

(12)

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



1 Número de publicación: 2 634 248

51 Int. CI.:	
G01N 21/63	(2006.01)
G01N 21/64	(2006.01)
G01N 21/65	(2006.01)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	29.04.2009	E 09159071 (1)
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea:	07.06.2017	EP 2133689

54 Título: Detección de materiales basándose en la dispersión de moléculas Raman y fluorescencia inducida por láser de moléculas hijas fotofragmentadas

3 Prioridad:	73 Titular/es:
 23.05.2008 US 125961 (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 27.09.2017 	EAGLE TECHNOLOGY, LLC (100.0%) 2711 Centerville Road, Suite 400 Wilmington, DE 19808, US ⁽⁷²⁾ Inventor/es: LI, EUNICE X.J ⁽⁷⁴⁾ Agente/Representante:
	VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

DESCRIPCIÓN

Detección de materiales basándose en la dispersión de moléculas Raman y fluorescencia inducida por láser de moléculas hijas fotofragmentadas

Antecedentes

5

Existe una fuerte demanda de sistemas o sensores que puedan detectar la presencia de materiales peligrosos, tales como materiales explosivos, y en particular, sistemas con alta sensibilidad y especificidad, así como potencial para
la detección de enfrentamientos. Los explosivos primarios, secundarios y terciarios componen las tres clases de materiales explosivos altos, teniendo cada uno sensibilidad disminuida a impacto, fricción, y el calor. Los explosivos a base de peróxido (por ejemplo, peróxidos de acetona) son uno de los principales constituyentes de los explosivos primarios, mientras que los explosivos a base de nitro constituyen la mayoría de explosivos secundarios (por ejemplo, trinitrotolueno (TNT), ciclotrimetilenotrinitramina (RDX), pentrita (PETN)), y de los explosivos terciarios (por ejemplo, aceite de nitrato de amonio/combustible (ANFO)).

Las técnicas espectroscópicas Raman han demostrado proporcionar una alta especificidad en la identificación de compuestos. Sin embargo, la detección selectiva de materiales explosivos altos utilizando sensores a base de Raman ha limitado la sensibilidad debido a la dispersión Raman débil, particularmente cuando los materiales explosivos están presentes en bajas concentraciones, tal como en la fase de vapor (ejemplificada por especies

- 20 explosivos están presentes en bajas concentraciones, tal como en la fase de vapor (ejemplificada por especies basadas en peróxido de presión de vapor alta). Por otro lado, las técnicas de detección por fluorescencia son altamente sensibles, normalmente varios órdenes de magnitud más sensibles que las técnicas Raman, en comparación.
- La detección directa de explosivos utilizando la fluorescencia nativa de la sustancia diana es un reto porque los espectros de fluorescencia son normalmente amplios y nos presentan estructuras/características. Fotofragmentos selectivos de la fotodisociación de materiales explosivos tienen una fuerte fluorescencia que produce espectros estructurados o con características evidentes. El óxido nítrico (NO) es un fotofragmento característico de los materiales explosivos a base de nitro cuando se irradia con luz ultravioleta (UV). Específicamente, la absorción por el NO a través de sus diversas bandas A-X (v', v"), por ejemplo, transiciones (0,0), (1,1), (2,2) y (0,2) cercanas a 226,
- el NO a traves de sus diversas bandas A-X (v', v"), por ejemplo, transiciones (0,0), (1,1), (2,2) y (0,2) cercanas a 226, 224, 222, y 248 nm, da como resultado emisiones discretas de fluorescencia inducida por láser (LIF).

En el caso de materiales a base de peróxido, el radical hidroxilo (OH) puede ser el fotofragmento final. Del mismo modo, la absorción por OH a través de sus diversas Bandas A-X (v', v"), por ejemplo, transiciones (1,0), (0,0), (1,1),
(2,0) cercanas a 282, 309, 315 262 nm, da como resultado emisiones discretas de LIF. La huella de espectros de fluorescencia única de NO u OH puede servir como un indicador de alta confianza para materiales a base de nitro o a base de peróxido, respectivamente, con sensibilidades de detección más altas que las firmas Raman de sus respectivas moléculas diana padres. Las estructuras discretas en las huellas moleculares de NO y OH son características de las moléculas diatómicas y producen espectros de fluorescencia distintivos en contraste con los perfiles de fluorescencia generales de moléculas más grandes que tienen múltiples vías de eliminación de energía para las poblaciones a niveles de energía excitados.

Existe la oportunidad de explotar los espectros de fluorescencia única de ciertas moléculas hijas fotofragmentadas de un material diana con el fin de detectar la presencia del material diana basándose en los espectros Raman y los espectros de fluorescencia capturados.

A partir de GAFT M, NAGLI L: "Standoff laser based spectroscopy for explosives detection" PROC. DE SPIE, vol. 6739, nº. 673903, 2007, páginas 1-13, XP002549545 una respuesta de fluorescencia inducida por láser (LIF) generada por las moléculas diana para padres se detecta (es decir, el material explosivo en sí).

50 Sumario

55

45

Brevemente, se proporciona un método para detectar la presencia de un material de interés sobre una superficie o en un espacio utilizando técnicas espectroscópicas. Un rayo de luz ultravioleta se dirige a la superficie o espacio para fotodisociar un material de interés con el fin de producir moléculas hijas fotofragmentadas que emiten fluorescencia cuando se excitan por la luz ultravioleta. La dispersión Raman de las moléculas diana padres y de la fluorescencia inducida por láser de los fragmentos hijos se recogen de la superficie o espacio que puede inducirse por el rayo de luz ultravioleta. Los espectros Raman y espectros de fluorescencia se generan a partir de la dispersión Raman y de la fluorescencia capturadas. Los espectros de fluorescencia asociados a las moléculas hijas fotofragmentadas y los espectros Raman de las moléculas diana padres se analizan para determinar la presencia del material de interés en la superficie o espacio.

La invención se refiere a un método que comprende dirigir un rayo de luz ultravioleta hacia una superficie o espacio para lograr la fotodisociación de un material diana de interés para producir moléculas fotofragmentadas que emiten fluorescencia cuando se excitan con luz ultravioleta; capturar la dispersión Raman y la fluorescencia de la superficie o espacio; generar espectros Raman y espectros de fluorescencia a partir de la dispersión Raman y de la

65

60

ES 2 634 248 T3

fluorescencia capturados; y analizar los espectros de fluorescencia asociados a las moléculas fotofragmentadas y los espectros Raman del material diana para determinar la presencia del material diana de interés en la superficie o espacio. Las realizaciones preferidas se mencionan a continuación. Las características se pueden combinar de cualquier manera. En el procedimiento de acuerdo con la invención la captura de la fluorescencia y la generación de

- 5 los espectros de fluorescencia se realizan un período de tiempo después o simultáneamente con la captura de la dispersión Raman y la generación de los espectros Raman. El análisis comprende analizar los espectros Raman y los espectros de fluorescencia, en el que los espectros de fluorescencia se asocian con la fluorescencia emitida por el óxido nítrico producido mediante la fotodisociación de un material diana explosivo a base de nitro cuando se irradia con el rayo de luz ultravioleta, y en el que la determinación comprende determinar que el material diana
- 10 explosivo a base de nitro está presente en la superficie o espacio sobre basándose en los espectros de fluorescencia y los espectros Raman. El análisis comprende además analizar los espectros Raman y los espectros de fluorescencia, en el que los espectros de fluorescencia se asocian con la fluorescencia emitida por los radicales hidroxilo producidos mediante la fotodisociación de un material diana explosivo a base de peróxido cuando se irradia con el rayo de luz ultravioleta, y en el que la determinación comprende determinar la presencia del material diana
- 15 explosivo a base de peróxido en la superficie o espacio basándose en los espectros de fluorescencia y los espectros Raman. El análisis comprende analizar los espectros Raman del material diana junto con los espectros de fluorescencia que está asociados con la fluorescencia emitida por los radicales hidroxilo producidos mediante la fotodisociación del material cuando se irradia con el rayo de luz ultravioleta, y en el que la determinación comprende determinar la presencia de un material diana explosivo en la superficie o espacio basándose en los espectros
- 20 Raman y en los espectros de fluorescencia. La dirección comprende dirigir un único pulso del rayo de luz ultravioleta a la superficie o espacio, y la captura, generación y análisis se realizan con respecto a la dispersión Raman y fluorescencia inducida por dicho único pulso. La dirección comprende dirigir un pulso del rayo de luz ultravioleta a una primera longitud de onda para lograr la fotodisociación y un impulso del rayo de luz ultravioleta a una segunda longitud de onda para inducir la fluorescencia.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un ejemplo de un diagrama de bloques de un sistema para detectar la presencia de un material de interés utilizando la dispersión Raman y fluorescencia inducida por láser de fotofragmentación.

- La Figura 2 es un ejemplo de un diagrama de tiempos que muestra la captura de la dispersión Raman de los materiales diana y la fluorescencia inducida por láser de las moléculas hijas fotofragmentadas.
 - La Figura 3 es un ejemplo de un gráfico que muestra cómo los espectros Raman y espectros de fluorescencia inducida por láser de fotofragmentación pueden superponerse en longitud de onda.
- La Figura 4 es otro ejemplo de un gráfico que muestra que los espectros Raman y los espectros de fluorescencia inducida por láser de fotofragmentación pueden no coincidir en longitud de onda.
- La Figura 5 ilustra ejemplos de gráficos para un espectro de fluorescencia inducida por láser de fotofragmentación y un espectro Raman de acuerdo con ejemplos en los que el material de interés es un material explosivo a base de nitro, y una configuración del detector similar a la mostrada en la Figura 1 se utiliza.
- 40 La Figura 6 es otro ejemplo de un diagrama de bloques de un sistema para detectar la presencia de un material de interés utilizando la dispersión Raman y fluorescencia inducida por láser de fotofragmentación.
 - La Figura 7 ilustra un ejemplo de un gráfico del espectro de fluorescencia inducida por láser fotofragmentado y un espectro Raman de acuerdo con otro ejemplo en el que el material de interés es un material explosivo a base de nitro, y una configuración del detector similar a la mostrada en la Figura 7 se utiliza.
- 45 La Figura 8 ilustra un ejemplo de un diagrama de flujo que representa un proceso para detectar un material de interés basándose en la dispersión Raman y en la fluorescencia inducida por láser de fotofragmentación.

Descripción detallada

50

55

25

30

35

Las técnicas se proporcionan en la presente memoria para explotar la información combinada obtenida de los espectros de fluorescencia inducida por láser (LIF) de moléculas hijas fotofragmentadas y las firmas Raman de sus respectivas dianas padres para lograr tanto sensibilidad como especificidad en la identificación de las especies diana. Por lo tanto, las técnicas implican la interrogación simultánea de dos fenómenos físicos: 1) la dispersión Raman de la especie dina, y 2) la LIF de las especies hijas fotofragmentadas (PF) generadas mediante la fotodisociación de la especie diana. La intensidad de las señales de LIF y la fluencia de láser relativamente baja requerida de la fuente de interrogación aumentan el potencial para la rápida detección puntual a distancias de enfrentamiento en comparación con otras técnicas de detección disponibles en la actualidad.

- 60 Haciendo referencia primero a la Figura 1, se muestra un diagrama de bloques de un ejemplo de un sistema de detección 10. El sistema 10 comprende una fuente de láser 20, un subsistema de óptica de captación 30 que incluye un filtro 32, primer y segundo elementos dispersivos de luz 40 y 50, un detector 60 y un ordenador 70. El ordenador 70 puede incluir o tener acceso a una memoria separada 80 y a una unidad de almacenamiento de datos 90 que contiene una biblioteca de datos de espectros. El sistema 10 se puede utilizar para detectar la presencia de un material de interés sobre una superficie o dentro de un espacio que se representa en el número de referencia 5. Como un ejemplo, el sistema se puede configurar para detectar materiales explosivos como se describe en detalle
 - 3

más adelante. Sin embargo, el sistema 10 puede también configurarse para detectar otros tipos de sustancias que no son materiales explosivos.

La fuente de láser 20 se configura o adapta para producir un rayo de luz ultravioleta (UV) 22 a una longitud de onda 5 que inducirá la dispersión Raman, así como la fotofragmentación de ciertas moléculas. Por ejemplo, la fuente de láser 20 puede ser un tipo que produce un rayo de láser de luz UV a 222 nm, 224 nm, 226 nm, o 248 nm. Un elemento óptico 24 puede estar provisto para dirigir el rayo 22 a la superficie o espacio 5.

El subsistema de óptica de captación 30 captura las emisiones de la dispersión Raman y de la fluorescencia 10 inducidas mostradas con el número de referencia 26 desde la superficie o espacio 5. El filtro 32 elimina de emisiones de la dispersión Raman y de la fluorescencia capturadas cualquier energía asociada con el rayo de la fuente de láser 20. Aunque la Figura 1 muestra que la fuente de láser 20 se sitúa desplazada con respecto al subsistema de óptica de captación, también es posible que la fuente de láser 20 se sitúe directamente en frente del subsistema de óptica de captación 30.

15

El subsistema de óptica de captación 30 acopla las emisiones de la dispersión Raman capturado y de la LIF inducidas 26 a través de una fibra óptica 34 a cada uno de los elementos dispersivos de luz 40 v 50. La Figura 1 muestra que el filtro 32 está situado dentro del subsistema de óptica de captación 30, pero el filtro 32 puede también situarse aguas abajo del subsistema de óptica de captación 30 en el extremo distal de la fibra óptica 34. Hay un

20 elemento óptico 45 que se configura para dirigir las emisiones de dispersión y LIF recogidas y filtradas 26' a uno de los elementos dispersivos en un primer instante de tiempo T1 (por ejemplo, al elemento dispersivo 50) y, posteriormente, en el momento T2 dirigirlas al otro de los elementos dispersivos (por ejemplo, al elemento dispersivo 40). Por consiguiente, uno de los elementos dispersivos de luz 40 y 50 se utiliza para dispersar la dispersión Raman y el otro se utiliza para dispersar la fluorescencia. Por ejemplo, el elemento dispersivo 40 dispersa el elemento de

fluorescencia y el elemento dispersivo 50 dispersa la dispersión Raman. En este caso, el elemento dispersivo 40 25 puede comprender una rejilla de difracción que se expande en un intervalo de aproximadamente 40 nm, y el elemento dispersivo 50 puede comprender una rejilla de difracción que expande en aproximadamente 20 nm.

El elemento dispersivo 40 dirige la fluorescencia dispersa al detector 60 y el elemento dispersivo 50 dirige la dispersión Raman dispersa al detector 60. El detector 60 genera espectros Raman a partir de la dispersión Raman 30 dispersa y espectros de fluorescencia a partir de la fluorescencia dispersa.

El ordenador 70 analiza los espectros Raman y los espectros de fluorescencia mediante la ejecución de uno o más programas de software almacenados en la memoria 80 para comparar los espectros de fluorescencia y los espectros Raman con la librería de datos de espectros almacenados en la unidad de almacenamiento de datos 90. En 35 términos más generales, las funciones del ordenador 70 para analizar los espectros Raman y los espectros de fluorescencia se pueden implementar mediante una lógica codificada en uno o más medios tangible (por ejemplo, lógica incrustada tal como un circuito integrado de aplicación específica, instrucciones de firmware del procesador de señales digitales, software que se ejecuta por un procesador, etc.).

40

60

A continuación se hace referencia a la Figura 2 con referencia continuada a la Figura 1. En una realización, el ordenador 70 se configura para controlar los elementos dispersivos 40 y 50, el elemento óptico 45, y el detector 60 de modo que hay un retraso de tiempo entre la captura de la dispersión Raman y la captura de la fluorescencia. Este es un ejemplo de una técnica para evitar la interferencia entre la dispersión Raman capturada y la fluorescencia capturada. Después de que termina el pulso del rayo UV que se muestra en el momento T0, el ordenador 70

- 45 controla el elemento óptico 45 de modo que la dispersión Raman se captura comenzando en el momento T1. El momento T1 se muestra como un intervalo de tiempo después de T0, pero se debe entender que puede ser casi instantáneo con la terminación del pulso al momento T0. Algún período de tiempo después de T1, el ordenador 70 controla el elemento óptico 45 de modo que el espectro de fluorescencia se captura comenzando al momento T2.
- 50 Existen otras aplicaciones y ejemplos de las técnicas descritas en la presente memoria en que no hay un retraso suficiente entre la producción de los espectros Raman y los espectros de fluorescencia, ejemplos de los que se describen más adelante. En esos casos, los espectros de fluorescencia y los espectros Raman se producen de forma sustancialmente simultánea. Otras técnicas se describen en la presente memoria, donde porciones no superpuestas (en longitud de onda o espacio de número de onda) de cada una de toda la "ventana" de los espectros
- 55 de fluorescencia y espectros Raman se analizan para detectar un material diana de interés.

La Figura 3 muestra que los espectros Raman y los espectros de fluorescencia se superponen en cierta medida, y en particular, que el espectro de fluorescencia ocupa una región de longitud de onda mucho mayor que los espectros Raman. Además, una interferencia de fluorescencia mínima de las moléculas diana padres se espera dada la señal de fluorescencia baja característica de los materiales explosivos a base de nitro.

La Figura 4 muestra otro ejemplo en el que los espectros Raman y los espectros de fluorescencia no se superponen.

Las técnicas de espectros Raman y fluorescencia inducida por láser de fotofragmentación (PF-LIF) combinados 65 descritas en la presente memoria explotan una ventaja en la detección de la fluorescencia de moléculas hijas fotofragmentadas en oposición (directamente) a la detección de fluorescencia de las moléculas diana padres

ES 2 634 248 T3

asociadas con un material de interés. La detección directa de materiales explosivos utilizando la fluorescencia nativa de las moléculas parentales es un reto porque las firmas son normalmente amplias y no presentan características. En el caso de un material explosivo a base de nitro, los fotones en el rayo de láser UV fotodisocia las moléculas diana, generando dióxido de nitrógeno (NO2) y otros fragmentos. La absorción subsiguiente del mismo fotón de

- 5 color por NO2 da como resultado la predisociación de la molécula, generando óxido nítrico (NO) y un átomo de oxígeno. El fragmento NO se puede probar a través de LIF, donde la absorción de fotones (posteriores u otros) en el pulsa del rayo de láser UV por NO induce una transición de resonancia, promoviendo la población de NO en estado fundamental a un estado de energía excitado; cuando el NO se relaja hasta el estado fundamental, la fluorescencia es emitida, proporcionando una huella de espectros única. La detección de PF-LIF de las moléculas NO se beneficia
- 10 de la fuerte característica de absorción de UV de los explosivos a base de nitro y del requisito de la entrada de energía de fotones de UV mínimo (mJ o incluso J) para lograr fuertes señales de fluorescencia a partir de los fotofragmentos deseados. La intensidad de las señales de LIF ofrece utilidad en una plataforma de detección de enfrentamiento. La necesidad de un láser enfocado con precisión (que limitaría el área de cobertura del rayo) se alivia, permitiendo por tanto una exploración rápida sobre un área grande. La cantidad y/o la concentración de materiales explosivos detectados pueden también inferirse a partir de la intensidad de fluorescencia de los
- 15 materiales explosivos detectados pueden también inferirse a partir de la intensidad de fluorescencia de los fotofragmentos.

La fuente láser 20 se puede controlar para utilizar el mismo color (longitud de onda) de luz (fotones) para facilitar tanto la fotodisociación, así como la inducción de LIF de los fotofragmentos. También hay aplicaciones en las que se utiliza un color/longitud de onda diferente para la LIF que el utilizado para la fotofragmentación, es decir, un pulso de luz a una primera longitud de onda para lograr la fotodisociación y un pulso de luz a una segunda longitud de onda para inducir la fluorescencia.

- La Figura 5 muestra ejemplos de gráficos para espectros de fluorescencia y espectros de dispersión Raman que probablemente resultarían de interrogación de una superficie o espacio en el que un material explosivo a base de nitro está presente. En particular, la Figura 5 ilustra los gráficos que se esperaría de una configuración del detector de la FIGURA 1 que utiliza elementos dispersivos y detectores separados para Raman y LIF. El gráfico de la izquierda es un gráfico de los espectros de dispersión Raman del material diana, y el gráfico de la derecha es una gráfica de los espectros de fluorescencia de óxido nítrico (NO) que resulta de PF-LIF. Los gráficos de espectros de
- 30 fluorescencia muestran que hay rasgos distintivos en los espectros de fluorescencia para el NO. Reconocer estas características distintivas en los espectros de fluorescencia junto con otras características distintivas en los espectros Raman es indicativo de que las moléculas diana permiten la detección precisa de ciertos materiales de interés. En este ejemplo de detección, las especies fotofragmentadas no tienen "memoria" de las moléculas diana padres. Los espectros de PF-LIF parecerían iguales, independientemente del origen de estos fotofragmentos. Por lo
- 35 tanto, la detección de PF-LIF por sí solo no necesariamente revela la identidad de las moléculas padres. Solo indica que las moléculas diana padres contienen tales fotofragmentos. Pero los espectros Raman proporcionarán la identificación definida de las moléculas diana padres. Por eso, en la configuración descrita aquí, PF-LIF es complementaria a Raman, y se puede utilizar como un indicador/activador de la presencia de los materiales diana.
- 40 Además de los materiales a base de nitro tales como los explosivos secundarios y terciarios, la técnica Raman/PF-LIF que se describe en la presente memoria se pueden aplicar a otros nitratos de refuerzo utilizados en la detonación de material explosivo. También puede aplicarse a la detección de materiales a base de peróxido de alta presión de vapor, por ejemplo, peróxido de hidrógeno (HOOH). Los materiales a base de peróxido son inestables debido a la fuerza de unión débil entre los átomos de unión de oxígeno. La absorción de fotones UV (normalmente a
- 45 longitudes de onda <300 nm) conduce a la disociación de HOOH, generando fragmentos de OH. Posteriormente, los fragmentos de OH resultantes pueden experimentar transiciones de resonancia a través de sus transiciones A-X (1,0), (0,0), (1,1), (2,0) cercanas a 282, 309, 315, 262 nm, y su LIF asociada con diferentes niveles de energía se pueden recoger, proporcionando de ese modo los espectros de emisión de fluorescencia completamente característicos. Esta huella de LIF de fragmentos hijos OH puede servir como un indicador de la presencia de las</p>
- 50 moléculas de las que se genera OH, HOOH en este caso. Si se utiliza la misma longitud de onda para la disociación de las moléculas HOON padres, entonces un solo fotón de color (o una sola línea de láser) se puede utilizar para ambas etapas PF y LIF, como que en el caso de materiales a base de nitro. Sin embargo, la longitud de onda óptima para fotofragmentación puede ser diferente a la que se necesita para inducir la LIF de los fotofragmentos OH. Por lo tanto, múltiples longitudes de onda se pueden utilizar para lograr el proceso de PF-LIF, y los espectros Raman
- 55 obtenido en múltiples longitudes de onda podrían también proporcionar información adicional sobre las moléculas padres también.

La técnica Raman/PF-LIF que se describe en la presente memoria se puede aplicar a otros materiales a base de peróxido de complejidades estructurales superiores, tales como algunos de los explosivos primarios (por ejemplo, peróxidos de acetona), que tienen enlaces peróxido como la columna vertebral de sus estructuras moleculares. En algunos casos, fragmentos de OH se pueden generar como resultado directo de fotodisociación por UV (en energía de fotón específica para cada material diana). En otros casos, es probable que la posterior descomposición de fotofragmentos siguiendo la fotólisis de los materiales diana, tal vez en presencia de especies ricas en protones (por ejemplo, agua, ácidos), pueda ser necesaria para producir moléculas de HOOH como un producto intermedio de 65 reacción, y desde las que fragmentos de OH se generan después y su LIF detectada como se ha descrito anteriormente.

Además, la técnica Raman/PF-LIF que se describe en la presente memoria se puede aplicar a especies químicamente estables, tales como ácido nítrico (HNO3). El HNO3 es ampliamente utilizado como un precursor para los radicales OH. Aunque una unión de peróxido está ausente en la estructura molecular de HNO3, los radicales OH se generan fácilmente tras la fotolisis por UV de HNO3 (normalmente a longitudes de onda <350 nm). Además, los dióxidos de nitrógeno (NO2) se generan, un producto de fotólisis complementario a los radicales OH. El NO2 y/o su posterior fotofragmento, NO, se puede probar utilizando las técnicas descritas en la presente memoria.

En general, la técnica Raman/PF-LIF que se describe en la presente memoria se puede emplear para detectar moléculas/compuestos (de materiales explosivos o cualquier otro material) que pueden generar fotofragmentos
 característicos con espectros de emisión de fluorescencia única y distintiva. Por ejemplo, las moléculas diatómicas tienen espectros de emisión de fluorescencia completamente característicos (distintivos).

5

Volviendo ahora a la Figura 6, se muestra otro ejemplo de un sistema de detección. El sistema 10' mostrado en la Figura 6 es similar al mostrada en la Figura 1 excepto que se utiliza un solo elemento dispersivo de luz 210 en lugar de dos elementos dispersivos de luz. El elemento dispersivo de luz 210 dispersa la dispersión Raman y la fluorescencia combinadas al detector 220. El detector 220 convierte la luz dispersa para producir espectros que se suministra al ordenador 70. Los espectros producidos pueden contener toda la gama de Raman y toda la gama de ventanas de espectros de LIF o solo características de espectros parciales de los espectros Raman y de los espectros LIF. Aunque toda la gama de ventanas de espectros de emisiones de dispersión Raman y de LIF se pueden recoger, puede ser deseable utilizar las regiones no superpuestas para el análisis. Las técnicas descritas anteriormente en relación con las Figuras 2 y 3 se pueden emplear en el sistema 100' para minimizar la interferencia en la captura de la dispersión Raman y la fluorescencia.

La Figura 7 ilustra un ejemplo de un diagrama de datos que se esperaría a partir de la configuración del sistema detector de la FIGURA 6, donde un solo elemento dispersivo y único detector se utilizan en lugar de elementos dispersivos/detectores dedicados para Raman y LIF.

A continuación se hace referencia a la Figura 8 para una descripción de un proceso de detección 300 que emplea ambas técnicas de dispersión de Raman y PF-LIF. En 310, se activa una fuente de láser UV para dirigir al menos un impulso de un rayo UV hasta una superficie o espacio que se va a interrogar. En una realización, solamente un único pulso se dirige a la superficie o espacio, pero en otras realizaciones un pulso de luz UV a una primera longitud de onda se emite para lograr la fotodisociación y un pulso de luz UV a una segunda longitud de onda se emite para inducir la fluorescencia.

En 320, cualquier dispersión Raman y fluorescencia inducidas se capturan de la superficie o espacio. En 330, la dispersión Raman y fluorescencia inducidas se recoge y cualquier luz asociada con el láser UV se filtra. En 340, los espectros Raman y espectros de fluorescencia se generan después de que la luz recogida se hace pasar a través de cualquiera de los elementos dispersivos separados hacia los detectores separados (como en el ejemplo de la Figura 1) o un solo elemento dispersivo hacia un solo detector (como en el ejemplo de la Figura 6). En 350, los espectros de fluorescencia y espectros Raman se analizan para detectar la presencia de un material de interés en la superficie o espacio.

Existen numerosas aplicaciones de las técnicas descritas en la presente memoria, incluyendo (sin limitación) la detección de materiales explosivos en fase sólida, líquida o gaseosa en cualquier entorno incluyendo un entorno civil
(aeropuertos, correo, etc.) o entorno de campo de batalla, la detección puntual de materiales explosivos a base de nitro o a base de peróxido a distancias de enfrentamiento con una detección o detector montado en un vehículo, la detección de materiales explosivos en proyectos de descontaminación (pre- o post-explosión), y la cuantificación de la cantidad o concentración de materiales explosivos a partir de la intensidad de fluorescencia de fotofragmentos. Otros fragmentos hijos, tales como CH, CC, CF, CN, NH, o NN, etc., si se han generado tras la fotodisociación de los materiales diana, se pueden utilizar también para identificar las respectivas especies diana padres. También puede

- haber aplicaciones en las que hay múltiples fragmentos hijos (de un material diana de interés) que presentan fluorescencia, pero que uno puede tener un espectro de fluorescencia más distintivo o un espectro en una región que sea más fácil de analizar (no se superpone con los espectros Raman).
- 55 Aunque el aparato, sistema y método se ilustran y describen en la presente memoria como realzándose en uno o más ejemplos específicos, no pretenden sin embargo limitarse a los detalles mostrados, puesto que diversas modificaciones y cambios estructurales pueden hacerse en los mismos sin apartarse del alcance de aplicación del aparato, sistema y método y dentro del alcance y rango de equivalentes de las reivindicaciones. En consecuencia, es apropiado que las reivindicaciones adjuntas se interpreten en un sentido amplio y de manera consistente con el alcance del aparato, sistema y método, como se establece en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

5 - dirigir un rayo (22) de luz ultravioleta a una superficie o un espacio (5) para lograr la fotodisociación de un material diana para producir moléculas fotofragmentadas;

- dirigir el rayo (22) de luz ultravioleta a la superficie o el espacio (5) para inducir la fluorescencia de las moléculas fotofragmentadas;

- capturar la dispersión Raman de la superficie o el espacio (5);
- capturar la fluorescencia de las moléculas fotofragmentadas inducidas;

- generar los espectros Raman y los espectros de fluorescencia de la dispersión Raman y la fluorescencia capturadas; y

- analizar los espectros de fluorescencia asociados a las moléculas fotofragmentadas y los espectros Raman del material diana para determinar la presencia de un material diana de interés en la superficie o el espacio.

15

10

2. El método de la reivindicación 1, en el que la captura de la fluorescencia y la generación de los espectros de fluorescencia se realizan un período de tiempo después de o simultáneamente a la captura de la dispersión Raman y la generación de los espectros Raman.

20 3. El método de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el análisis comprende analizar los espectros Raman y los espectros de fluorescencia, en donde los espectros de fluorescencia están asociados a la fluorescencia emitida por

- el óxido nítrico producido mediante la fotodisociación de un material diana explosivo a base de nitro cuando se
 irradia con el rayo de luz ultravioleta, y en donde la determinación comprende determinar que el material diana explosivo a base de nitro está presente en la superficie o en el espacio basándose en los espectros de fluorescencia y los espectros Raman; o

- los radicales hidroxilo producidos mediante la fotodisociación de un material diana explosivo a base de peróxido cuando se irradia con el rayo de luz ultravioleta y en donde la determinación comprende determinar la presencia del material diana explosivo a base de peróxido en la superficie o el espacio basándose en los espectros de

fluorescencia y los espectros Raman; o - los radicales hidroxilo producidos mediante la fotodisociación del material cuando se irradia con el rayo de luz

ultravioleta y en donde la determinación comprende determinar la presencia de un material diana explosivo en la superficie o el espacio basándose en los espectros Raman y los espectros de fluorescencia.

35

30

4. El método de una de las reivindicaciones anteriores, en el que la dirección comprende dirigir un único pulso del rayo de luz ultravioleta a la superficie o el espacio y la captura, la generación y el análisis se realizan con respecto a la dispersión Raman y la fluorescencia inducidas por dicho pulso único.

5. El método de una de las reivindicaciones anteriores, en el que la dirección comprende dirigir un pulso del rayo de luz ultravioleta a una primera longitud de onda para lograr la fotodisociación y un pulso del rayo de luz ultravioleta a una segunda longitud de onda para inducir la fluorescencia.

6. El método de una de las reivindicaciones anteriores, en el que la interrogación comprende dirigir un único pulso
 del rayo de luz ultravioleta a la superficie o el espacio y la captura, la generación y el análisis se realizan con respecto a la dispersión Raman y la fluorescencia inducidas por dicho pulso único.

7. El método de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el análisis comprende analizar los espectros Raman y los espectros de fluorescencia, en el que los espectros de fluorescencia están asociados a la fluorescencia
60 emitida por una molécula hija fotofragmentada producida mediante la fotodisociación de un material diana explosivo cuando se irradia con el rayo de luz ultravioleta.











FIG.3







ES 2 634 248 T3





ES 2 634 248 T3