidente. En el análisis Raman encontraremos tres tipos de dispersiones que nos permitirán interpretar sus espectros [6], [3], [2]:

1. Dispersión Stokes

Este tipo de dispersión ocurre cuando la radiación que ha sido dispersada posee una frecuencia más baja que la radiación de excitación es decir con menor energía.

2. Dispersión Anti-Stokes

Esta es la radiación dispersada que tiene una frecuencia mayor que la frecuencia de la fuente de radiación es decir con mayor energía.

3. Dispersión Rayleigh

La dispersión elástica también está presente, la radiación dispersada con la misma frecuencia de la fuente es conocida como Dispersión Rayleigh.

El proceso de dispersión predominante es el Rayleigh, en la espectroscopía vibracional se miden los cambios energéticos que están asociados al movimiento de los núcleos atómicos en las moléculas, cuando ocurre el fenómeno Rayleigh este es ocasionado dado que la luz solo interactúa con la nube electrónica, esta al ser más ligera los fotones se dispersan con cambios de frecuencia muy pequeños volviendo a su estado original y reemitiendo un fotón con la misma energía de un principio, sin embargo aunque esta dispersión elástica es lo más probable que ocurra, en 1 de cada 10^6 - 10^8 fotones aparece un fenómeno distinto, los núcleos mucho más pesados que los electrones comienzan a moverse provocando un cambio de energía en el fotón dispersado, a este incidente se le conoce como dispersión Raman [6], [2].

En la Figura 2.2 se puede observar el proceso de dispersión de Rayleigh y Raman, 'm' representa el estado vibracional menor de energía y por encima de él están los estados de energía creciente, el estado virtual no es un nivel cuántico real sino una representación de una polarización transitoria de la nube electrónica con una interacción muy breve e insuficiente para excitar electronicamente una molécula. En el

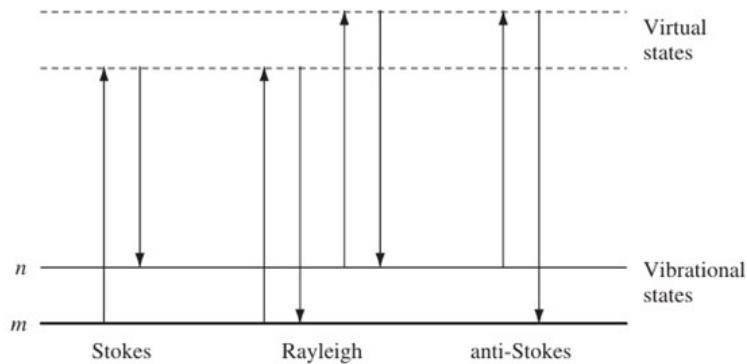


Figura 2.2: Diagrama de proceso Rayleigh-Raman, tomado de [2]

diagrama las flechas representan transiciones de energía entre estados moleculares, las que van hacia arriba representan la excitación al estado virtual, una absorción momentánea de un fotón donde la molécula no logra alcanzar un estado electrónico real. Las flechas hacia abajo representan la emisión del fotón dispersado[2].

2.3.2. El espectro Raman

Sabiendo lo que se ha explicado en la sección 3.3.1 lo que esperaríamos encontrar en un espectro Raman son tres principales secciones que representan cada dispersion de luz, Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes, todas en función del desplazamiento Raman expresado en números de onda (cm^{-1}) y sujetos a la longitud de onda del laser usado. En la Figura 2.3 se puede observar el espectro Raman del tetracloruro de carbono(CCl_4), el eje 'x' nos indica el desplazamiento Raman(Raman shift (cm^{-1})) es decir el cambio de energía vibracional entre fotón incidente y el fotón dispersado, la linea vertical al centro (0) corresponde a la linea Rayleigh donde no hay cambio de energía, los valores negativos corresponden al desplazamiento Stokes y los positivos al Anti-Stokes, el eje 'y' nos indica la intensidad de las señales detectadas. Cada pico corresponde a un modo vibracional de la molécula[3].

En ocasiones los espectros son afectados por el ruido de forma que los picos característicos se envuelven o ocultan detrás de este fenómeno, como ya hemos mencionado en la sección 3.2.1 el ruido es debido a dos principales causas, químicas o instrumentales, dentro de las químicas la fluorescencia es la más notable a simple vista, en ocasiones causadas por impurezas en la muestra o por otro tipo de reacciones de moléculas orgánicas, hay materiales que son más suscep-

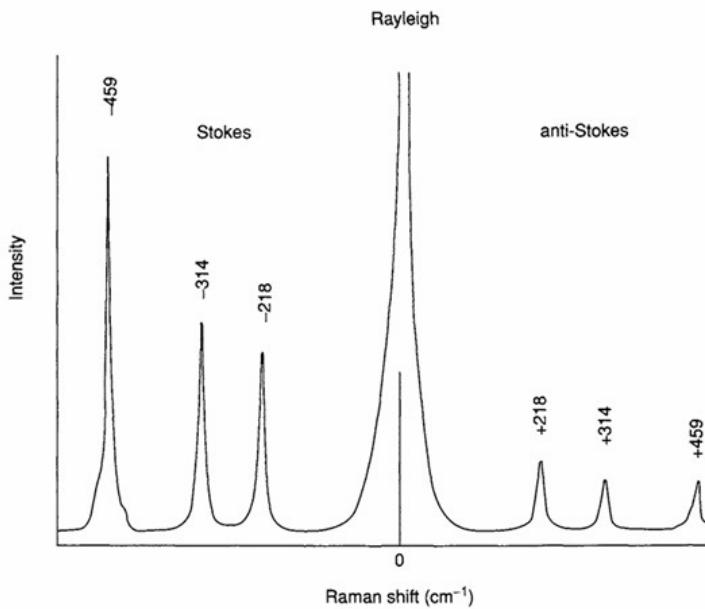


Figura 2.3: Espectro Raman de CCl_4 , tomado de [3]

tibles a este efecto y se suelen utilizar láseres energéticamente menos cargados para evitarlo, sin embargo sigue siendo un problema para el análisis de los espectros [3], [2].

En la Figura 2.4 se puede observar el espectro del Ultramarino mediante una excitación de 406nm la banda ancha de al final corresponde a fluorescencia.

2.3.3. Representación del espectro Raman

En la subsección anterior hicimos referencia a espectros de diferentes materiales, en ellos se pueden identificar las radiaciones correspondientes.

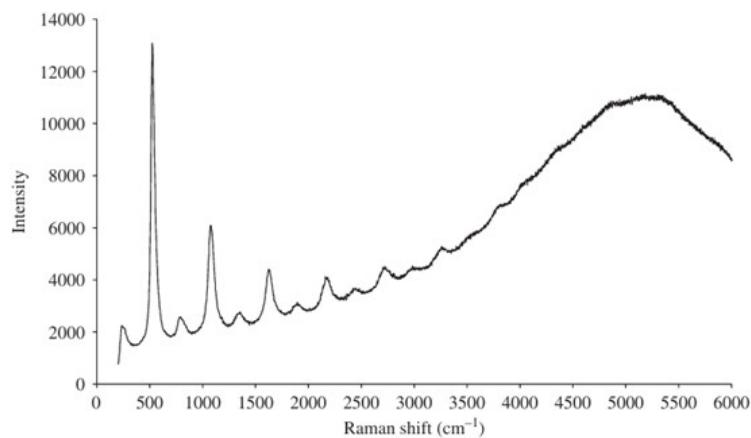


Figura 2.4: Espectro Raman del Ultramarino, tomado de [2]

dientes con la dispersion Rayleigh y las bandas Stokes y anti-Stokes, en el plano las podemos encontrar en la parte indicada como Raman shift o desplazamiento Raman, la representación de sus bandas de dispersión es en función del número de onda normalizado, no se encontrarán longitudes de onda o frecuencias, el número de onda se expresa de la siguiente manera:

$$\bar{v} = 1/\lambda [cm^{-1}] \quad (2.1)$$

Donde \bar{v} es el numero de onda y λ la longitud de onda.

Partiendo de esto un espectro Raman no hace una representación directa de la longitud de onda de la luz dispersada, como ya se mencionó, el espectro representa el desplazamiento Raman, esto es la diferencia entre el número de onda del láser incidente y el número de onda de la radiación dispersada $\Delta\bar{v}$:

$$\Delta\bar{v} = \bar{v}_0 - v_d \quad (2.2)$$

Donde v_0 es el número de onda del laser y v_d es el número de onda de la radiación dispersada. Este valor es característico de los modos vibracionales de la muestra, y no depende de la longitud de onda del láser, lo que hace los espectros Raman fácilmente comparables entre equipos.

2.3.4. Modos vibracionales

Una molécula tendrá energía vibracional debido al desplazamiento periódico de sus átomos desde sus posiciones de equilibrio, consideremos una molécula que tiene N átomos, podemos ubicar la posición de cada uno de los átomos refiriéndonos a ellos a través de tres coordenadas(x,y,z), entonces el número total de valores de coordenadas es 3N y decimos que la molécula tiene 3N grados de libertad, cada valor de coordenadas puede especificarse de manera independiente respecto a las demás. Fijadas ya las 3N coordenadas quedan fijas también las distancias de enlace y los ángulos de enlace de la molécula. La molécula es libre de moverse en el espacio tridimensional sin cambiar de forma, entonces todos los átomos de esta molécula oscilan con la misma frecuencia, la misma fase y tienen amplitudes fijas relativas entre átomos, a esto se le llama modo normal de vibración. Dentro de essta expli-



Figura 2.5: Molécula de CO₂, tomado de [4]

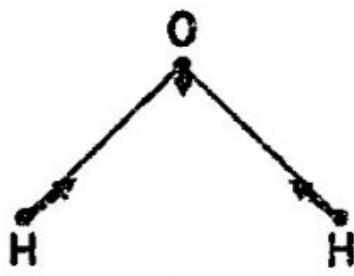


Figura 2.6: Molécula del agua H₂O, tomado de [5]

ción podemos encontrar casos específicos para las moléculas lineales y las no lineales[4][5][42].

Una molécula lineal es aquella donde todos sus átomos están dispuestos sobre una misma linea recta, es decir el ángulo de su enlace es de 180 grados entre cada par de enlace adyacente, un ejemplo es el CO₂ que se puede ver en la Figura 2.5 [4][5][42].

Una molécula no lienal es aquella en donde sus átomos no están todos en la misma línea, adoptan geometrías anguladas o tidimensionales, un ejemplo común es el agua como se ve en la Figura 2.6[4][5][42].

La molécula es totalmente libre de moverse en el espacio, nos referimos a este movimiento anotando en cada instante la posición de su centro de gravedad, para esto se requieren tres valores de coordenadas, este movimiento translacional utiliza tres de los 3N grados de libertad quedando 3N-3. Como generalidad la rotación de una molécula no lineal puede resolverse en componentes alrededor de tres ejes perpendiculares, estos también requieren tres grados de libertad y la molécula dispone de 3N-6 de vibraciones fundamentales, si la molécula es lineal no hay rotación en torno al eje de enlace por lo tanto quedaría 3N-5 de vibraciones fundamentales. Existen dos tipos básicos de modos vibracionales internos en moléculas, cada modo normal implica distintos movimientos de enlace, los enlaces al no ser rígidos y estar unidos por fuerzas elásticas estos pueden cambiar de longitud al recibir energía convirtiéndola en movimiento vibracional, los estiramientos(stretching) y las flexiones(bending) son las clases de estos

movimientos, los estiramientos pueden ser simétricos donde todos los enlaces idénticos se alargan o acortan a la vez o asimétricos donde unos enlaces se alargan mientras otros se contraen[4][5][42].

Las flexiones son cambios en los ángulos entre enlaces estas flexiones pueden ser en el plano, es decir, movimientos donde los átomos se mueven dentro de un mismo plano molecular, una superficie imaginaria en donde se encuentran todos los átomos de una molécula, estas flexiones en el plano pueden ser de dos tipos, tijeras(scissoring) donde dos átomos unidos a un mismo átomo central se mueven hacia adentro y hacia afuera, balanceo(rocking) donde todo el grupo unido al átomo central se inclina alternadamente de un lado a otro. Las flexiones que no son en el plano son aquellas donde los átomos se mueven perpendicularmente al plano principal de la molécula pueden ser meneo(wagging) donde los átomos se "menean" arriba y abajo respecto al plano o torsión(twisting) donde unos átomos giran hacia un lado y otros hacia el lado opuesto[4][5][42].

2.4. Espectroscopía Raman en los materiales

2.4.1. La espectroscopía Raman en líquidos

Una descripción ideal de lo que es la dispersión Raman asume que existen moléculas aisladas girando libremente en todas direcciones, esto deja de ser válido para los líquidos, cada molécula está rodeada de vecinas que modifican el campo eléctrico local expuesta ahora a un campo interno que altera la intensidad efectiva de la excitación, como consecuencia las posiciones de los picos en Raman a veces se corren, se aumenta la anchura de las bandas y existe variación de los espectros por los cambios de temperatura. En los líquidos la rotación se ve frenada por el rozamiento de moléculas vecinas de modo que esas líneas se funden en una banda continua, el espectro de líquidos moleculares puros presentan complicaciones adicionales, los líquidos suelen sufrir más del ruido causado por la fluorescencia. La espectroscopía de en líquidos nos permite analizar la dinámica molecular y las relaciones que pueden existir de la muestra con la temperatura y la presión[2][43].

2.4.2. La espectroscopía Raman en los minerales

En determinadas circunstancias la espectroscopía Raman es útil para aportar información estructural de una amplia variedad de minerales, aunque los espectros infrarrojos son más usados para este tipo de tareas el estudio sistemático de Raman en estos materiales se ha extendido. La identificación suele realizarse a nivel de grupo por ejemplo feldespat, granate o de serie como nefrita. Podemos hablar de algunas de las categorías más estudiadas [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [7]:

- Óxidos de hierro

Todos los óxidos de hierro muestran sus bandas intensas entre 200 y 700cm^{-1} , dependiendo de sus características de aislantes o semiconductores/conductores será como se presente la señal, para lo primero picos fuertes y para lo segundo señales más débiles y bandas anchas.

- Silicatos

Un silicato es un mineral cuya estructura básica es el tetraedro de silicio-oxígeno, existe una gran variedad para su clasificación y al constituir más de la novena parte de la corteza terrestre es ampliamente estudiado, sus modos internos aparecen entre 400 y 1200cm^{-1} , la fluorescencia de fondo dependerá del tipo de silicato que se estudie.

- Feldspar

Es un grupo de minerales pertenecientes a los silicatos en específico a los tectosilicatos, la aparición de los modos internos es amplia desde los 400 a los 1100cm^{-1} , la fluorescencia puede reducirse con láseres de 785nm o de 1064nm, si bien es un grupo perteneciente a una categoría anterior, es ampliamente estudiado.

- Carbonatos

Son minerales por el anión carbonato, un átomo de carbono rodeado por tres de oxígeno, sus modos internos aparecen entre 150 y 1200cm^{-1} .

- Sulfatos

Son minerales formados por un átomo de azufre rodeado por cuatro de oxígeno, sus propiedades raman son variadas con bandas encontradas entre 415 a 1008cm^{-1} .

- Haluros

Son minerales iónicos que presentan un fondo de fluorescencia bajo y suelen tener bandas nitidas.

Aun exsiten otras muchas clasificaciones pero estas fueron las que se encontraron más estudiadas debido tambien a que algunas de esas clasificaciones son de gran utilidad para identificar impurezas en pigmentos una aplicación de Raman muy extendida. También es utilizado la clasificación por oxoaniones en las que los aniones se ordenan segun el número de átomos de oxigeno unidos al átomo central y su geometría de coordinacion, tomando esta en cuenta algunas clasificaciones ya espuestas entrarian en esta clasificación.

2.5. Instrumentación

El uso de cierta instrumentación dependerá de los fenómenos que se quieran observar ya sea la absorción, la fluorescencia, la fosforescencia, la dispersión, la emisión o la quimioluminiscencia, aunque comparten la mayoria de sus partes básicas difieren ligeramente en sus configuraciones, los intrumentos espectroscópicos típos se componen de [6]:

1. Fuente de excitación
2. Recipiente de muestra
3. Dispositivo que aisla una sección del espectro
4. Detector
5. Unidad de procesamiento

En la Figura 2.7 se puede ver diferentes tipos de configuración instrumental para la medicion de espectros, en la a) se muestra la configuración para las mediciones de absorción, en la b) se ve la configuracion para las mediciones de fluorescencia y en la c) para las mediciones de emisión. En la espectroscopía de emisión y la quimioluminiscencia no se requiere fuente de radiación externa, la muestra misma es la emisión [6].

En la Figura 2.8 y la Figura 2.9 se pueden observar las características ópticas de los componentes de la Figura 2.7, estos difieren en pequeñas cosas dependiendo del rango de longitud de onda donde se

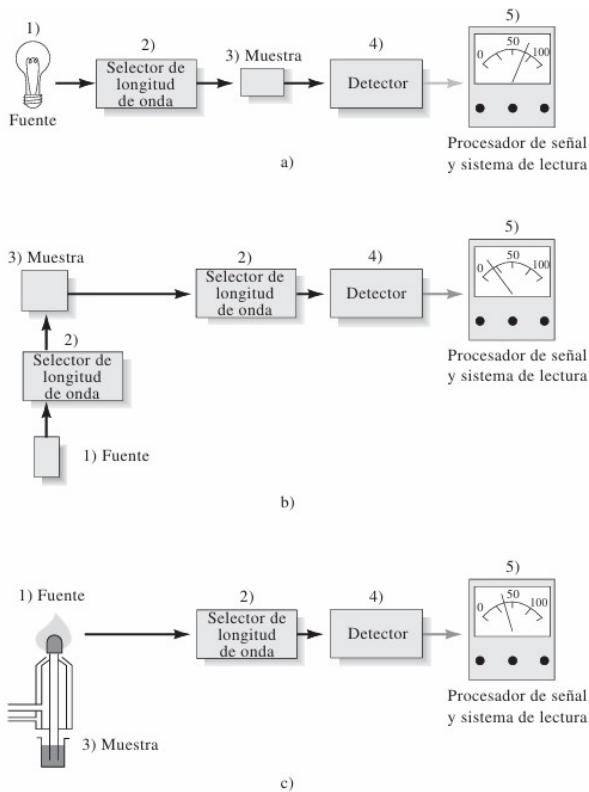


Figura 2.7: Configuraciones instrumentales, tomado de [6]

vaya a trabajar así como de si se trata de un análisis cualitativo, cuantitativo o si es un análisis de espectroscopía atómica o molecular. Es así que en la Figura 2.8 nos muestra dos consideracion la a) que se refiere a los materiales para celdas, ventanas y prismas y la b) que se refiere a selectores de longitud de onda. La Figura 2.9 nos habla de a) fuentes y b) detectores.

Cada uno de estos componentes se puede expandir en sus características específicas dependiendo del tipo de espectroscopía, en este caso los conceptos se ampliaran para la espectroscopía Raman.

2.5.1. Fuente de radiación

Para los estudios de espectroscopía la fuente de luz debe ser lo suficientemente radiante para que sea detectable con facilidad, lo esperado es que la energía que se irradia de la fuente de luz varíe de una forma exponencial con el voltaje de alimentación, esta debe presentar estabilidad, de esta manera podemos clasificar las fuentes en dos[6]:

1. Fuentes continuas

Longitud de onda, nm	100	200	400	700	1000	2000	4000	7000	10 000	20 000	40 000
Región del espectro	RT	UV	Visible	IR cercano			IR			IR lejano	
a) Materiales para celdas, ventanas, lentes y prismas				Fluoruro de litio							
				Sílice o cuarzo fundido							
				Vidrio Corex							
				Vidrio de silicato							
					NaCl						
					KBr						
					TlBr o bien TlI						
						ZnSe					
b) Selectores de longitud de ondas			Prisma de fluorita								
Continuo			Sílice o cuarzo fundido								
			Prisma de vidrio								
				Prisma de NaCl							
		3000 líneas/mm									
			Redes								
				Prisma de KBr							
Discontinuo											
			Cuña de interferencia								
			Filtros de interferencia								
			Filtros de vidrio								

Figura 2.8: Componentes ópticos, tomado de [6]

Longitud de onda, nm	100	200	400	700	1000	2000	4000	7000	10 000	20 000	40 000
Región del espectro	RT	UV	Visible	IR cercano			IR			IR lejano	
(a) Fuentes											
Continuo	Lámpara de Ar										
		Lámpara de Xe									
		Lámpara de H ₂ o de D ₂									
			Lámpara de tungsteno								
				Emisor de Nernst (ZrO ₂ + Y ₂ O ₃)							
					Alambre de níquel y cromo (Ni + Cr)						
Líneas						Globar (SiC)					
		Lámparas de cátodo hueco									
			Rayos láser								
(b) Detectores											
Detector de fotones			Placa fotográfica								
			Tubo fotomultiplicador								
			Fototubo								
			Fotocelda								
			Diodo de silicio								
			Detector de transferencia de carga								
					Fotoconductor						
Detectores térmicos						Termopar (voltaje) o bolómetro (resistencia)					
						Celda neumática de Golay					
						Celda piroeléctrica (capacitancia)					

Figura 2.9: Componentes ópticos 2, tomado de [6]

La radiación emitida cambia solamente en función de la longitud de onda.

2. Fuentes de líneas

Emisión limitada de líneas o bandas de radiación que cada una abarca un intervalo limitado de longitudes de onda.

El primer tipo de fuentes son utilizadas mayoritariamente en la espectroscopía de absorción y de fluorescencia, las fuentes de líneas también son utilizadas en la espectroscopía de absorción atómica y molecular y en la espectroscopía Raman. Una de las fuentes que se han vuelto importante en varios métodos analíticos como la espectroscopía Raman es las fuentes de rayos láser[6].

Las fuentes de rayos láser se les puede considerar fuentes de línea estrecha pero su naturaleza depende del tipo de láser y su diseño, estas fuentes emiten una longitud de onda fija con alta pureza espectral, el primer láser se construyó en 1960 y desde entonces se han encontrado diversas aplicaciones para estos desde espectroscopía de alta resolución hasta estudios de cinética[6].

Los láseres son fuentes de excitación ideales para la espectroscopía Raman, la alta monocromatidad, su enfoque preciso ayudan al análisis Raman y las líneas espurias que pudiesen aparecer son débiles y fácilmente tratables mediante filtros notch o pre-monocromadores[3].

Si bien la forma del espectro depende del tipo de la muestra, los efectos que puede tener el láser en esta depende también de la longitud de onda del láser. En la Tabla 2.1 se mencionan varios puntos a considerar antes de usar un láser con más o menos longitud de onda, en esta se menciona mayor o menor sección transversal esta se refiere a la probabilidad de interacción entre el láser y la muestra, el fondo se refiere a las interferencias no deseadas en la señal, la relación señal ruido(SNR) es crítica en este aspecto, el uso de cierto láser va depender del material a analizar pero tomando en cuenta estos señalamientos nos permitirá predecir algunos aspectos del espectro[7].

Para explicar un poco mejor lo anterior se puede ver el espectro de una medicina común, la Chloraseptic un analgésico oral muy común en los Estados Unidos, en la Figura 2.10 se aprecian tres espectros diferentes tomados con diferentes longitudes de onda, tiempo de exposición y potencia del láser, el espectro 'A' muestra una señal tomada con un láser de 514.5nm, el tinte rojo que está presente fluoresce y cu-

Longitud de onda más corta	Longitud de onda más larga
Mayor sección transversal	Menor sección transversal
Menor ruido del detector	Mayor ruido del detector
Espectrómetro dispersivo	Espectrómetro no dispersivo
Mayor fondo (interferencia)	Menor fondo
Limitado por ruido de disparo del fondo	Generalmente limitado por ruido del detector
Relación señal/ruido (SNR) mucho mayor	SNR menor, requiere mayor potencia láser

Tabla 2.1: Generalizaciones sobre las longitudes de onda en el láser [7]

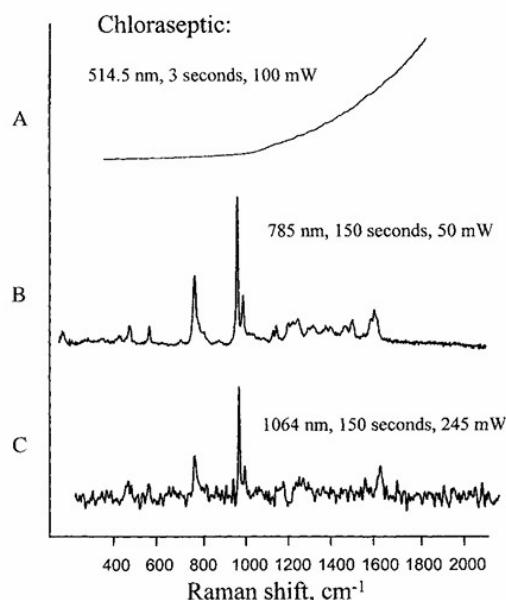


Figura 2.10: Espectros Raman de la Chloraseptic, tomado de [7]

bre la dispersión Raman, en el de 785nm la fluorescencia se reduce de manera considerable provocando que pueda ser visible la dispersión, a 1064nm aunque el fondo es todavía menor la señal comienza a presentar ruido, como se ve la longitud de onda del láser debe ser lo suficientemente larga para evitar fluorescencia pero no tanto que la intensidad de la señal y el ruido se conviertan en un problema[7].

Considerando lo anterior aun existe otro aspecto a considerar para la selección de un láser y es el material con el que esta fabricado.

Antes de que se desarrollara el láser en la década 1960 la fuente de excitación para Raman era usualmente una lámpara de mercurio que estaba equipada con un filtro para transmitir un rango limitado de longitud de onda, la mayoría de los primeros láseres de gas emitían ondas en el rango visible, los láseres de onda continua(CW) como los de Ar^+ , Kr^+ y He-Ne son usados ahora de manera común en la espectroscopía Raman, también son usados comúnmente láseres pulsados

como los de Nd:YAG, diodo y excímeros en aplicaciones de Raman de resolución temporal y Raman UV por resonancia[3].

- CW Láser de gas

El láser de gas opera principalmente en la región visible del espectro electromagnético, los principales gases usados son el Ar^+ (351.1-514.5nm), Kr^+ (337.4-676.4nm), He-Ne(632.8nm).

- Láser de Neodimio-YAG

Este es un tipo de láser de estado sólido, el YAG o granete de itrio y aluminio($Y_3Al_5O_{12}$) es el soporte en forma de varilla de los iones de Nd^{3+} que son lo que generan el láser. Este es fabricado en formato CW y pulsados. La longitud de onda principal es de 1064nm que es ideal para sistemas de FT-Raman que operan en las regiones del infrarrojo y puede ser duplicado en frecuencia con un cristal de intracavidad para operar a 532nm con salidas de 50-200mW, también se pueden obtener salidas a un tercio 355nm y a un cuarto 266nm.

- Láser de diodos

El láser de diodo se pueden obtener en un rango amplio de longitudes de onda, el desarrollo del láser de diodo ultravioleta avanzó significativamente y se podría decir en su totalidad de rango va desde el ultravioleta hasta la infrarroja. Esta clase de láser producen emisión óptica en las uniones p-n de semiconductores, su alta eficiencia con un mínimo de potencia y refrigeración otorga una gran ventaja en comparación con las otras clases de láser.

2.5.2. Selector de longitud de onda

La mayor parte del análisis de espectroscopía depende de radiación en grupos de longitudes de onda limitadas, angostas y continuas llamadas bandas. Un ancho de banda angosto intensifica la sensibilidad y se vuelve más selectivo, el ancho de banda efectivo es una medida inversa de la calidad del dispositivo, un ancho de banda más angosto representa un mejor rendimiento, en la Figura 2.11 se visualiza mejor este concepto. Se pueden encontrar dos tipos de selectores de longitud de onda: filtros y monocromadores[6][8].

- Filtros

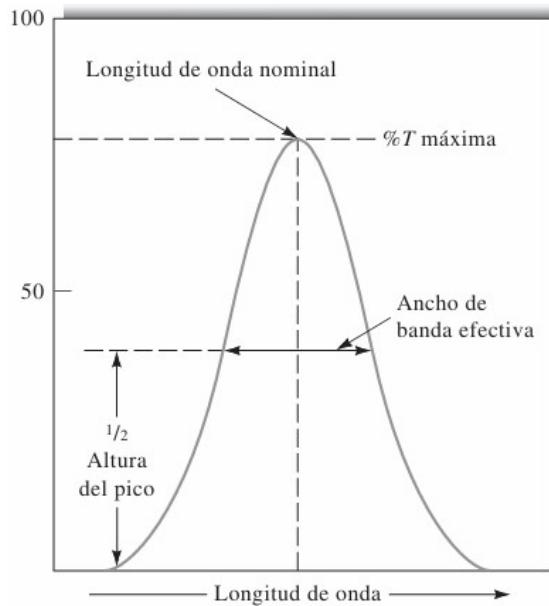


Figura 2.11: Definición de Ancho de banda, tomado de [6]

Para la selección de la longitud de onda se utilizan dos tipos de filtros, los filtros de interferencia que en ocasiones reciben el nombre de filtros de Fabry-Perot y los filtros de absorción. Los últimos están restringidos a la región visible a diferencia de los promeros que funcionan en la región UV, visible e infrarroja [6] [8].

- Filtros de interferencia

Estos depende de una interferencia óptica que le permitan proporcionar bandas angostas, conciste de un dieléctrico transparente, este ocupa el espacio entre dos películas metálicas semitransparentes que a su vez está entre dos laminas de vidrio o de otros materiales transparentes. El espesor de la capa dieléctrica se controla para determinar la longitud de onda transmitida.

Tambien dentro de esta clasificación de filtros de interferencia podemos encontrar los filtros holográficos. Los filtros holográficos funcionan de tal manera que la radiación coherente de un rayo láser choca contra un divisor de rayos dando como resultado dos rayos diferentes que adquieren una nueva dirección, esta basado en una rejilla de Bragg volumétrica, esta estructura difracta algunas longitudes de onda selectivamente de una manera muy precisa, dentro de los mismos filtros holográficos. Tanto para los dielectricos como para los

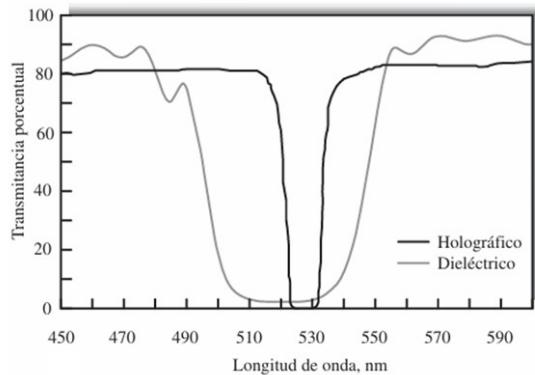


Figura 2.12: Ancho de banda de filtro holográfico vs filtro dieléctrico, tomado de [6]

holográficos podemos encontrar filtros notch y de borde, las principales diferencias que existen entre estos filtros son que los filtros holográficos suelen tener un ancho de banda de bloqueo más estrecho por lo que se espera que deje pasar la dispersión Stokes y anti-Stokes a diferencia del dieléctrico que solo deja pasar alguna de las dos, en la Figura 2.12 podemos ver la diferencia del ancho de banda de los dos filtros.

- **Interferómetro de Fabry-Perot**

Este dispositivo consta de una lámina de material transparente con caras exactamente paralelas revestidas con un material no absorbente y de gran reflexión. Su ancho de banda está determinado por la reflectividad de los revestimientos o espejos y la distancia entre los espejos.

- **Cuñas de interferencia**

Estas están formadas por un par de láminas transparentes separadas por una capa en forma de cuña que está fabricada de un material dieléctrico. El largo de cada lamina va desde 50 a 200nm y las longitudes de onda varian en forma continua a lo largo de la lamina cuando se cambia el espesor de la cuña, seleccionando una posición lineal apropiada se puede aislar una ancho de banda de casi 20nm.

- **Filtros de Absorción**

Se usan en su mayor parte para la selección de bandas en la región visible. Absorbe posiciones seleccionadas del espectro, el más común consta de un vidrio coloreado o de un colorante suspendido en gelatina y colocado entre dos laminas de vidrio, los vidrios coloreados tienen mejor estabilidad térmica.

Para el análisis Raman la clasificación de los filtros ópticos dependerá de la capacidad de permitir el paso de la luz o de bloquearlos, enfocado en frecuencias específicas, es importante señalar que el tipo de filtro necesario depende de que si se va a medir la señal Stokes, la anti-Stokes o ambas, podemos encontrar entonces [5] [3] [2] [6]:

- Filtros de linea

Es un filtro de paso estrecho diseñado para transmitir solamente la longitud de onda del láser ayudando a bloquear luces parásitas.

- Filtros de borde

Son filtros pasa-banda diseñadas para longitudes de onda específicas, pueden ser long-pass para dejar pasar solo las señales Raman Stokes o short-pass para dejar pasar solo las señales Raman anti-Stokes.

- Filtros Notch

Es una clase de filtro ampliamente usada en el análisis Raman, está diseñado para absorber la luz de una frecuencia de un haz de luz de laser incidente. En la espectroscopía Raman este filtro es usado como filtro rechaza-banda encargándose de evitar el paso de la dispersión Rayleigh.

- Monocromadores

La variación en forma continua de la longitud de onda en un intervalo amplio es un requerimiento esencial en muchos métodos espectroscópicos, a esto se le llama barrido del espectro, un monocromador está construido para realizar esta tarea. Un monocromador está constituido de cinco elementos principales [6]:

- Rendija de entrada

Proporciona una imagen óptica regular.

- Espejo colimador

Produce un haz paralelo de radiación.

- Prisma o red de difracción

Dispersa la radiación en longitudes de onda que la componen.

- Elemento de enfoque

Reforma la imagen de la ranura de entrada y la enfoca sobre una superficie denominada plano focal.

- Rendija de salida

Es una rendija de salida en el plano focal para aislar la banda espectral deseada.

Tomando en cuenta que existen dos tipos elementos de difracción se pueden clasificar los monocromadores en [6]:

1. Monocromadores de prisma

Los prismas pueden ser utilizados para dispersar radiación UV, visible o infrarroja, los materiales para construirlos varían ya que dependerán de la región de longitud de onda que se trabaje. Los dos tipos más comunes de prismas es el de 60° fabricado a partir de una sola pieza y el fabricado a partir de cuarzo cristalino pero no fundido uniendo dos prismas de 30°.

2. Monocromadores de red

A través de una red de transición o sobre una superficie de red de reflexión se puede dispersar la radiación UV, visible e infrarroja, siendo la red de reflexión la más habitual. Las llamadas redes de replica que son utilizadas en la mayor parte de los monocromadores se fabrican a partir de una red maestra, esta es una superficie dura, ópticamente plana, polimentada con una gran cantidad de hendiduras paralelas muy cercanas entre sí. Una red para la región UV y visible tienen casi siempre de 300 a 2000 hendiduras/mm.

En la Figura 2.13 podemos observar dos tipos de monocromadores uno es el a) Czerny-Turner que utiliza una red de difracción y el b) Bunsen que utiliza un prisma.

Uno de los aspectos más importantes de los que dependen los monocromadores son los materiales ópticos como las lentes o la rejilla de difracción [8] [6] [9] [14] [52] [53]:

- Rejilla o Red de difracción

La rejilla usa la naturaleza ondulatoria de la luz y sus interferencias constructivas o destructivas, si se considera una placa

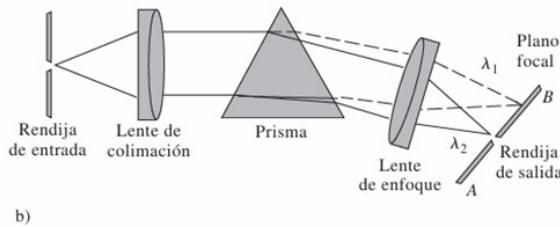
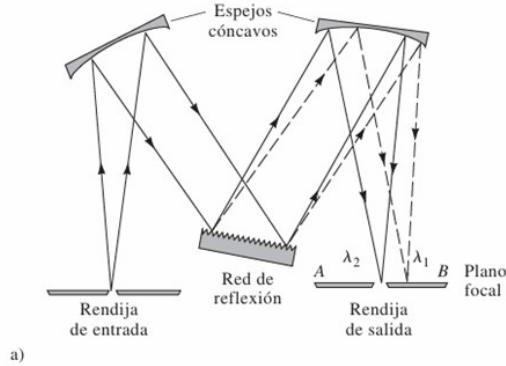


Figura 2.13: Monocromadores Czerny-Turner de red y Bunsen de prisma, tomado de [6]

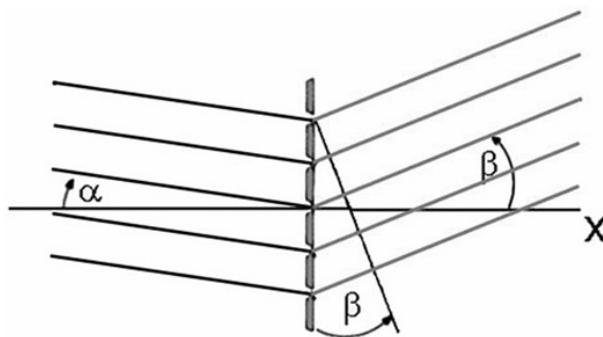


Figura 2.14: Efecto de rejilla de dispersión, tomado de [8]

de vidrio con una serie de ranuras paralelas y se permite que un rayo de luz paralelo la atravesie los frentes de onda que son transmitidos interfieran unos con los otros pudiendo clarificar o atenuar siendo estos efectos una interferencia constructiva o destructiva respectivamente. En la Figura 2.14 se ve el efecto de la rejilla de difracción y la geometría del haz resultante, un haz paralelo que incide con un ángulo α será difractado en el ángulo β por la rejilla de transmisión, siendo este ángulo solo válido para una única longitud de onda, otras longitudes de onda serán difractados en otra dirección que sea válida para estas.

Clasificación	Definición
Lente Biconvexa	Ambas caras convexas
Lente Plano-Convexa	Una plana más una convexa
Lente Bicóncava	Ambas caras cóncavas
Lente Plano-Cóncava	Una cara plana la otra cóncava
Lente Menico	Una convexa más una cóncava

Tabla 2.2: Clasificación de lentes [14]

- Lentes y espejos

Podemos diferenciar las lentes de los espejos en sus definiciones básicas, una lente es un componente óptico fabricado a partir de algún material transparente que fué diseñado para refractar la luz al pasar a través de él, siendo capaz de modificar su dirección para colimar, enfocar, o divergir haces de luz. En cambio los espejos son superficies pulidas que reflejan la luz cambiando la dirección de esta sin transmitirla, es decir idealmente no hay perdida de absorción. En relación de las lentes podemos clasificarlas de distinta manera la primera es por su geometría:

- Lentes esféricas

Las lentes esféricas son muy comunes en los sistemas ópticos, el eje óptico de una lente esférica es un eje de simetría ya que la rotación de la lente en un ángulo arbitrario alrededor del eje óptico la deja con el mismo aspecto que antes. Las lentes esféricas se puede decir que se les encuentra como convexas o cóncavas, las cóncavas siempre se curvan hacia la luz incidente teniendo un centro de curvatura C y su punto focal F en el mismo lado de la luz incidente, mientras que las convexas siempre se curvan en dirección contraria de la luz incidente y su centro de curvatura C y punto focal F se ubican al lado opuesto de la luz incidente, en la Figura 2.15 se puede apreciar las formas descritas anteriormente.

- Lentes asféricas

Estas lentes están diseñadas para que su superficie tengan un perfil matemática más complejo como los son las hiperbolas, parabolas, entre otras. Son fabricadas para resolver aberraciones que no pueden ser solucionadas con

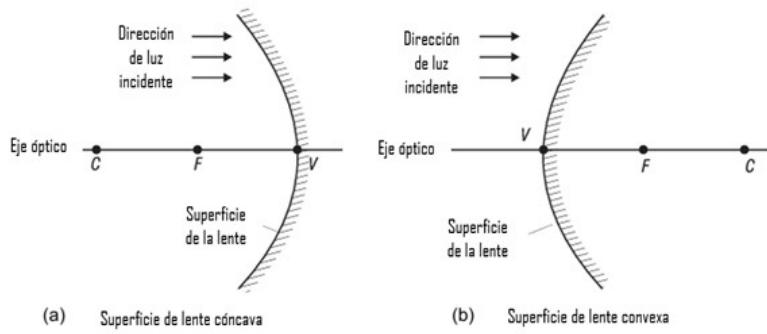


Figura 2.15: Lentes cóncavos y convexos, tomado de [9]

las lentes esféricas.

- Lentes cilíndricas Son lentes con la curvatura en un solo eje y planas en el eje perpendicular, enfocan o divergen la luz en un solo plano, son utilizadas en algunos sistemas láser y en la corrección de astigmatismo. Se pueden encontrar como cilíndricas convexas curvadas en el eje, cóncavas curvadas hacia dentro y tóricas con combinación de curvaturas, para un enfoque plano, divergencia plana y corrección de visión respectivamente.

Otra manera de clasificación es por su función:

- Colimadoras
La función de estas lentes es convertir haces divergentes en paralelos, suelen ser plano-convexas y se pueden usar asféricas para evitar aberraciones.
- Condensadoras
Su función es concentrar la luz en un punto.
- Lentes de enfoque(Convergentes)
Su función es concentrar la luz en un punto focal es decir buscar formar una imagen enfocada en un punto, se pueden encontrar como biconvexas, plano-convexas y menisco convergente.
- Lentes de divergencia
Se encarga de dispersar la luz como si vinieran de un punto focal virtual, es decir que vienen desde un punto donde los rayos de luz parecen converger pero en realidad no ocurre físicamente, la luz no pasa por ese punto pero dado que los rayos divergentes se prolongan hacia atrás

Clasificación por geometría	Definición
Espejo plano	Son espejos con superficies planas
Espejo cóncavo	Superficie curva hacia adentro
Espejo convexo	Superficie curva hacia afuera
Espejo parabólico (interferencia)	Forma de parábola
Espejo hiperbólico	Forma de hipérbola

Tabla 2.3: Clasificación de los espejos por geometría [14]

Clasificación por función	Definición
Espejo dícróico	Estos pueden reflectar o transmitir de una manera selectiva y son usados como filtros en la espectroscopía
Espejo frío	Reflecta la luz disipando el calor
Espejo deformable	Su superficie se puede ajustar de forma controlada para cambiar la trayectoria de la luz

Tabla 2.4: Clasificación de los espejos por función [14]

parece que lo hacen. Pueden ser bicónicas, plano-cónicas y menisco-divergentes.

- Fresnel
Se encarga de reducir peso y grosor manteniendo la potencia óptica.
- Acromáticas
Existen un tipo de distorsiones ópticas que ocurren cuando una lente no puede enfocar todos los colores, estas distorsiones son llamadas aberraciones cromáticas, esta clase de lentes se utilizan para corregirlas, están compuestas de una combinación de lentes convexas y cóncavas.
- GRIN(Gradient-Index)
Su función es variar el índice de refracción radialmente para enfocar sin superficies curvas.

La clasificación anterior no aplica directamente para los espejos ya que estos actúan bajo los principios físicos del cambio de dirección de la luz cuando rebota en alguna superficie (reflexión) y el cambio de dirección y velocidad de la luz al pasar de un medio a otro con diferente densidad óptica (refracción) corresponde más a las lentes. Dicho lo anterior podemos considerar su forma o geometría:

También podemos clasificarlos por su función:

Podemos encontrar diferentes tipos de montajes en los monocro-

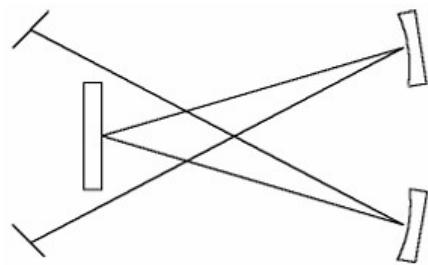


Figura 2.16: Monocromador Czerney-Turner configuración "X", tomado de [10]

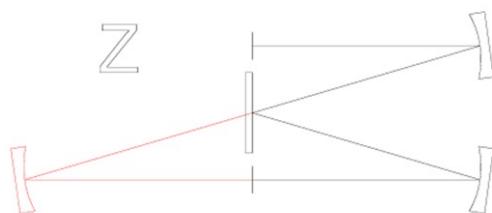


Figura 2.17: Monocromador Czerney-Turner configuración "Z", tomado de [10]

madores, el diseño de estos dependerá de la clase de trabajo que se quiera hacer, los más comunes son los siguientes [10] [8] [6] [54] [11]:

1. Monocromador Czerny-Turner

Es el montaje más popular para rejillas de difracción planas, este utiliza dos espejos esféricos cóncavos fuera del eje idénticos como elementos de colimación y enfoque. Como ventaja es que se logra un alto rendimiento mediante la implementación de elementos sencillos de bajo costo, en la Figura 2.13 la parte a) muestra un monocromador Czerney-Turner en su configuración más común conocida como "W", en la Figura 2.16 se muestra la configuración "X" creada para mitigar la luz parásita aunque también la imagen es rotada, estas dos configuraciones pueden ser consideradas como un subconjunto de la configuración "Z" que se muestra en la Figura 2.17. La configuración en "Z" tiene las rendijas de entrada y salida en lados opuestos de la red de difracción y este es trazado cuando el sistema se despliega. En la Figura 2.18 se puede ver la configuración "U" en esta las rendijas de entrada y salida están en el mismo lado de la red, en esta configuración

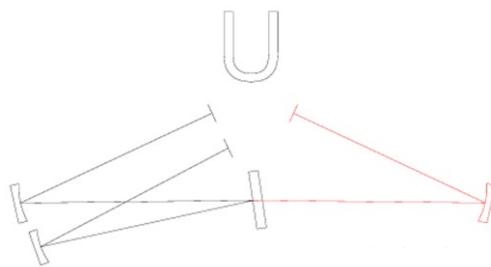


Figura 2.18: Monocromador Czerney-Turner configuración "U", tomado de [10]

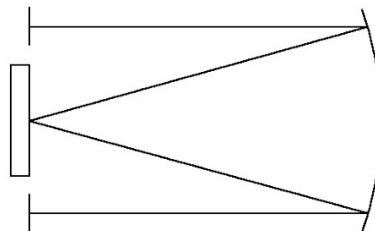


Figura 2.19: Monocromador con montaje Eber-Fastie, tomado de [10]

los espejos parabólicos funcionan mejor en comparación con el funcionamiento de los espejos esféricos que tienen mejores desempeños en las configuraciones "Z".

2. Monocromador Eber-Fastie

Este tipo de montaje puede considerarse una simplificación del montaje Czerney-Turner donde los espejos de colimación y enfoque tienen centros de curvatura coincidentes. En la Figura 2.19 se puede ver su diseño.

3. Monocromador Littrow

En este montaje se coloca una sola lente delante del elemento dispersor a modo de autocolimador, que colima la luz antes de la dispersión y la enfoca posteriormente hacia la rendija de salida. En un inicio este montaje fué diseñado para que funcionara con prismas. Este sistema esta limitado por las propiedades de transmisión de la lente y por regiones espectrales estrechas. En la Figura 2.20 se puede ver el diagrama que corresponde a este Monocromador.

4. Monocromador Rowland

Para el montaje Rowland, la rendija de entrada y la imagen se encuentran en el círculo de Rowland, un círculo de

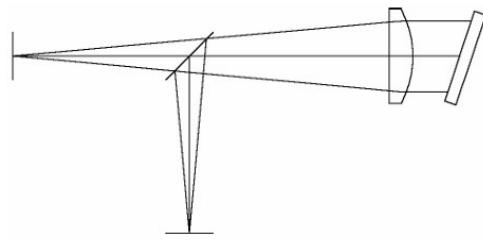


Figura 2.20: Monocromador con montaje Littrow, tomado de [10]

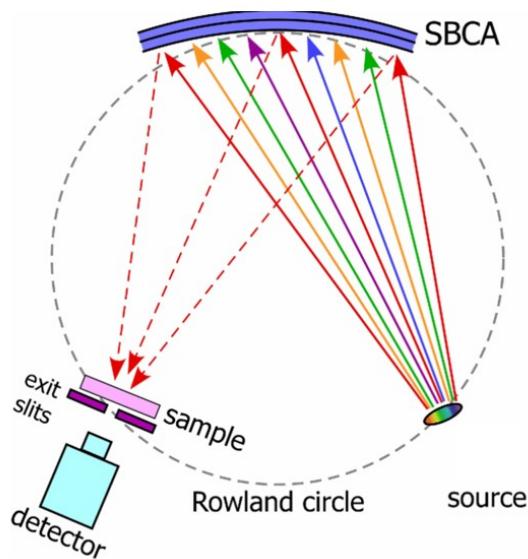


Figura 2.21: Monocromador con montaje Rowland, tomado de [11]

diámetro R tangente a la rejilla cóncava en su vértice. En la Figura 2.21 podemos ver la configuración donde SBCA quiere decir Spherically Bent Crystal Analyzer, esta corresponde a la rejilla conclava del sistema.

5. Monocromador Bunsen

El monocromador Bunsen-Kirchhoff es un tipo de monocromador que utiliza un prisma como medio de dispersión, este se puede ver en la Figura 2.13, tiene un diseño sencillo y actualmente es más utilizada para propósitos educativos.

2.5.3. Geometrías de esparcimiento

Dentro de un espectrómetro Raman los lentes como ya vimos cumplen principalmente funciones de enfoque de la luz en un punto o de recolección de luz dispersada, estas forman geometrías de esparcimiento [7] [2].

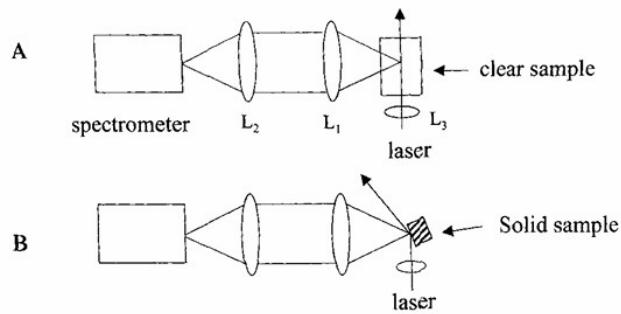


Figura 2.22: Dos configuraciones de la geometría de esparcimiento de 90° , tomado de [7]

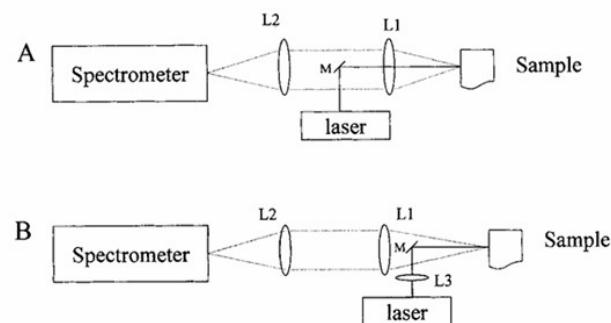


Figura 2.23: Dos configuraciones de la geometría de esparcimiento de 180° , tomado de [7]

- Esparcimiento 90°

El esparcimiento de 90° u ortogonal es una geometría donde la señal Raman creada se recoge en ángulo recto, es usado en configuraciones clásicas donde se quiere minimizar la interferencia del laser directamente reflejado, este se puede ver en la Figura 2.22.

- Esparcimiento 180°

La geometría de 180° o Backscattering es una configuración donde la recolección de la señal Raman se realiza en la misma dirección del laser, es muy común en sistemas para espectroscopía en líquidos, sólidos opacos o materiales reflectantes, este se puede ver en la Figura 2.23.

2.5.4. Recipientes para muestras

Se requieren recipientes para muestras para casi todos los estudios de espectroscopía excluyendo a la de emisión, por lo general se utilizan materiales como el cuarzo o el sílice fundido para trabajar en la región

UV, los vidrios de silicato se pueden usar en la región entre 350 y 2000nm, los contenedores de plastico tambien se utilizan en la región visible, el cloruro de sodio cristalino es la sustancia que más se usa para las ventanas de las celdas en la región infrarroja[6].

2.5.5. Detectores

Existen diferentes modos de poder captar la luz proveniente de la dispersión Raman, de todas estas podemos destacar tres[3]:

- Reconocimiento de fotones(Photon counting)

Los espectrómetros que están equipados con monocromadores y detectores individuales la luz dispersada se capta y enfoca en un tubo fotomultiplicador(PM) que convierte los fotones en una señal eléctrica, el PM consta de un photocátodo que emite electrones cuando los fotones inciden en él.

- Array de fotodiodos

El espectro Raman se obtiene escaneando todo el rango de frecuencias, la detección simultánea de señales Raman en todo el rango de frecuencias se puede realizar mediante detección multicanal, los detectores de fotones multicanal consisten en un conjunto de dispositivos fotosensibles en forma de matriz que pueden convertir una imagen óptica en un patrón.

- Dispositivo de acoplamiento de carga(Charge-Couple Device CCD)

Un CCD es un dispositivo semiconductor basado en silicio con una disposición de matriz de elementos fotosensibles, cada uno de estos elementos genera fotoelectrones y los almacena en cargas en cada pixel. Para leer toda la matriz se lee la fila superior elemento por elemento, moviéndolos de izquierda a derecha y posterior a esto todas las filas se desplazan una hacia arriba para iniciar la lectura de la siguiente. En la Figura 2.24 podemos apreciar como esta constituido este dispositivo.

2.6. Métodos de filtrado y eliminación de ruido

La presencia de ruido en los espectros Raman es un problema extenso, como ya vimos podemos encontrar diferentes fuentes que producen

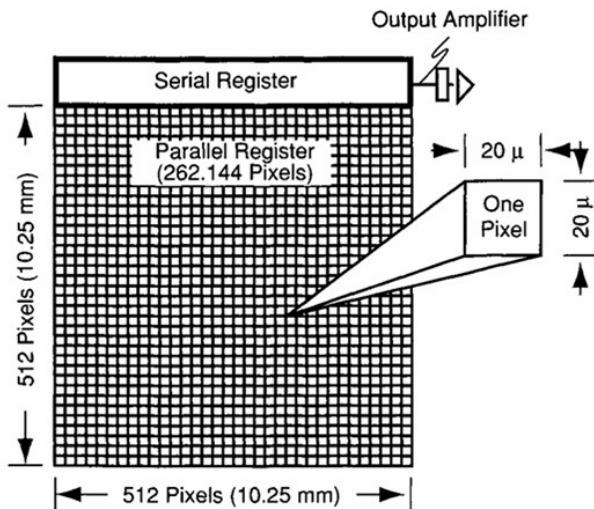


Figura 2.24: Esquemático de un detector CCD, tomado de [3]

el ruido algunas inherentes al material estudiado y al láser con el que se hizo el experimento, el ruido más común para lo anterior es la fluorescencia, usualmente provocada en minerales por impurezas orgánicas mientras que en los líquidos lo usual es que provengan de impurezas en el disolvente estudiado o algún efecto de la cubeta o recipiente. Para intentar eliminar el ruido de la fluorescencia existen métodos de corrección de linea de base. El ruido generado por el instrumento es uno que afecta particularmente a equipos de bajo costo por lo que los métodos para eliminarlo resultan prioritarios para nosotros, tomando en cuenta todo lo anteriormente dicho se usaron tres técnicas para tratar de solucionar estos problemas[55][56][57]:

2.6.1. Filtro Savitzky-Golay

El filtro Savitzky-Golay es un filtro pasa bajas utilizado para el suavizado de señales, inicialmente y aun con frecuencia es utilizado para hacer visibles los anchos y alturas relativos de las líneas espectrales donde los datos han sido afectados por ruido aleatorio. El suavizado de datos parte del supuesto que se mide una variable que varía lentamente y que es afectada por el ruido ya mencionado, en ocasiones resulta de utilidad que cada punto de datos sea remplazado por algún tipo de promedio local de los puntos circundantes, dado que lo normal es que los puntos cercanos midan prácticamente lo mismo este promedio puede reducir el nivel de ruido sin alterar demasiado el espectro. Un filtro digital se aplica a una serie de valores igualmente espaciados.

dos, los filtros digitales de respuesta finita (FIR) son un tipo de filtros que cuya salida depende únicamente de un número finito de muestras pasadas y presentes, este tipo de filtros reemplaza cada valor de datos f_i por una combinación lineal de sí mismo y sus vecinos cercanos:

$$g_i = \sum_{n=n_L}^{n_R} c_n f_i + n \quad (2.3)$$

Donde n_L es el número de puntos a la izquierda, anteriores al tiempo, n_R es el número de puntos a la derecha, posteriores al tiempo y c_n son los coeficientes del filtro, usualmente los filtros FIR operan promediando una ventana deslizante como es la media móvil donde:

$$c_n = \frac{1}{n_L + n_R + 1} \quad (2.4)$$

Sin embargo la media móvil es inadecuada para preservar las características de señales con curvatura, el filtro de Savitzky-Golay intenta resolver esto, la idea es que en lugar de promediar se ajusta un polinomio local a los datos en la ventana deslizante utilizando mínimos cuadrados y evalúa el polinomio en el punto central minimizando así la distorsión de momentos superiores. Para cada punto f_i de la señal ajustamos por mínimos cuadrados un polinomio a los $n_L + n_R + 1$ puntos de la ventana móvil y luego definimos:

$$g_i = P(0) \quad (2.5)$$

En este caso P que es un polinomio que está centrado en i , cuando avanzamos al siguiente punto f_{i+1} repetimos el ajuste en la ventana desplazada.

Para cada ventana de datos de entrada en f_i se ajusta un polinomio de grado M :

$$P(i) = a_0 + a_1 i + a_2 i^2 + \dots + a_M i^M \quad (2.6)$$

Donde i es la posición relativa en la ventana y a_0, a_1, \dots, a_M son los coeficientes a determinar.

La matriz A captura cómo las potencias de i contribuyen al polinomio:

$$A_{ij} = i^j \text{ para } i = -n_L, \dots, n_R; j = 0, \dots, M \quad (2.7)$$

Cada fila corresponde a un punto i en la ventana y cada columna corresponde a una potencia j en el polinomio, en el sistema de ecuaciones normales:

$$(A^T A)a = A^T f \quad (2.8)$$

Donde a es el vector de coeficientes del polinomio y f el vector de datos en la ventana, entonces:

$$a = (A^T A)^{-1} A^T f \quad (2.9)$$

El valor suavizado g_0 es el termino independiente del polinomio (a_0) para poder obtenerlo se analiza primero el caso unitario donde si $\mathbf{f} = \mathbf{e}_n$ es decir un vector con un 1 en la posicion n y 0 en las demás, el coeficiente c_n es el a_0 resultante, y para lo demás la formula general:

$$c_n = \sum_{m=0}^M [(A^T A)^{-1}]_{0m} n^m \quad (2.10)$$

Cada c_n es una combinación lineal de potencias de n , poderada por la primera fila de $(A^T A)^{-1}$.

2.6.2. Ajuste por interpolación

Es común que en ocasiones se conozca el valor de alguna función $f(x)$ en un conjunto de puntos y no tener una expresión analítica para $f(x)$ que nos de la posibilidad de calcular su valor en cualquier punto arbitrariamente. En muchos casos los valores para $f(x_i)$ provienen de multiples mediciones físicas y cálculos numéricos que no son posibles de expresar en forma de función simple, poder estimar $f(x)$ para un x arbitrario trazando una curva suave que pase por los puntos x_i y quizas más alla resulta una tarea fundamental para poder interpretar y predecir el comportamiento de datos obtenidos de algún fenomeno físico. Si el x deseado está entre el mayor y el menor de los x_i el problema se llama interpolación. El sistema de interpolación debe de modelar la función entre los puntos conocidos mediante alguna función pausible, por ejemplo los polinomios.

De manera conceptual la interpolación consta de dos etapas, "ajustar" (una vez) una función interpoladora a los datos y "evaluar" (tantas veces como se quiera) esa función en el punto deseado. Este método

suele ser propenso a errores que aquellos que construyen directamente una estimación a partir de los N valores tabulados cada vez que se necesita. En el caso de la interpolación polinómica es común que se intente conocer los coeficientes del polinomio interpolador, aunque usar esos coeficientes para evaluar la función no se considera recomendable. La interpolación local con vecinos más cercanos produce valores que, en general, no tiene derivadas de primer o mayor orden continuas, el conjunto de puntos locales cambia de golpe y provoca discontinuidad en la derivada de la función interpolada lo que es malo para la suavidad. Cuando la continuidad de derivadas es crucial la interpolación "spline" es decir funciones polinómicas por tramos unidas de forma que sus coeficientes son ligeramente no locales es lo más recomendado.

En este trabajo se utilizó una interpolación cúbica local, la idea es sencilla, llenar o aproximar valores en un tramo de la señal sin tener que recurrir a un polinomio de alto grado global. Para esto primero se selecciona un conjunto pequeños de puntos "confiables" adyacentes al punto de la función a estimar:

$$(x_{i-k}, y_{i-k}), \dots, (x_{i-1}, y_{i-1}), (x_{i+1}, y_{i+1}), \dots, (x_{i+k}, y_{i+k}) \quad (2.11)$$

Donde lo normal es que se tome k puntos a cada lado. Con esas $2k$ muestras se ajusta por mínimos cuadrados un polinomio cúbico:

$$P(t) = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 \quad (2.12)$$

Donde t es una coordenada local centrada en el tramo. Después se realiza una evaluación en todos los x_j de la región "dañada" y se obtiene:

$$y_{nuevo}(x_j) = P(x_j) \quad (2.13)$$

Se remplazan los valores originales por estos de modo que la curva resultante pase de manera suave por la ventana de interpolación.

2.6.3. Método de Mínimos Cuadrados Asimétricos(AsLS)

Los mínimos cuadrados asimétricos son una extensión del método de mínimos cuadrados, en este se asignan diferentes penalizaciones a los errores positivos(sobreestimación) y negativos(subestimación) en

forma de pesos(weights) desiguales. Las penalizaciones son coeficientes (w_+ y w_-) que multiplican el error cuadrático, esto es útil en contextos donde los errores en una dirección son más costosos que en otra, en la espectroscopía se utiliza para reducir el ruido generado por la fluorescencia. El objetivo es minimizar una función de pérdida asimétrica:

$$\min_{\beta} \sum_{i=1}^n w_i (y_i - X_i \beta)^2 \quad (2.14)$$

Donde w_i es un peso que depende del residuo ($y_i - X_i \beta$):

$$\text{Si } y_i - X_i \beta > 0 \text{ (error positivo), } w_i = w_+ \quad (2.15)$$

$$\text{Si } y_i - X_i \beta \leq 0 \text{ (error negativo), } w_i = w_- \quad (2.16)$$

β son los coeficientes del modelo y X_i es la fila i -ésima de la matriz de diseño.

2.7. Análisis de componentes principales (PCA)

El PCA es una técnica estadística de reducción de dimensionalidad en esta se identifican direcciones de máxima varianza en los datos partiendo de una matriz original de mediciones como lo puede ser intensidades Raman en varios puntos y busca ejes a lo largo de los datos que varían más para después proyectar estos datos en un nuevo sistema de ejes ortogonales, el primer componente PC1 es la dirección donde la varianza de los datos es máxima y el segundo PC2 es la dirección orthogonal a PC1 con la siguiente mayor varianza. Aun que no es un método de filtrado es prudente mencionarlo ya que se hará referencia a él más adelante.

2.8. Razón discriminante de Fisher

La razón discriminante de Fisher es un análisis discriminante lineal, su enfoque es encontrar una combinación lineal de las variables que separe las dos clases tanto como sea posible, se busca la dirección a lo largo de la cual las dos clases están mejor separadas en algún sentido. Este criterio relaciona la varianza entre clases y la varianza dentro de las clases[58].

2.9. Software de apoyo

Para el análisis de los espectros es común que se utiliza algún lenguaje de programación que permita el procesamiento de las señales, aplicando filtros o generando aplicaciones, por su amplia selección de librerías es muy común que se utilice Python para esta tarea.

2.9.1. Python

Python es un lenguaje de programación interpretado de alto nivel diseñado por Guido Van Rossum en 1991, es un lenguaje multiparadigma que usa tipado dinámico, dentro de sus muchas librerías existen algunas que nos ayudan para el análisis e interpretación de datos, las usadas en este trabajo fueron: numpy, matplotlib, scipy, pybaseline y sklearn.

2.10. Conclusión

En este capítulo se explicaron todos los conceptos fundamentales para poder entender el desarrollo del proyecto, de esta manera ponemos al lector en el contexto adecuado para que puede seguir el trabajo que se presenta en los siguientes capítulos.

Capítulo 3

Implementación del equipo

3.1. Introducción

El equipo desarrollado fué diseñado tomando en cuenta la reducción de costos, el trabajo consistió en ensamblar todo el equipo siguiendo la configuración óptima, en este capítulo se abordara cómo se logró esto.

3.2. Características del equipo, configuración y especificaciones

El especlómetro y el detector se obtuvieron en una sola unidad ya ensamblada, el diseño cuenta con un especlómetro de Transformada dispersiva tipo Czerny-Turner cruzado fabricado por B&W Tek(Model BTC 110S), la rendija de entrada es de un tamaño fijo de $25\mu\text{m}$, en este mismo se introdujo como elemento difractivo una rendija de 1800 líneas/mm optimizada para trabajar a 532nm en el rango de los 365nm a los 700nm[27].

El detector ya integrado es de tipo CCD de la marca SONY modelo ILX511A, esta compuesto de 2048 pixeles efectivos con un tamaño de $14\mu\text{m} * 200\mu\text{m}$, su conexión a través de la computadora es por puerto USB y se opera mediante un software especializado. Usando este software podemos manipular aspectos del mismo especlómetro como el periodo en el que la luz detectada es acumulada (Tiempo de integración) y también el número de promedios que se tomarán, este especlómetro soporta un tiempo de integración máximo de 65 segundos, el uso de promedios de espectros ayuda a aislar la señal, en el trabajo anterior se hicieron varias pruebas para identificar que tiempo de integración y número de promedios que serían el ideal sin embargo

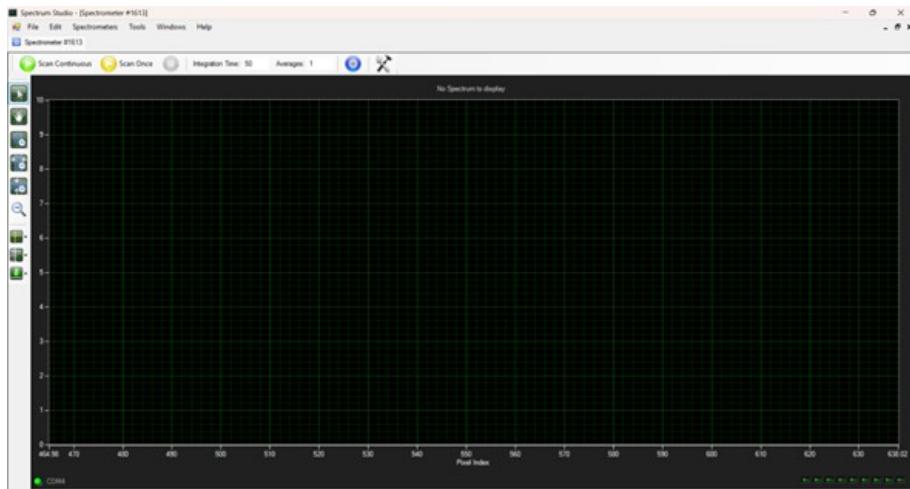


Figura 3.1: Ventana del software Spectrum Studio

no se tomó en cuenta el tipo de material del cual se quería obtener un espectro. En la Figura 3.1 podemos ver el software "Spectrum Studio" que es el que nos permite realizar las tareas anteriormente dichas.

Según las notas del diseño del espectrómetro la resolución óptica que tiene es de 1nm, lo que indica que es posible encontrar bandas que se encuentren en distancias de 1nm o mayores. También se menciona que la resolución espectral tomando en cuenta la resolución óptica y que se usa un láser de 532nm se aleja bastante de la resolución espectral de los sistemas de espectroscopía Raman comerciales que es de aproximadamente 8cm^{-1} esto ya nos da una idea de los problemas que podría enfrentar el sistema para los experimentos[27].

El proceso de alineación óptica para los espejos de enfoque así como para la optimización del espejo de colimación también fueron tareas ya realizadas, se usó un puntero laser de 532nm para la optimización del espejo de colimación, así que se puede decir que el espectrómetro trabaja en relación a esa longitud de onda y para poder usar otra es necesario cambiar eso ajustando la posición del espejo dentro del espectrómetro mientras se usa el software en el "Escaneo continuo" de forma que este lea continuamente el espectro de la luz de entrada[27].

El equipo utilizado está equipado para trabajar en el rango de 356nm a 700nm con una resolución espectral de 1nm para replicar por completo las condiciones en que fue usado anteriormente se recalibró para el rango de 465nm a 638nm con la ayuda de una fuente de luz fluorescente encontrando los picos y relacionando los píxeles con la longitud de onda, el software te permite modificar esa escala a través de una ecuación de tercer orden resultante de un proceso de

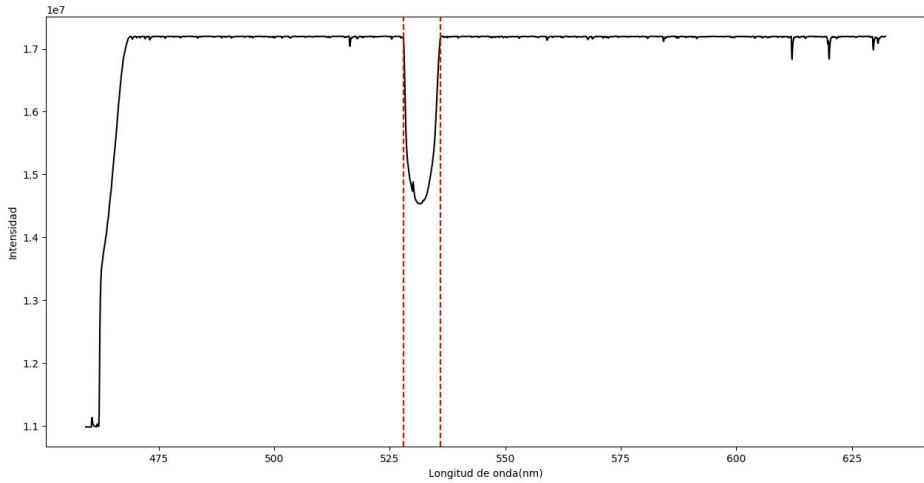


Figura 3.2: Respuesta del filtro Notch a una fuente de luz blanca

mínimos cuadrados, las constantes las crea este mismo relacionando pixeles con la longitud de onda esperada[27].

3.2.1. Caracterización del filtro Notch

El filtro Notch es utilizado para el bloqueo y la transmisión de longitudes de onda específicas, en este caso para el bloqueo de la longitud de onda del láser es decir de 532nm y de la transmisión del efecto Raman resultante de una prueba, se realizaron pruebas específicas para poder conseguir sus características de bloqueo. Se utilizó una fuente de luz blanca que incidió a través del filtro atrapando la luz resultante en nuestro espectrómetro, en la Figura 3.2 se observa la respuesta del filtro Notch, la luz saturó el espectrómetro y gracias al filtro se formó un valle aproximadamente entre la longitud 528nm y 536nm dejando pasar las longitudes de onda mayores de 536nm hasta 632nm aproximadamente y menores a 528nm hasta 470nm aproximadamente. Gracias al trabajo anterior sabemos que el funcionamiento óptimo para el filtro se da cuando este es ubicado a 90 grados con respecto a la normal tomando como normal el haz de luz láser y rotado con una inclinación aproximada de 0 a 2 grados[27].

3.3. Diseño del instrumento

El diseño final que se usó se basa en una geometría de esparcimiento de 90 grados, apartir de esta se fueron incluyendo varios instrumentos

ópticos para lograr el efecto Raman esperado, se incluyeron:

- Filtro de linea (FL)
- Divisor de haz de luz (BS)
- Filtro Notch
- Lente de enfoque(L)

El diseño final del instrumento logró un aprovechamiento de las características de los accesorios ópticos así como una reducción de tamaño del sistema. La introducción del FL con longitud de onda central de 532nm y un ancho de banda de 10nm ayuda a que la transmisión de la longitud de onda del láser sea selectiva reduciendo el ancho espectral del láser, el BS garantiza que el haz de luz que regresa de la muestra atraviese perpendicularmente el filtro Notch, el BS está optimizado para longitudes de onda en el rango de 400nm a 700nm con una relación de 50/50 transmisión/recepción. Las L ayudarán a enfocar el haz de luz en un punto sobre la muestra y el detector. Se menciona también que alejar L del filtro da diferentes resultados, la primera es la reducción de la interferencia del láser sobre el espectro y la segunda es que la intensidad de las crestas tiene una relación inversamente proporcional respecto a la distancia. Dicho esto el esquema del diseño del sistema se observa en la Figura 3.3 y en la Figura 3.4 se ve el sistema físicamente[27]. En la Figura 3.5 se muestra el arreglo óptico con las medidas aproximadas en los espacios entre las diferentes lentes, cabe decir que estos espacios pueden variar dependiendo del efecto que se busque al final en la medición sin embargo este fue el que se utilizó durante todos los experimentos así que el arreglo fue fijado temporalmente con cinta.

3.4. Conclusión

En este capítulo se contextualizó sobre las características del equipo desarrollado de manera que se pueda entender cuales son las posibles limitaciones del equipo y el porque es como se desarrollaran los siguientes capítulos.

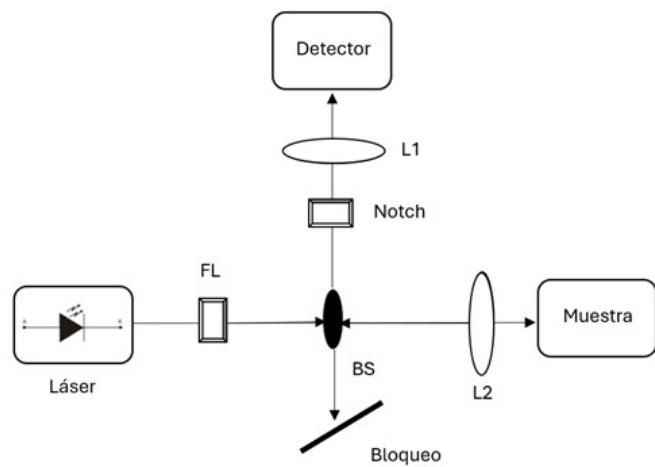


Figura 3.3: Esquema del diseño final del sistema de Espectrómetro Raman

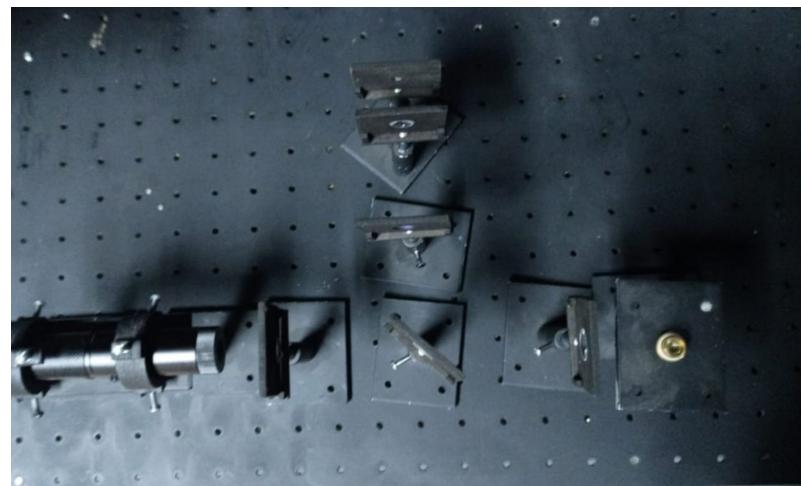


Figura 3.4: Diseño final del sistema de Espectrómetro Raman

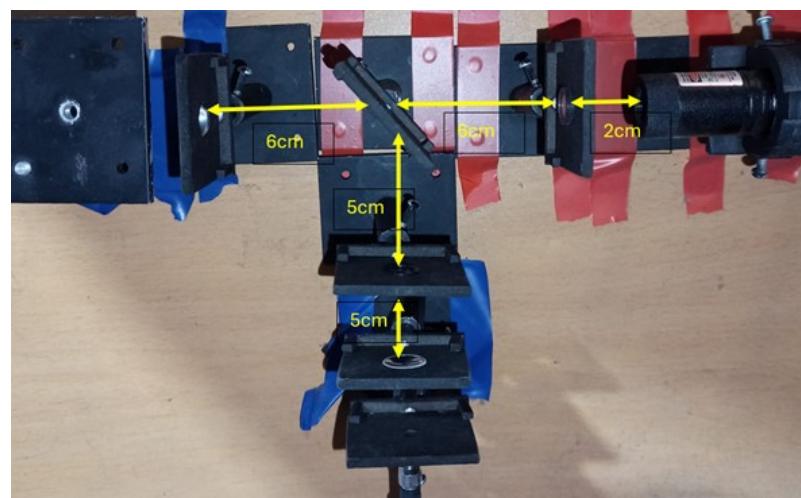


Figura 3.5: Medidas aproximadas del espacio entre lentes en el arreglo óptico

Capítulo 4

Resultados: Caracterización de diferentes materiales

4.1. Introducción

En este capítulo se abordará como fue que se obtuvieron los espectros de diferentes materiales y cuales fueron los problemas a los que se enfrentó en este proceso. Los experimentos fueron realizados en un cuarto oscuro de paredes pintadas de negro y sin ventanas. Para probar las capacidades del instrumento se decidió tomar materiales sólidos y líquidos para tratar de caracterizarlos obteniendo sus espectros, de algunos de ellos se pudo comparar sus espectros con bases de datos. Antes de realizar las mediciones de los espectros se probó el instrumento sin ninguna muestra para tratar de encontrar fuentes de ruido provenientes de este mismo.

4.2. Eliminación del ruido de fondo

En el cuarto oscuro ya mencionado se realizó una prueba con el espectrómetro sin muestra, como resultado se pudo encontrar ruido de fondo que se repetía en forma en todas las pruebas, como se puede ver en la Figura 4.1 este ruido aparece en todo el rango del espectro que tenemos y varía solo en su amplitud. En la Figura 4.2 podemos ver un espectro medido del mineral Azufre, comparandolo con el espectro del ruido de fondo es visible la manera de que este ruido también aparece en el espectro del Azufre y que ademas su amplitud ha cambiado, es notable el pico de ruido que aparece en el área de rango del filtro notch y los picos que aparecen después de los 600nm.

Para solucionar este problema se optó por restar el ruido de fondo

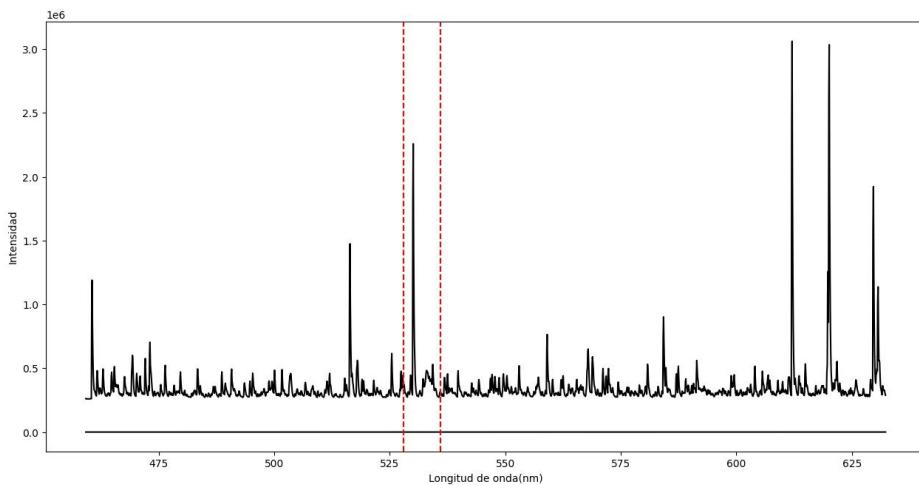


Figura 4.1: Ruido de fondo proveniente del especlómetro

en cada uno de los espectros obtenidos, sin embargo con esto surgió otro problema, como ya se mencionó la amplitud en las que aparece este ruido varía en cada medición por lo que para cada espectro se debía restar este ruido multiplicado por una constante que se adecuara a la amplitud presentada en esa medición. Entonces el método usado se puede expresar de la siguiente manera:

$$\text{Espectro_Corregido} = \text{Espectro_con_ruido} - (\text{Ruido} * \alpha) \quad (4.1)$$

Donde α es la constante única para cada medición. En la Figura 4.3 podemos ver al espectro corregido en azul, si bien los picos de al final reducieron su tamaño algunos otros lo conservaron, se necesitará otro método para corregir esto. También las líneas se suavizaron y cabe destacar que la presencia de este ruido no es tan notable en este mineral dado a la intensidad del espectro pero en otros estará más presente y podrá opacar al espectro.

Aunque el espectro mejoró bastante aun existían picos prominentes en el espectro que no pertenecían al material analizado, así que primero se decidió desechar toda la información menor al número de onda 0, lo correspondiente al anti-Stokes, y mediante un algoritmo de interpolación cúbica se sustituyeron esos picos por una función que correspondiera más al espectro, en la Figura 4.4 podemos ver el resultado. Para mejorar también el suavizado del espectro se le aplicó

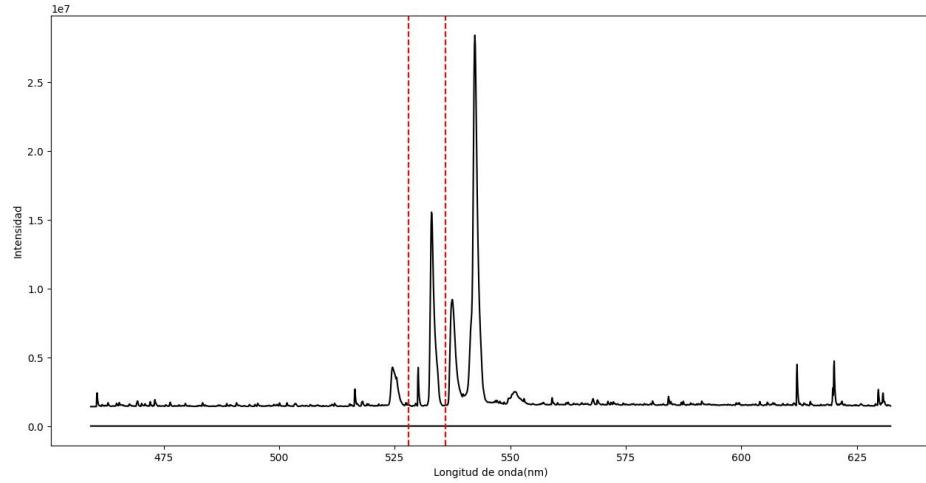


Figura 4.2: Espectro del Azufre con el ruido de fondo

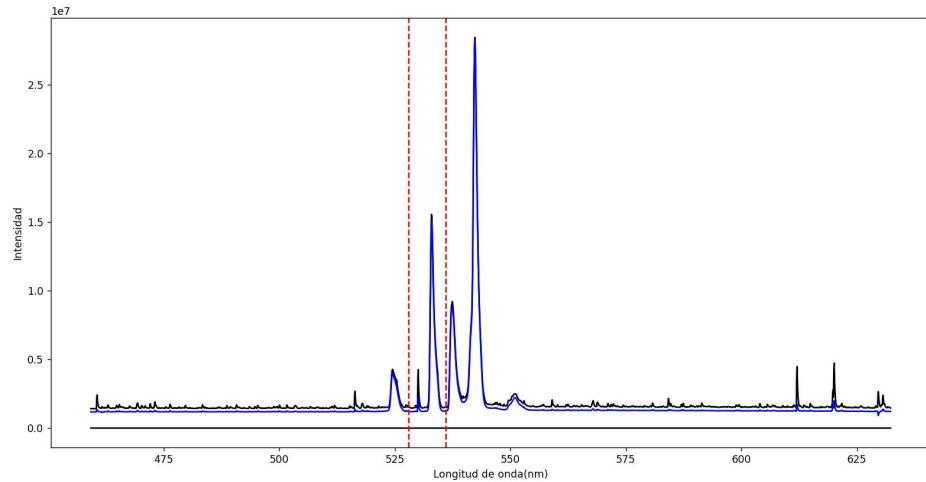


Figura 4.3: Espectro Azufre corregido vs Espectro Azufre sin corregir

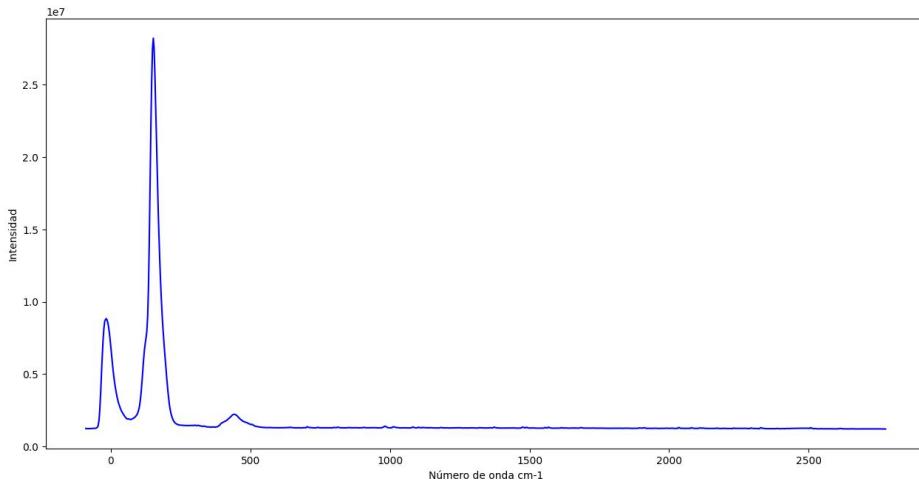


Figura 4.4: Espectro del Azufre con la corrección por interpolación cúbica

un filtro de Savitzky-Golay, como podemos ver en la Figura 4.5 el filtro mejoró bastante el aspecto del espectro. Todo el procesamiento de las señales Raman fue realizado con el lenguaje Python 3 en el IDE PyCharm, el software de Spectrum Studio nos proporciona una tabla de datos que corresponde a las magnitudes y longitudes de onda del espectro sensado, estos datos son los que se procesan, en los apéndices 1 y 2 podemos encontrar el código que se uso para el procesamiento.

4.3. Minerales

Se utilizaron 16 diferentes minerales de los cuales se tomaron diferentes espectros para analizar como respondían al láser y ver si se podía obtener sus espectros, los tiempos de integración para todos los minerales fueron de 1 segundo, el número de muestras de 100. De los 16 minerales analizados solo de 5 contando el Azufre se obtuvo un espectro relevante.

4.3.1. Azufre

El primer mineral en analizar fue el Azufre como se puede ver en la Figura 4.4, el espectro de este mineral era facil de ver y aun reduciendo el tiempo de integración y el número de muestras aun era muy visible. Podemos compararlo con la base de datos del proyecto RRUFF [12] una página especializada en recolectar espectros de diferentes minerales de fuentes confiables, en la Figura 4.7 podemos

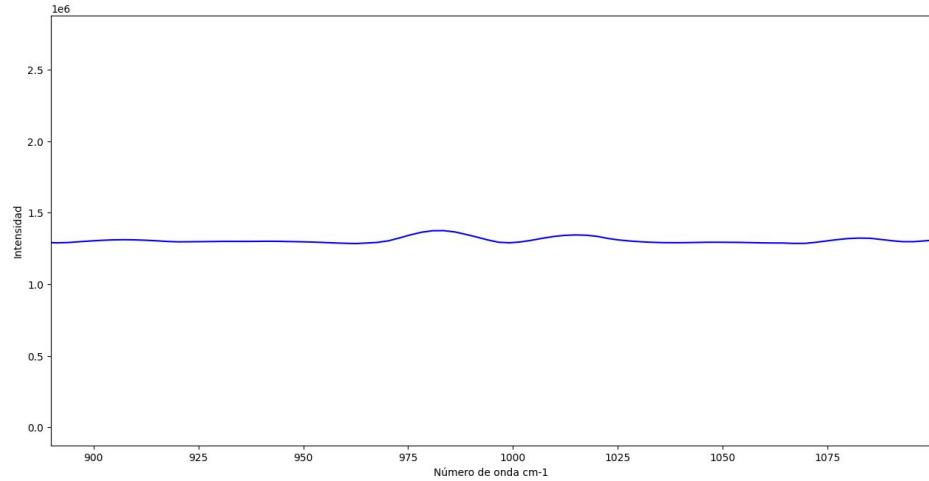


Figura 4.5: Espectro después de Savitzky-Golay

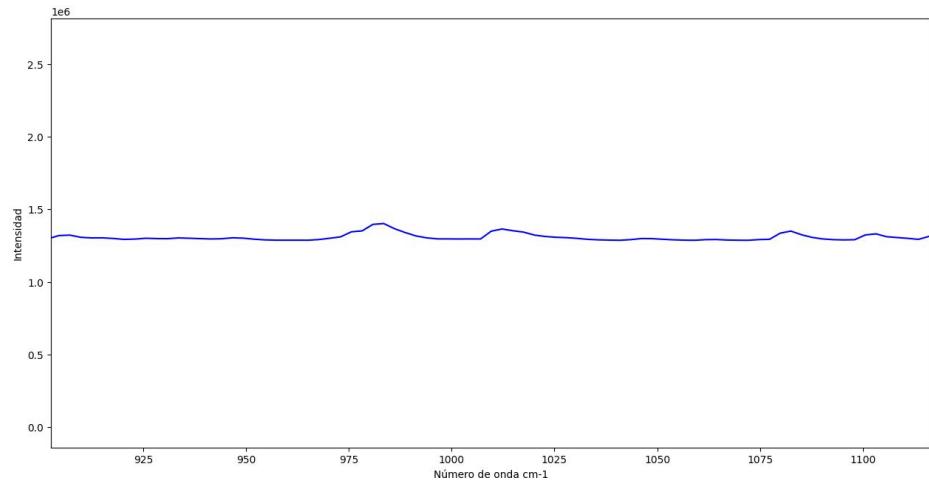


Figura 4.6: Espectro antes de Savitzky-Golay

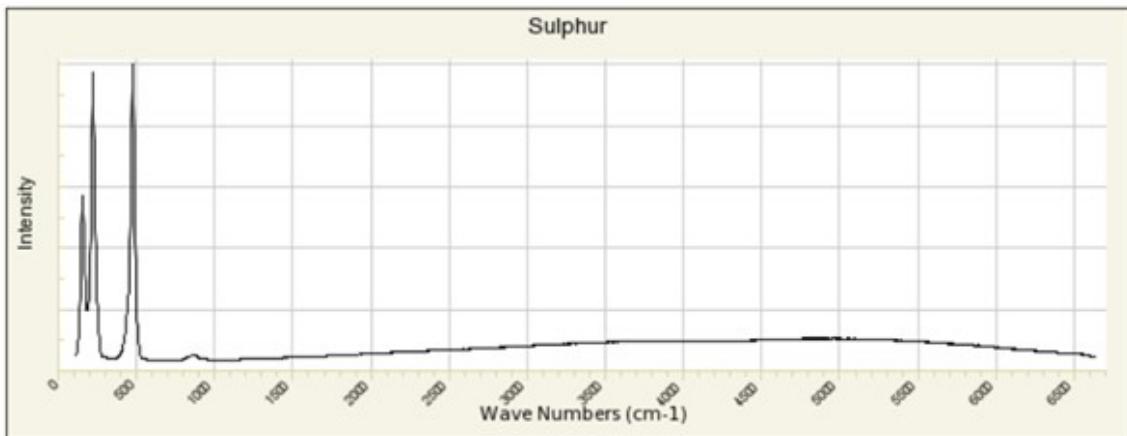


Figura 4.7: Espectro del Azufre de una base de datos, tomado de [12]

observar el espectro de la base de datos proporcionado por la Universidad de Arizona del departamento de geología y encontrar similitudes con el espectro medido.

4.3.2. Fluorite

El espectro del Fluorite presentó un ruido de fluorescencia muy presente, comparandolo con el espectro de la base de datos, se observó que la fluorescencia esta muy presente en este mineral usando una fuente de 532nm, probablemente por alguna impureza orgánica o por tener centros lumínicos de algún material que esta presente en la muestra. En la Figura 4.8 podemos observar el espectro obtenido y como es que la fluorescencia cubre los posibles picos. Se obtuvo un mejor espectro en solo una ocasión que se puede ver en la Figura 4.9.

4.3.3. Calcite

Al igual que con el Fluorite el Calcite presentó fluorescencia sin embargo en este aun se podian ver algunos picos y era posible compararlo con la base de datos, en la Figura 4.10 se puede ver el espectro obtenido y en la Figura 4.11 se ve el espectro obtenido en la base de datos, este espectro se obtuvo en la Universidad de Arizona del departamento de geología, se usó un láser de 532nm al 100 porcientos de 150mW.

4.3.4. Talco

El Talco presentó fluorescencia como se ve en la Figura 4.12 pudiese ser por algunas impurezas de sales en la muestra, en la base de

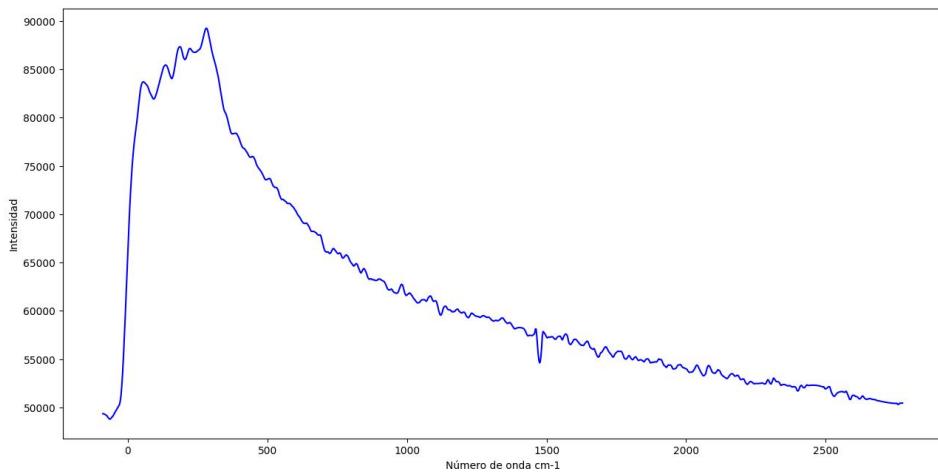


Figura 4.8: Espectro del Fluorite

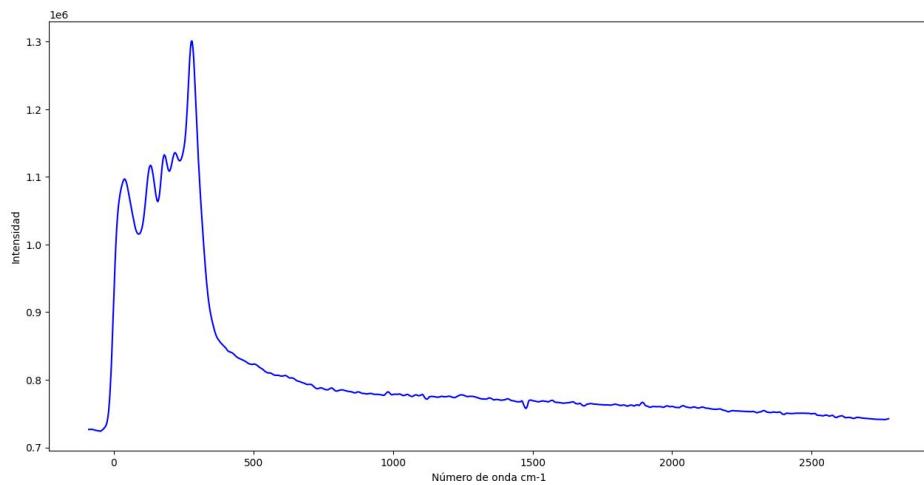


Figura 4.9: Espectro del Fluorite con mejor señal

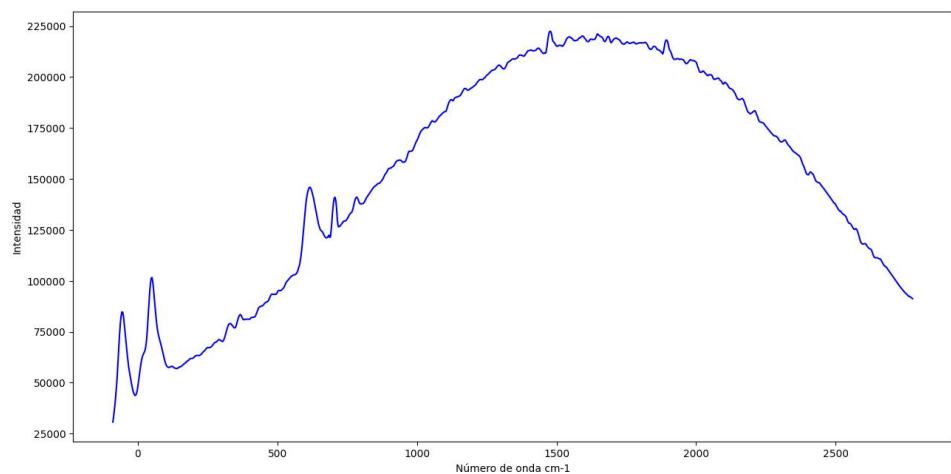


Figura 4.10: Espectro del Calcite

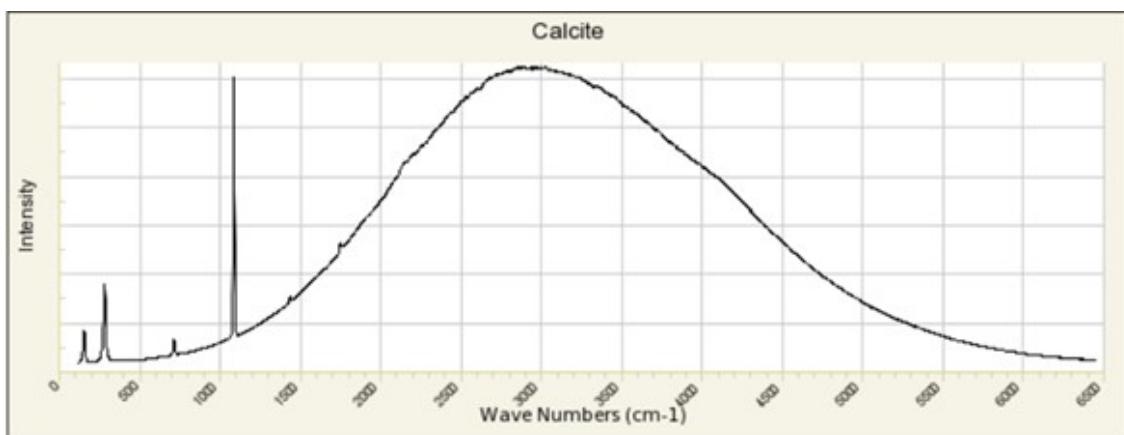


Figura 4.11: Espectro del Calcite obtenido de la base de datos, tomado de [12]

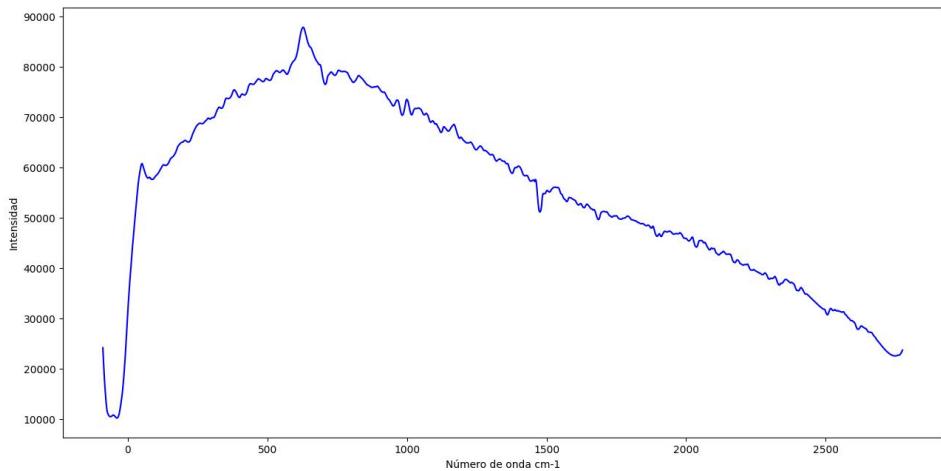


Figura 4.12: Espectro del Talco

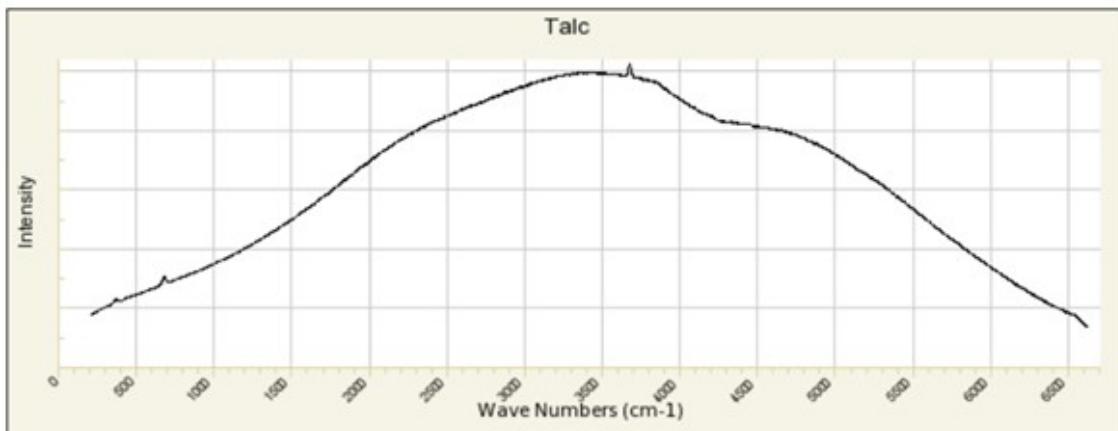


Figura 4.13: Espectro del Talco obtenido de la base de datos, tomado de [2]

datos también se mostraban espectros donde la fluorescencia cubría los picos Raman como en la Figura 4.13, ese espectro se obtuvo con un láser de 532nm al 100 por ciento de 150mW y proviene también de la universidad de Arizona.

4.3.5. Microlíne

El espectro del Microlíne se cubre por mucha fluorescencia, es casi imposible ver algun pico en el espectro obtenido, en la base de datos pasa lo mismo para el láser de 532nm probablemente por impurezas como el hierro que están comúnmente presentes este mineral, en la Figura 4.14 y la Figura 4.15 se pueden ver los espectros obtenidos el segundo correspondiendo a la base de datos, este fue proporcionado

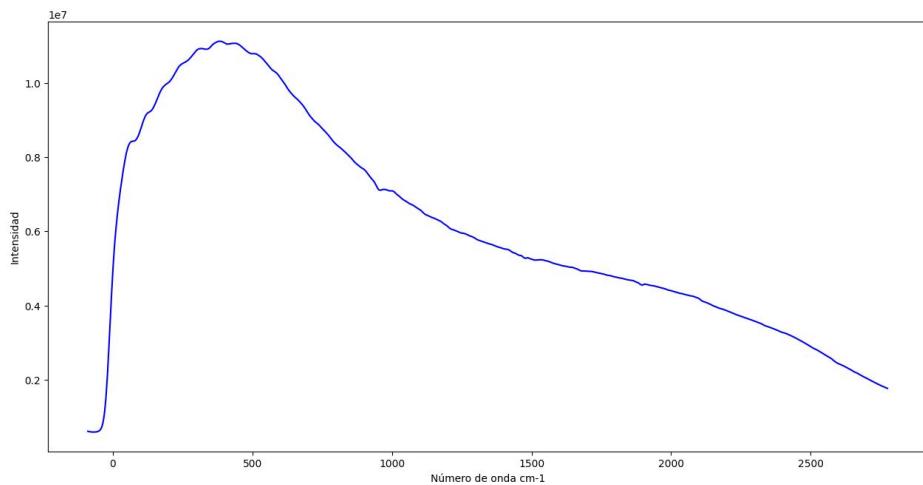


Figura 4.14: Espectro del Microline

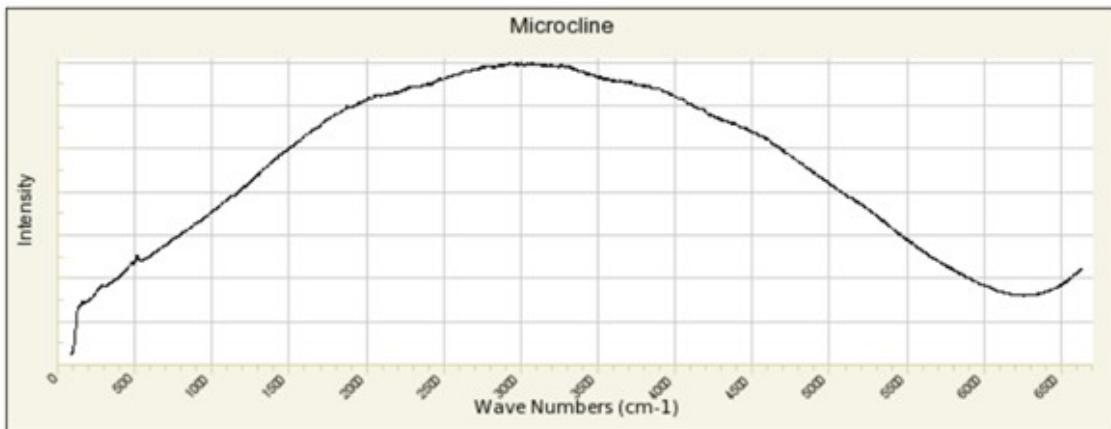


Figura 4.15: Espectro del Microline de la base de datos, tomado de [12]

por la tienda Dave Bunk Minerals. Como ya se mencionó se probaron 16 minerales estos fueron:

- Azufre
- Calcite
- Fluorite
- Hematite
- Magnetite
- Mica Muscovite
- Mica Biotite

- Microline
- Pyrite
- Pyrolusite
- Quartz
- Talc
- Gypsum:Alabaster
- Grafito
- Gypsum:Satin Spar
- Gypsum: Selenite

Hubo algunos minerales como el Cuarzo que lograron presentar algo en el espectro como una ligera fluorescencia pero no era tan relevante como para mostrarla, los minerales excluidos como "sin espectro relevante" no presentaron ninguna característica que hiciera pensar que posiblemente hubiese algún espectro en el resultado, lo más probable es que para esos minerales los picos Raman eran tan débiles que los cubría completamente el ruido inherente del espectrómetro, es por eso que se hicieron pruebas aumentando la constante de multiplicación para el ruido con la esperanza de encontrar algún espectro debajo de ese ruido, sin embargo no se pudo encontrar nada. Factores como el tiempo de exposición o el número de muestras podrían ayudar a la aparición de nuevos espectros en nuevos minerales sobre todo en aquellos que poseen picos débiles, sin embargo cabe señalar que la fluorescencia presentada en muchos de estos posibles minerales e incluso de los que si tenemos espectro será reducida de una mejor manera si se emplea otro láser energéticamente menos cargado como uno de 785nm o de 1064nm, el primero tendría una buena respuesta aunque aun podría presentarse fluorescencia y el segundo sacrificaría intensidad en la señal a cambio de una menor fluorescencia.

4.4. Líquidos

Para los líquidos se usaron una variedad de muestra, se usaron aceites, canola, oliva y cacahuate, licores, brandy, licor de amaranto, ginebra y whisky. Las muestras fueron cargadas en cubetas de cuarzo



Figura 4.16: Cubeta para muestras de Cuarzo

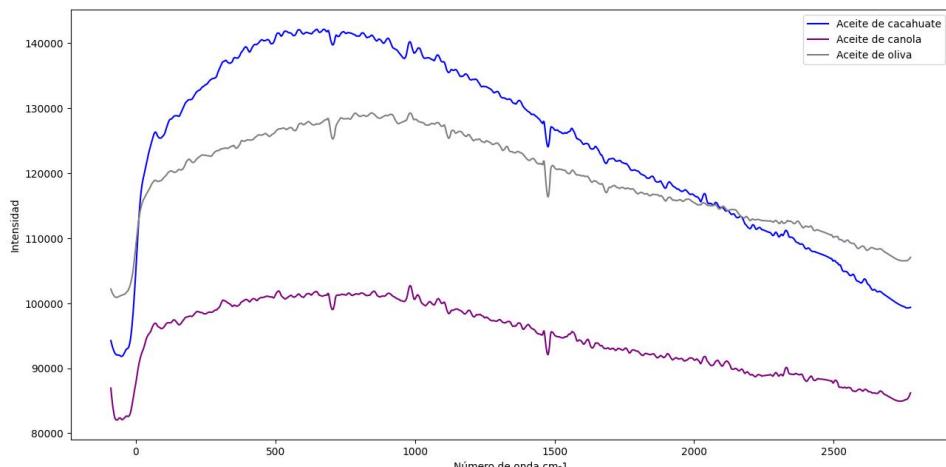


Figura 4.17: Espectros de diferentes aceites

de 3.5ml con dos de sus paredes opacas como la que se ve en la Figura 4.16.

En la Figura 4.17 podemos ver los espectros obtenidos de los diferentes aceites probados, como cualquier sustancia orgánica estos presentan fluorescencia, la forma entre cada uno de estos espectros es parecida sin embargo el aceite de canola es el que presenta menos fluorescencia, es un aceite muy refinado y debido a eso pierde muchos pigmentos por lo que se esperaría que fluoresciera menos a diferencia de los poco refinados como lo son el de cacahuate y el de oliva [59].

En cuestion a los Whiskies se tomaron de 3 diferentes marcas, todos de la categoría "Blended", el primero un Buchanan's Deluxe, el segundo un Johnny Walker Double Black y por último un Clan Mac-

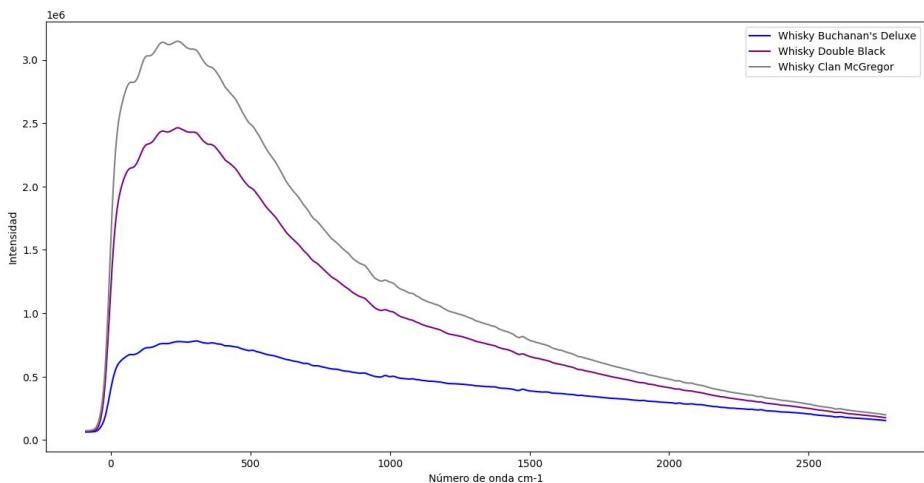


Figura 4.18: Espectros de diferentes whiskies

Gregor este último el más barato, los dos primeros con un tiempo de añejamiento de 12 años. En la Figura 4.18 podemos ver los espectros de estos tres whiskies, se aprecia fluorescencia en todos y una forma parecida entre el Double Black y el Clan McGregor, y el Buchanan's es el que presenta menos fluorescencia, esto puede tener varias explicaciones, primero hay que recordar que esta es una sustancia orgánica que debido a esto es propensa a generar fluorescencia y que puede ser degradada por sobreexponerla al láser usado, también hay que señalar que la mayor parte de los whiskies que existen tienen aditivos de color para conservar homogeneidad en todas las botellas o para ocultar el hecho de una poca exposición de añejamiento en barricas, este pigmento puede generar también la fluorescencia. Quizas lo que podría indicar estos espectros es que el Whisky Clan McGregor posee más aditivos en su constitución, esto tendría sentido ya que es el más barato[60][61].

De los ginebras se tomaron dos marcas Beefeater y Bombay Sapphire en la Figura 4.19 podemos ver esos dos espectros, es notable la diferencia de fluorescencia entre ambos, los procesos de fabricación de Bombay son un poco diferentes a los de Beefeater, durante su proceso se mitigan la extracción de algunos compuestos pesados además de que pasa por un procesos de carbón activado adicional que elimina muchos pigmentos[62][63].

En la Figura 4.20 podemos apreciar el espectro de un Brandy Torres 10 y un licor de amaranto Amaretto Disaronno, los dos espectros

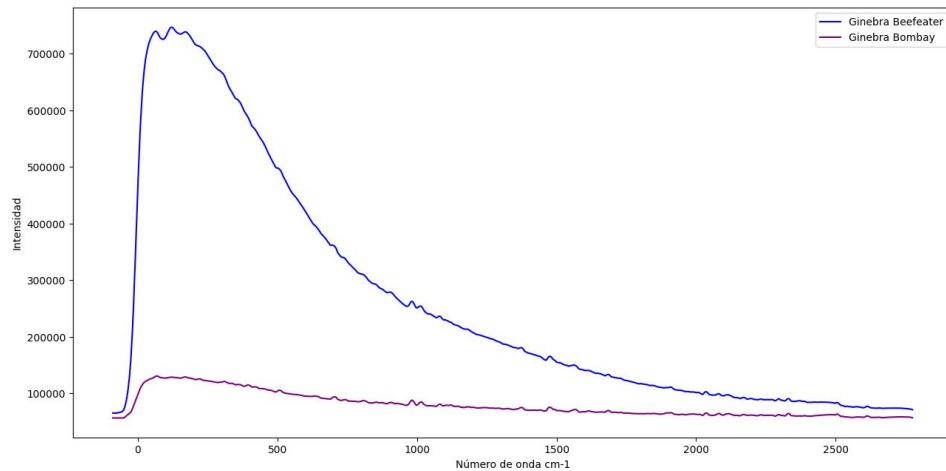


Figura 4.19: Espectros de diferentes ginebras

parece que comparten forma, en general muchos de los espectros que se han mostrado de licores comparten forma, en particular estos se pueden explicar ya que comparten forma de añejamiento, como lo es las barricas en roble y también como ya hemos mencionado existen aditivos que dan color a los licores, es posible que lo compartan.

4.5. Eliminación de la fluorescencia

Para tratar de eliminar la fluorescencia de algunos espectros se usó un algoritmo de AsLS, este algoritmo se aplicaba después de todos los algoritmos ya mencionados véase la sección 4.1, en la Figura 4.21 podemos ver el espectro que se obtuvo de una muestra de agua, el espectro esta afectado por la fluorescencia, en la Figura 4.22 podemos ver que nuestro espectro difiere bastante del esperado, en la Figura 4.23 se ve el espectro del agua corregido, con mucha menos fluorescencia y más parecido al esperado.

Se probaron otros espectros como el Calcite en la Figura 4.24 donde se puede ver que sus picos Raman se acentúan, este método puede ser bueno en aquellos espectros donde a pesar de la fluorescencia algunos de sus picos aun son levemente visibles, en otros casos el resultado no es tan bueno.

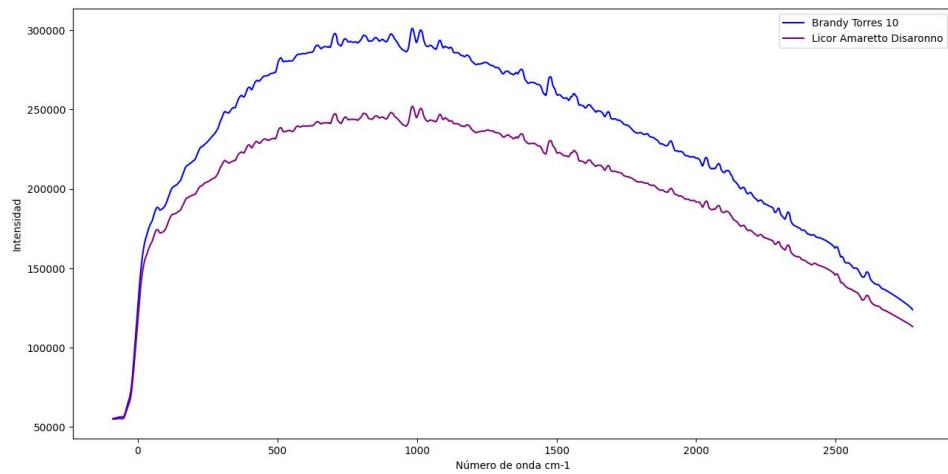


Figura 4.20: Espectros de brandy y licor de amaranto

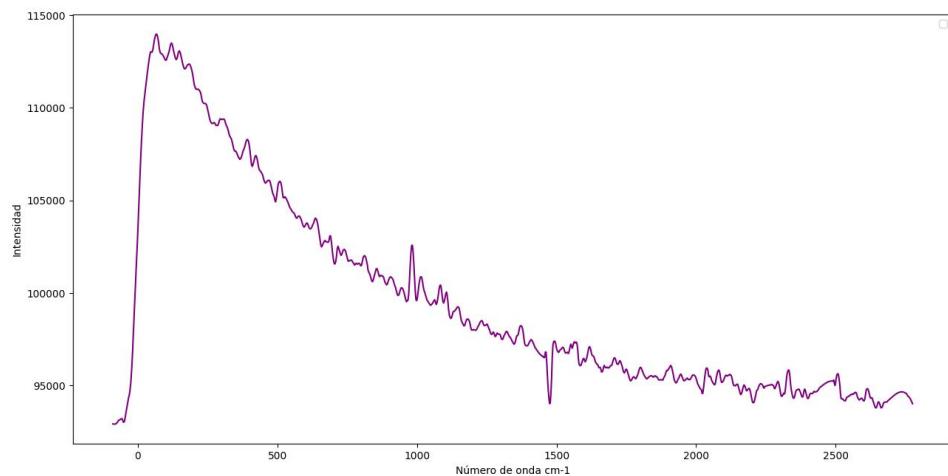


Figura 4.21: Espectro del agua con fluorescencia

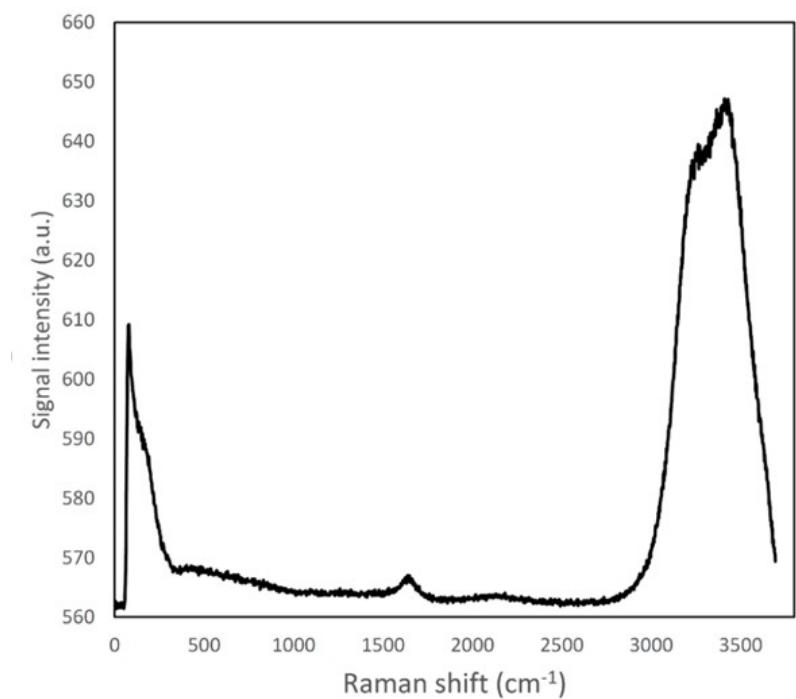


Figura 4.22: Espectro esperado del agua, tomado de [13]

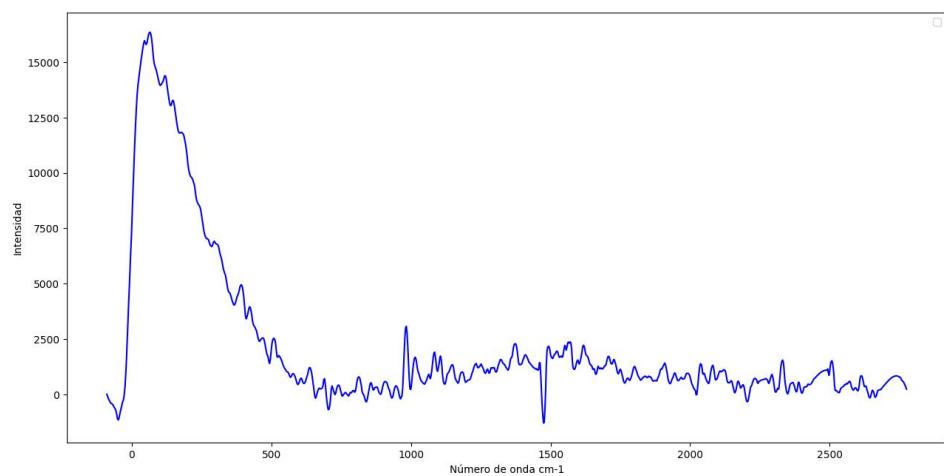


Figura 4.23: Espectro del agua corregido

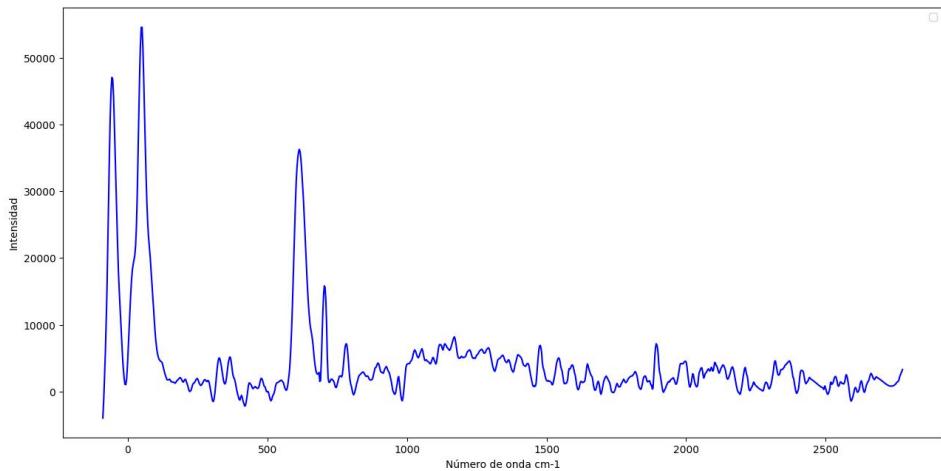


Figura 4.24: Espectro del Calcite corregido

4.6. Implementación de PCA

Como una pequeña aplicación se hizo un PCA tomando como muestras dos aceites, de oliva y de canola, además de que también se tomaron dos tipos de espectros, aquellos que pasaron por el filtro para eliminar la fluorescencia y aquellos que no. En la Figura 4.25 podemos ver el resultado del PCA, los aceites que presentaron la fluorescencia en su mayoría quedaron desplazados hacia la derecha, mientras que los que no tuvieron fluorescencia se agruparon más hacia la izquierda, lo que nos dice que el PC1 está capturando sobre todo la magnitud del fondo de la fluorescencia. En el eje vertical PC2, dentro de la zona con fluorescencia el aceite de oliva(rojo) tiende a valores negativos en comparación con el de canola(naranja), en la zona sin fluorescencia el aceite de oliva(verde) tiende a valores por encima del 0 mientras que el de canola(azul) parece que tiende a valores por debajo del 0. Mediante esto podemos hacer una clasificación lineal simple en el espacio, tratando de separar los cuatro grupos, sin embargo las distinciones que existen entre los aceites que presentan fluorescencia es un poco más notoria que en los que no la presentan.

4.6.1. Aplicación de la razón de Fisher

En la tabla 4.1 podemos ver las razones de Fisher entre los espectros de cada aceite, cuanto mayor sea esta razón mejor separación hay entre clases por esa componente, existen cuatro clases, por cada clase se

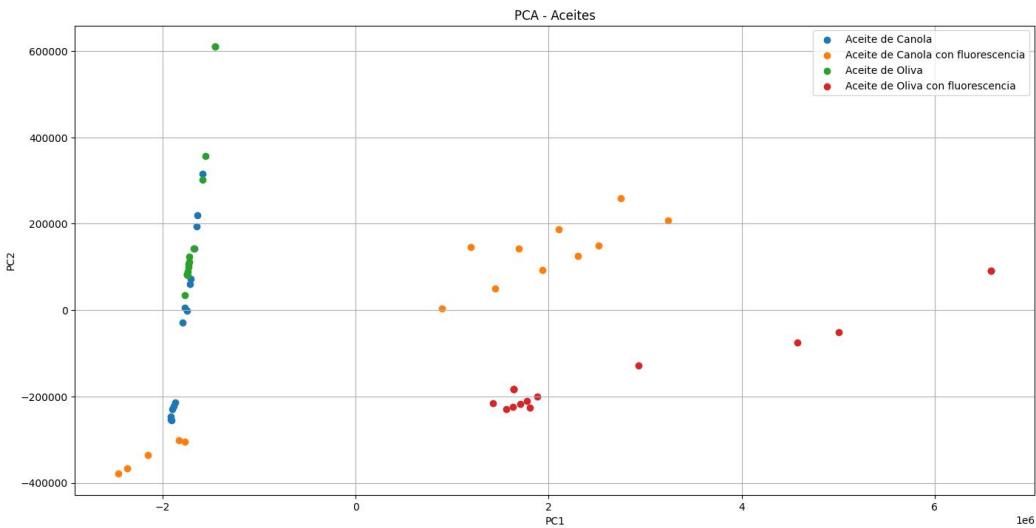


Figura 4.25: PCA de aceites

calcula la razón de Fisher sobre PC1 y PC2. Para PC1 la fluorescencia incrementa notablemente la separabilidad de los aceites resultando que la fluorescencia es un buen marcador discriminativo además de que los aceites sin fluorescencia son difíciles de separar. Para PC2 se ve claramente que tiene menos poder discriminativo destacando solo algunas comparaciones. Usar el PC1 como eje principal de discriminación es lo mejor.

Comparación de Clases	Fisher PC1	Fisher PC2
Aceite de Canola vs Aceite de Canola con fluorescencia	1.41	0.00
Aceite de Canola vs Aceite de Oliva	0.48	0.72
Aceite de Canola vs Aceite de Oliva con fluorescencia	6.39	0.27
Aceite de Canola con fluorescencia vs Aceite de Oliva	1.29	0.54
Aceite de Canola con fluorescencia vs Aceite de Oliva con fluorescencia	0.65	0.23
Aceite de Oliva vs Aceite de Oliva con fluorescencia	6.11	2.55

Tabla 4.1: Razón de Fisher entre clases para PC1 y PC2

4.7. Conclusión

En este capítulo se mostró los resultados de las distintas pruebas que se hicieron con los minerales y los líquidos seleccionados, la presencia de fluorescencia fue un factor importante para la identificación de espectros, dentro de los minerales así como de los líquidos, el uso del láser de 532nm afectó considerablemente a su presencia, aunque en el caso de los minerales muchos de estos presentaron espectros difíciles de identificar o directamente no presentaron espectros por la misma

naturaleza del material estudiado. En el análisis de PCA la presencia de la fluorescencia si que ayudó a diferenciar los aceites, lo que nos dice que la fluorescencia pude dar información importe del material y a través de la razón de Fisher nos dimos cuenta que es posible hacer una clasificación dependiendo de la fluorescencia. Como conclusión el estudio de materiales dependerá mucho de su estructura así como de los instrumentos utilizados para medir su espectro.

Capítulo 5

Comentarios Finales

5.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es concluir todo lo desarrollado en los capítulos anteriores haciendo énfasis en las dificultades que surgieron para poder llevar a cabo el proyecto además de mencionar el posible trabajo que puede realizar en el futuro.

5.2. Comparación de objetivos con el trabajo realizado

Según lo mencionado en la sección 1.5, el objetivo general consistía en la construcción de un espectrómetro experimental de bajo costo y encontrar diferentes aplicaciones con diferentes materiales, se considera que según lo expuesto en los capítulos 3 y 4 este objetivo se ha cumplido junto con los objetivos particulares ya que en estos capítulos podemos ver como es que el espectrómetro se ensambla y como se hacen pruebas con materiales como minerales y líquidos creando una pequeña aplicación que sirve como clasificador, además que en el capítulo 2 se explica ampliamente los principios de la espectroscopía Raman.

5.3. Dificultades presentadas

Las principales dificultades que se presentaron a lo largo de este proyecto tiene que ver con la documentación del espectrómetro y de algunas lentes, ya que para las lentes no se encontró documentación específica que nos ayudaran a su identificación y características y para uso del software del espectrómetro las instrucciones eran vagas por

lo que fue un poco complicado su configuración para establecer los rangos de ondas que podían ser visibles. Otra gran dificultad fue que no se contaba con que el espectrómetro generara tanto ruido, lo más probable es que se deba por deterioro del sensor CCD dentro de este, además de que su funcionamiento era muy afectado por el incremento de temperatura. Comparando los espectros que se obtuvieron en el trabajo antecedente a este podemos notar un incremento en el ruido considerable, aunque tampoco se especificó en ese trabajo si los espectros fueron procesados después de su captura.

5.4. Trabajo futuro

Como ya se mencionó una dificultad que se presentó al momento de procesar las señales fue el ruido generado por el espectrómetro, en la sección 4.2 se explica que para poder corregir la señal se tomó una señal sin muestra con el espectrómetro y se le resto esa señal a todas las demás medidas, sin embargo la aparición de este ruido variaba en su intensidad por lo que el nivel de ruido para una señal en específico era particular para esta. Uno de los trabajos pendientes es lograr eliminar este ruido de manera automatizada, es decir poder identificar la constante idónea para el ruido para cualquier espectro sin tener que recurrir a la prueba y error. Otra cosa que se pudo observar es el nivel de fluorescencia presente en las muestras debido al láser usado, de alguna manera el filtro que se usó al final ayudó a mitigar los efectos de este ruido en algunos espectros, sin embargo, la implementación de un láser energéticamente menos cargado en el espectrómetro es un trabajo futuro a realizar que involucra además la compra de nuevo equipo de lentes que se ajusten a la nueva longitud de onda. Viendo los espectros obtenidos otro posible trabajo es un clasificador de minerales o líquidos mediante un método que requiera un computo más específico.

5.5. Conclusión Final

Durante todo el desarrollo de este proyecto se hizo uso de los conocimientos aprendidos en el programa de la maestría en ciencia de la ingeniería del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, se logró implementar aplicaciones de manera que estas puedan servir para proyectos

futuros que amplien el conocimiento de la espectroscopía Raman. Se espera que este trabajo sirva para poder ampliar el estudio de la espectroscopía en esta institución.

Bibliografía

- [1] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US, 3rd edition, 2006.
- [2] Ewen Smith and Geoffrey Dent. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. J. Wiley, 2005.
- [3] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, and Chris W. Brown. *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press, 2nd edition, 2003.
- [4] ELAINE Ma McCASH COLIN N. BANWELL. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. The McGraw-Hill Companies, 1994.
- [5] J. C. Decius Paul C. Cross E. Bright Wilson, JR. *Molecular Vibrations, The Theory Of Infrared And Rama*. 1955.
- [6] Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Stanley R. Crouch. *Principles of instrumental analysis*. Thomson, Brooks/Cole, 6th edition, 2007.
- [7] R.L McCreery. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, 2000.
- [8] Klaus Vollmann Thomas Eversberg. *Spectroscopic Instrumentation, Fundamentals and Guidelines for Astronomers*. Springer Heidelberg New York Dordrecht London, 2015.
- [9] Chandra Roychoudhuri. *Fundamentals of Photonics*. 2008.
- [10] Arthur Davis. Stray light in czerney-turner monochromators. 2000.
- [11] Gerald Seidler, Devon Mortensen, A. Remesnik, J. Pacold, Neil Ball, N. Barry, Marshall Styczinski, and Oliver Hoidn. A laboratory-based hard x-ray monochromator for high-resolution x-ray emission spectroscopy and x-ray absorption near edge structure measurements. *The Review of scientific instruments*, 2014.

- [12] Downs, R.T., Hall-Wallace, M., and The RRUFF Project Team. Rruff project database, 2024. Base de datos completa de espectros Raman, difracción de rayos X y datos mineralógicos.
- [13] Marcello Alinovi, Germano Mucchetti, Ulf Andersen, Tijs Rovers, Betina Mikkelsen, Wiking Lars, and Milena Corredig. Applicability of confocal raman microscopy to observe microstructural modifications of cream cheeses as influenced by freezing. *Foods*, 9:679, 05 2020.
- [14] Malvin Carl Teich Bahaa E. Saleh. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, 1991.
- [15] D. A. Long. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Wiley, 2002.
- [16] S. P. S. Porto and D. L. Wood. Ruby optical maser as a raman source. *Journal of the Optical Society of America*, 52:251–252, 1962.
- [17] X. Zhang, Y. Li, and Z. Wang. Low-cost diode lasers for portable raman spectroscopy. *Applied Optics*, 58:D1–D8, 2019.
- [18] H. Chen and T. Liu. Compact spectrometers using grating-on-chip technology. *Sensors and Actuators B*, 305:127432, 2020.
- [19] L. Wang and R. J. Smith. Cmos sensors in miniature spectrometers. *IEEE Sensors Journal*, 21:12345–12353, 2021.
- [20] E. Smith, A. Johnson, and B. Lee. Advances in raman spectroscopy for biomedical and environmental applications: A decade of innovation. *Analytical Chemistry*, 95(15):6123–6140, 2023.
- [21] X. Chen, Y. Wang, and R. Zhang. Raman spectroscopy in the age of machine learning. *Nature Reviews Chemistry*, 6:347–360, 2022.
- [22] P. Jones, K. Brown, and L. White. Sers in the last decade: From nanoparticles to clinical diagnostics. *Chemical Reviews*, 121(5):3061–3088, 2021.
- [23] Christian Hess. New advances in using raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions. *Chem. Soc. Rev.*, 50:3519–3564, 2021.

- [24] R. Y. Sato Berrú, C. Medina Gutiérrez, J. Medina Valtierra, and C. Frausto Reyes. Aplicación de la espectroscopía raman para la caracterización de pesticidas orgánicos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 20(1):23–30, 2011.
- [25] K. Santacruz-Gómez, V. H. López Durazo, S. J. Gutiérrez Félix, A. Gutiérrez Velázquez, and A. Ángulo Molina. Optimizando sustratos de espectroscopía raman mejorada en superficie con nanoesferas, nanorodillos y nanoestrellas de oro. *Epistemus. Revista de Estudios Interdisciplinarios en Ciencias Sociales y Humanidades*, 17(35):7–15, 2023.
- [26] A. J. Giménez, R. Flores Fariás, and J. M. Yáñez-Limón. Control system development for a raman spectrometer using microcontroller technology. *Journal of Applied Research and Technology*, 12(1):139–144, 2014.
- [27] Reinier Cabrera Cabañas. *Desarrollo de un Expectrofotómetro Experimental Raman: estudio e integración de componentes*. Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, MX, 2017.
- [28] Oscar Urquidi. Low cost raman spectroscopy for the identification of transparent liquids. *Investigación & Desarrollo*, 19(1):93–103, 2019.
- [29] Kun Chen, Hongyuan Zhang, Haoyun Wei, and Yan Li. Improved savitzky–golay-method-based fluorescence subtraction algorithm for rapid recovery of raman spectra. *Appl. Opt.*, 53(24):5559–5569, Aug 2014.
- [30] Sinead J. Barton, Tomas E. Ward, and Bryan M. Hennelly. Algorithm for optimal denoising of raman spectra. *Anal. Methods*, 10:3759–3769, 2018.
- [31] Mykyta Kizilov, Vsevolod Cheburkanov, Joseph T. Harrington, and Vladislav Yakovlev. Advanced preprocessing and analysis techniques for enhanced raman spectroscopy data interpretation. 13311:133110F, 2025.
- [32] Danilo Bersani and Pier Paolo Lottici. Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(5):499–506, 2016.

- [33] Amelia Carolina Sparavigna. Raman spectroscopy of the iron oxides in the form of minerals, particles and nanoparticles. *ChemRxiv*, 2023. Preprint.
- [34] Jan Jehlička, Andrea Oren, and Howell G. M. Edwards. Critical evaluation of portable raman spectrometers: From laboratory to field applications in geosciences. *Analytica Chimica Acta*, 1199:339645, 2022.
- [35] Alessia Coccato and Maria Cristina Caggiani. An overview of principal components analysis approaches in raman studies of cultural heritage materials. *Journal of Raman Spectroscopy*, 55(4):450–472, 2024.
- [36] Elia Marin, Davide Redolfi Bristol, Alfredo Rondinella, Alex Lanzutti, and Pietro Riello. Statistical approaches to raman imaging: principal component score mapping. *Analytical Methods*, 16:2707–2720, 2024.
- [37] J. Michael Hollas. *Modern spectroscopy*. J. Wiley, 4th edition, 2004.
- [38] Muhammad Akhyar Farrukh, editor. *Advanced Aspects of Spectroscopy*. IntechOpen, 2012.
- [39] P. W. Atkins and Julio De Paula. *Physical chemistry*. W.H. Freeman, 9th edition, 2010.
- [40] M.J Pelletier. *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*. Blackwell Science, 2003.
- [41] Peter Larkin. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2011.
- [42] J. C. Decius and E. B. Wilson. *Group Theory and Its Application to Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York, NY, 1960.
- [43] Alfons Weber, editor. *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, volume 11 of *Topics in Current Physics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1979.
- [44] Tetsuo Ohsaka, Fukuyo Izumi, and Yutaka Fujiki. Raman spectrum of hematite, $\alpha\text{-fe}_2\text{o}_3$. *Journal of Raman Spectroscopy*, 7(6):321–324, 1978.

- [45] F.P. Glasser and Jun Zhang. Raman study of magnetite and maghemite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 75:713–726, 1979.
- [46] Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, Hoboken, NJ, 6th edition, 2009.
- [47] W. P. Griffith. Raman spectroscopy of minerals. *Nature*, 224(5216):264–266, 1969.
- [48] Larry A. Haskin, Alian Wang, Kaylynn M. Rockow, Bradley L. Jolliff, Randy L. Korotev, and Karen M. Viskupic. Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for in situ planetary surface analysis: A point count method. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 102(E8):19293–19306, 1997.
- [49] G. A. Hope, R. Woods, and C. G. Munce. Raman microprobe mineral identification. *Minerals Engineering*, 14(12):1565–1577, 2001.
- [50] Sergio Andò and Eduardo Garzanti. Raman spectroscopy in heavy-mineral studies. *Geological Society, London, Special Publications*, 386, 2014.
- [51] Robin R. Jones, David C. Hooper, Liwu Zhang, Daniel Wolverson, and Ventsislav K. Valev. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. *Nanoscale Research Letters*, 14:231, July 2019.
- [52] R. Barry Johnson Rudolf Kingslake. *Lens Design Fundamentals*. Elsevier.
- [53] DeSalvo R Harry G, Boddy TP. *Optical Coatings and Thermal Noise in Precision Measurement*. Cambridge University Press, 2012.
- [54] DANIEL J. SCHROEDER. *Chapter 14 - Grating Aberrations; Concave Grating Spectrometers*. Academic Press, 2000.
- [55] William T. Vetterling Brian P. Flannery William H. Press, Saul A. Teukolsky. *Numerical Recipes, The art of scientific computing*. Cambridge University Press, 2007.

- [56] Richard L. Burden and J. Douglas Faires. *Numerical Analysis*. Brooks/Cole, Belmont, CA, 9th edition, 2010. Sección 3.4 “Polynomial and Spline Interpolation”.
- [57] Steven C. Chapra and Raymond P. Canale. *Numerical Methods for Engineers*. McGraw-Hill Education, New York, NY, 7th edition, 2015. Capítulo 11 “Polynomial Interpolation and Curve Fitting”.
- [58] Andrew R. Webb and Keith D. Copsey. *Statistical Pattern Recognition*. Wiley, 3rd edition, 2011.
- [59] P. Ostapczuk, G. Rybarz, and A. Kowalski. Detection of olive oil adulteration by front-face fluorescence spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(12):6723–6730, 2011. Estudio de fluorescencia para aceites refinados vs. vírgenes.
- [60] P. Delgado, J. M. Martín, and P. García. Rapid characterization of scotch whisky by excitation–emission fluorescence spectroscopy. *Analyst*, 140(16):5678–5685, 2015. Patrones de fluorescencia en whiskies envejecidos.
- [61] N. Liyanage, E. Smith, and M. J. Baker. Raman spectroscopic discrimination of single malt scotch whiskies. *Food Research International*, 99:751–758, 2017. Aplicación de Raman para identificar procedencia y añejamiento.
- [62] T. G. Reid and A. F. Hall. Activated carbon filtration in distilled spirits: Effects on flavor and fluorescence. *Beverage Industry Technology*, 12(4):45–52, 2016. Comparativa de filtrado con carbón activo.
- [63] R. Petersen and T. Christensen. Characterization of botanical compounds in gin by gc–ms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(14):6127–6133, 2008. Perfil terpenoide de ginebras comerciales.

Apéndice: Códigos Fuente

.1. Código Python para depuración de datos

Este código sirve para seleccionar los datos que nos sirven que se obtuvieron del software Spectrum Studio al relajizar una medición de algún material.

```
def eliminar\_primera\_ultima\_columna(archivo\_entrada, archivo\_salida):
    with open(archivo\_entrada, "r", encoding="utf-8") as f\_in, open(archivo\
        ↪ _salida, "w", encoding="utf-8") as f\_out:
        for \_ in range(5):
            next(f\_in, None)
        for linea in f\_in:
            columnas = linea.strip().split(",") # Divide la l\'inea en
            ↪ columnas
            if len(columnas) > 2: # Si hay m\'as de dos columnas
                nueva\_linea = ",".join(columnas[1:-1])
                f\_out.write(nueva\_linea + "\textbackslash n")
            elif len(columnas) == 2: # Si solo hay dos columnas
                f\_out.write("\textbackslash n")
            else: # L\'inea vac\'ia
                f\_out.write("\textbackslash n")

# Configuraci\'on del programa
nombre = "Nombre\_del\_archivo\_de\_spectrum\_studio"
ext = ".txt"
x = "X"
for i in range(2, 16):
    archivo\_entrada = nombre + str(i) + ext
    archivo\_salida = nombre + str(i) + x + ext
    eliminar\_primera\_ultima\_columna(archivo\_entrada, archivo\_salida)

print(f"Proceso completado. Se ha generado '{archivo\_salida}'")
```

2. Código Python para procesar espectros

En este código se obtienen los espectros de manera que sus datos se guarden en una lista, por medio de un archivo de texto se enumeran los nombres de los espectros a tratar, se eliminan las partes que no sirven, se les aplica los filtros, se resta la basura del sensor y se grafica el PCA.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.signal import savgol_filter
from numpy.polynomial import Polynomial
from pybaselines import Baseline
from sklearn.decomposition import PCA

#Función para obtener la interpolación cúbica de un segmento
def Inter_cubica(x, y, start, end, margen=20, grado=3):
    y_corregido = y.copy()
    n = len(x)
    start_pad = max(start - margen, 0)
    end_pad = min(end + margen, n)
    x_fit = np.concatenate((x[start_pad:start], x[end + 1:end_pad]))
    ↪
    y_fit = np.concatenate((y[start_pad:start], y[end + 1:end_pad]))
    ↪

    if len(x_fit) < grado + 1:
        raise ValueError("No hay suficientes puntos para ajustar un
                         → polinomio de grado \{\}\format(grado))"

    # Ajuste polinomial
    p = Polynomial.fit(x_fit, y_fit, deg=grado)

    # Evaluar el polinomio en la zona dañada
    x_interp = x[start:end + 1]
    y_interp = p(x_interp)

    # Sustituir en la señal original
    y_corregido[start:end + 1] = y_interp

    return y_corregido

# Leer los datos del archivo
datos = []
with open('Muestras.txt', 'r', encoding='utf-8') as archivo:
    lista = [line.strip() for line in archivo]
for i in range(len(lista)):
    datos.append(np.loadtxt(lista[i], delimiter=','))

# Separar los datos en variables X e Y #870-2048
x = datos[1][:, 0]
a = datos[0][:, 0]
b = datos[0][:, 1]
```

```

Res = []

#Constantes para el ruido de cada espectro
"""
#Constantes
Cons=[0.131, 0.22, 0.21, 0.21, 0.221, 0.22, 0.15, 0.15, 0.15, 0.15, 0.15,
      ↪ 0.15, 0.15, 0.15, 0.151, 0.123,
0.123, 0.123, 0.123, 0.14, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18,
      ↪ 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18,
0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.178, 0.178,
      ↪ 0.178, 0.22, 0.23, 0.23, 0.23,
0.23, 0.23, 0.23, 0.24, 0.24, 0.24, 0.25, 0.25, 0.25, 0.25]"""
Cons=[0.131, 0.22, 0.21, 0.21, 0.221, 0.22, 0.15, 0.15, 0.15, 0.15,
      ↪ 0.15, 0.15, 0.15, 0.151, 0.123,
0.123, 0.123, 0.123, 0.14, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18, 0.18,
      ↪ 0.18, 0.18]
"""

# Creacion de vectores Y
for i in range(1, len(datos)):
    Res.append(datos[i] [:, 1])
for i in range (len(Res)):
    Res[i]=Res[i]-(b*Cons[i])
for i in range(len(a)):
    a[i]=a[i]-5.75

# Creacion de vector X
FLaser = 532
VLaser = (pow(10, 7)) / FLaser
R1 = []
for i in range(len(x)):
    VRaman = (pow(10, 7)) / (a[i])
    Vdes = VLaser - VRaman
    Vdes = Vdes - 200-5.75#200
    R1.append(Vdes)

# Vectores a usar
Res1 = []
Res2 = []
for i in range(len(Res)):
    Res1.append(Res[i] [900:1500])
    Res2.append(Res[i] [1501:2048])

# Interpolaci'on c'ubica
start, end = 990,1020#299, 309
start2, end2 = 900,920#399, 409
start3, end3 = 1100, 1140
#start4, end4 = 0, 10
#start5, end5 = 820, 900
y = []
ReSmo = []
ReSmo2 = []
corrected = []
corrected2 = []

for i in range(len(Res)):
    y.append(Inter_cubica(R1[900:2048], Res[i] [900:2048], start, end)
          ↪ )

```

```

y[i] = Inter\_cubica(R1[900:2048], y[i], start2, end2)
y[i] = Inter\_cubica(R1[900:2048], y[i], start3, end3)
\#y[i] = Inter\_cubica(R1, y[i], start4, end4)
\#y[i] = Inter\_cubica(R1, y[i], start5, end5)

\# Filtro Savitzky-Goley
ReSmo.append(savgol\_filter(Res1[i], window\_length=11, polyorder
    ↪ =2))
ReSmo2.append(savgol\_filter(y[i], window\_length=11, polyorder=2)
    ↪ )

\# Filtro para la flourescencia
baseline\_obj = Baseline()
baseline, _ = baseline\_obj.asls(ReSmo2[i], lam=1e6, p=0.01)
corrected.append(ReSmo2[i] - baseline)

corrected=corrected+ReSmo2
X = np.array(corrected)

y2 = np.array(['Aceite de Canola']*15 + ['Aceite de Oliva']*15 + ["Aceite
    ↪ de Canola con fluorescencia"]*15 + ["Aceite de Oliva con
    ↪ fluorescencia"]*15)
pca = PCA(n\_components=2)
X\_pca = pca.fit\_transform(X)

\# Calculo de la razon de Fisher
clases = np.unique(y2)
fisher\_ratios\_pc1 = {}
fisher\_ratios\_pc2 = {}

for clase1, clase2 in combinations(clases, 2):
\# PC1
pc1\_1 = X\_pca[y2 == clase1, 0]
pc1\_2 = X\_pca[y2 == clase2, 0]
mu1\_pc1, mu2\_pc1 = np.mean(pc1\_1), np.mean(pc1\_2)
var1\_pc1, var2\_pc1 = np.var(pc1\_1), np.var(pc1\_2)
fisher\_pc1 = (mu1\_pc1 - mu2\_pc1)**2 / (var1\_pc1 + var2\_pc1)
fisher\_ratios\_pc1[f"\{clase1} vs {clase2}\"] = fisher\_pc1

\# PC2
pc2\_1 = X\_pca[y2 == clase1, 1]
pc2\_2 = X\_pca[y2 == clase2, 1]
mu1\_pc2, mu2\_pc2 = np.mean(pc2\_1), np.mean(pc2\_2)
var1\_pc2, var2\_pc2 = np.var(pc2\_1), np.var(pc2\_2)
fisher\_pc2 = (mu1\_pc2 - mu2\_pc2)**2 / (var1\_pc2 + var2\_pc2)
fisher\_ratios\_pc2[f"\{clase1} vs {clase2}\"] = fisher\_pc2

\# Mostrar resultados
print("== Razon de Fisher para PC1 ==")
for par, valor in fisher\_ratios\_pc1.items():
print(f"\{par}: {valor:.2f}")

print("\n== Razon de Fisher para PC2 ==")
for par, valor in fisher\_ratios\_pc2.items():
print(f"\{par}: {valor:.2f}")

\# Plot

```

```

plt.figure(figsize=(8, 6))
for etiqueta in np.unique(y2):
    plt.scatter(X_pca[y2 == etiqueta, 0], X_pca[y2 == etiqueta, 1], label=
                ↪ etiqueta)
plt.xlabel("PC1")
plt.ylabel("PC2")
plt.title("PCA - Aceites")
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.tight_layout()
# Mostrar el gráfico
plt.show()
#Este plot sirve para poder mostrar los espectros fuera del PCA
#plt.show()
#plt.plot(a,datos[2],linestyle='--',color='black')
#plt.plot(R1[900:2048], ReSmo2[15], linestyle='--', color='blue')
#plt.plot(R1[900:2048],ReSmo2[18],linestyle='--', color='gray')
#Este plot sirve para mostrar las líneas que limitan el efecto del filtro
# notch en longitud de onda y en numero de onda
#plt.axvline(x=61 - 200, ymin=0, ymax=1, linestyle='--', color='red')
#plt.axvline(x=337 - 200, ymin=0, ymax=1, linestyle='--', color='red')
#plt.axvline(x=528, ymin=0, ymax=1, linestyle='--', color='red')
#plt.axvline(x=536, ymin=0, ymax=1, linestyle='--', color='red')
# Añadir títulos y etiquetas
#plt.title('Espectro Raman')
#plt.ylabel('Intensidad')
#plt.xlabel('Número de onda cm-1')

```