

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 585**

51 Int. Cl.:

**G01N 21/65** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2009** **E 09154303 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 2103926**

54 Título: **Espectroscopia raman de evento simple de pulso doble**

30 Prioridad:

**18.03.2008 US 50590**

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

**29.05.2019**

73 Titular/es:

**PERATON, INC. (100.0%)  
12975 Worldgate Drive  
Herndon VA 20170-6008, US**

72 Inventor/es:

**ARMSTRONG, WAYNE T.;  
BATTIS, ROBERT D.;  
JONES, ROBERT M.;  
CHYBA, THOMAS H.;  
MACDONALD, STEVEN A. y  
MCKECHNIE, STEWART**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 714 585 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Espectroscopia raman de evento simple de pulso doble

5 **Campo de la invención**

Las realizaciones de la presente invención se refieren a sensores de espectrometría raman, y más particularmente a sensores raman en movimiento que tienen una capacidad de evento único de impulso de láser doble.

10 **Antecedentes de la invención**

El peligro de la exposición a agentes químicos o biológicos puede ser grave. Ya sea un resultado de una liberación no intencionada por medio de, por ejemplo, un accidente, o un resultado de una entrega intencional, es deseable identificar de manera rápida y precisa (1) el tipo de agente que se ha liberado y (2) el área precisa de contaminación. La detección temprana y precisa de tales sustancias peligrosas puede ser un factor importante para reducir las posibles víctimas y limitar la propagación adicional del agente, por ejemplo, por el viento, el contacto humano o animal, entre otros mecanismos de transmisión.

En los últimos años, ha habido un creciente interés en el desarrollo y despliegue de tecnologías de sensores para identificar rápidamente las sustancias desconocidas, contaminantes y agentes, incluso a concentraciones muy bajas. Algunas de estas tecnologías están diseñadas para medir la contaminación depositada en la superficie utilizando vehículos y equipos de prueba asociados para recuperar una muestra física del contaminante y luego emplear procesos extremadamente engorrosos y que requieren mucho tiempo, basados en un sistema de rueda de muestreo mecánico para detectar agentes.

En vista de la complejidad de tales enfoques han surgido tecnologías más seguras, nuevas y confiables. En general, se hace referencia a una tecnología de este tipo como "detección de superficie de separación" y se refiere a una categoría de tecnologías que permiten la detección de sustancias sin tener que entrar físicamente en contacto con la sustancia o el agente de interés. El objetivo de estos sistemas de detección es proporcionar la capacidad de detectar, identificar, localizar, cuantificar, advertir e informar sobre amenazas químicas o biológicas y, por lo tanto, brindar a las fuerzas militares o al personal civil la alerta temprana suficiente para evitar (más) contaminación.

Un ejemplo de un sistema de detección de superficie de separación es una tecnología conocida como interrogación láser de agentes de superficie (LISA) que ha sido desarrollado por ITT Industries, Inc. (Wilmington, DE). En una implementación, LISA usa un láser y un sensor asociado, conectado a un vehículo de reconocimiento como un camión o HUMVEE, que busca agentes químicos en el suelo (o en cualquier superficie) utilizando una técnica conocida como dispersión raman (o efecto raman, o análisis de espectroscopia raman), que es una propiedad óptica que puede ser explotada para identificar agentes químicos y biológicos. Una implementación particular de LISA tiene un rango de separación de 1,5 metros y puede proporcionar detección en cada disparo o pulso de láser, por ejemplo, a 25 pulsos por segundo. Esto le da al personal que maneja el vehículo la capacidad de realizar la detección en tiempo real de agentes químicos en el suelo. Esta detección en movimiento se caracteriza por la detección de un solo evento porque cada disparo láser es un evento separado que puede producir una decisión de detección por parte del sensor y cada disparo láser es independiente de los disparos láser pasados o futuros. La tecnología LISA también proporciona la capacidad de crear o generar un mapa de detección de posición con entradas, por ejemplo, GPS, con contornos de agentes químicos que se acumulan a medida que se produce la detección.

La detección de agentes biológicos de separación es significativamente más difícil que la detección química. Específicamente, a menudo es difícil discriminar y medir los agentes biológicos de los materiales de base naturales. Además, la detección y medición en tiempo real de agentes biológicos en el ambiente puede ser desalentadora debido a la cantidad de agentes potenciales que se pueden identificar, la naturaleza compleja de los agentes en sí mismos, la cantidad incontable de microorganismos similares que están en presencia constante en el ambiente, y las cantidades diminutas de patógeno que pueden iniciar reacciones dañinas. Los agentes biológicos potenciales también pueden disfrazarse en entidades benignas.

A la luz de estos y otros obstáculos y en la promoción de capacidades de detección de contaminantes más precisas, todavía hay una necesidad de mejoras en los sistemas de detección de movimiento en reposo.

60 **Sumario de la invención**

La invención se refiere a un sistema de espectrometría raman en movimiento, de pulso doble, de un solo evento, de separación, móvil, que comprende un módulo de láser que está configurado para generar una primera longitud de onda de energía y una segunda longitud de onda de energía, en donde la primera y segunda longitudes de onda de energía se dirigen, secuencialmente, a lo largo de un eje y a través del espacio libre a una sustancia objetivo; un tele alcance para recolectar un patrón de energía espectral que regresa a lo largo del eje y que resulta de la interacción con la primera y la segunda longitudes de onda de energía; y un módulo de análisis para analizar un patrón de

energía espectral recolectado y hacer coincidir el patrón de energía espectral recolectado con un patrón de energía espectral conocido, en donde el módulo láser, el telescopio y el módulo de análisis están montados en un vehículo y operan mientras el vehículo está en movimiento, de acuerdo con las características de la reivindicación 1.

5 En realizaciones preferidas, la primera y segunda longitudes de onda de energía son controlables, y en particular se basan en condiciones de campo. Además, la segunda longitud de onda de energía es diferente de la primera longitud de onda de energía. Y, además, la primera y la segunda longitudes de onda de energía se pulsan secuencialmente con un espaciado temporal de  $\Delta T$ , y particularmente  $\Delta T$  es menor que aproximadamente  $10\mu S$ .

10 Según la invención, el sistema de espectrometría raman incluye un aparato de formación de imágenes, en particular que comprende un dispositivo de carga acoplada (CCD), y  $\Delta T$  se fija para ser coherente con la siguiente ecuación: Vida útil LIB  $< \Delta T <$  tiempo de apertura del aparato de formación de imágenes donde LIB es la ruptura provocada por el préstamo.

15 En el sistema anterior, las longitudes de onda de la primera y la segunda longitudes de onda de energía son, respectivamente, 248 nm y 250 nm. Además, el módulo de láser comprende un único láser de alejandrita configurado para proporcionar la primera y la segunda longitudes de onda de energía.

20 En lo siguiente se da a conocer un método para realizar espectrometría raman, que comprende operar un vehículo que tiene montado en el mismo un sistema de espectroscopia de raman, el sistema de espectroscopia de raman que comprende un láser, óptica de captación y un aparato de formación de imágenes; interrogar a un objetivo con el láser a una frecuencia de repetición de pulso predeterminada (PRF), en donde durante cada ciclo de PRF, definido como  $1/PRF$ , el láser es de pulso doble; recolectando espectros raman, usando la óptica de colección, durante cada ciclo de PRF; e identificar el objetivo haciendo coincidir una firma raman con un determinado espectro raman o una serie de espectros raman.

25 En el método anterior el PRF es de aproximadamente 25 Hz. Además, el láser es preferiblemente pulsado doble en una primera longitud de onda y en una segunda longitud de onda, y particularmente la primera longitud de onda es la misma que la segunda longitud de onda, o la primera longitud de onda y la segunda longitud de onda son pulsadas secuencialmente y separadas por un tiempo  $\Delta T$ , y particularmente  $\Delta T$  se establece para ser coherente con la siguiente ecuación:

Vida útil LIB  $< \Delta T <$  tiempo de apertura del aparato de formación de imagen donde LIB es ruptura inducida por láser

35 El método comprende además dinámicamente controlar al menos una de la primera longitud de onda y la segunda longitud de onda, y en particular que comprende además dinámicamente el control de la al menos una de la primera longitud de onda y la segunda longitud de onda basado en las condiciones de funcionamiento o en el campo.

40 Un método adicional para realizar espectrometría raman, que comprende operar un vehículo que tiene montado en el mismo un sistema de espectroscopia de raman, el sistema de espectroscopia de raman que comprende un láser, óptica de captación y un aparato de formación de imágenes; interrogar a un objetivo con el láser a una frecuencia de repetición de pulso predeterminada (PRF), en donde durante cada ciclo de PRF, definido como  $1/PRF$ , el láser recibe un pulso doble secuencialmente en una primera longitud de onda y en una segunda longitud de onda, en donde la segunda longitud de onda es diferente desde la primera longitud de onda; recolectando espectros raman, usando la óptica de recolección, durante cada ciclo de PRF, recolectando espectros raman resultantes de la irradiación del objetivo tanto por la primera longitud de onda como por la segunda longitud de onda; e identificar el objetivo haciendo coincidir una firma raman con un determinado espectro raman recopilado.

45 En el procedimiento anterior una diferencia en el tiempo,  $\Delta T$ , entre la primera longitud de onda doble pulsada secuencialmente y la segunda longitud de onda es menor de aproximadamente 10 mS, y particularmente en donde  $\Delta T$  se fija para ser coherente con la siguiente ecuación:

Vida útil LIB  $< \Delta T <$  tiempo de apertura del aparato de formación de imagen donde LIB es ruptura inducida por láser

55 El método comprende además dinámicamente controlar al menos una de la primera longitud de onda y la segunda longitud de onda, y en particular que comprende además dinámicamente el control de la al menos una de la primera longitud de onda y la segunda longitud de onda basado en las condiciones de funcionamiento o en el campo.

60 En el método el láser comprende un láser de alejandrita.

65 La presente invención proporciona sistemas y métodos para el funcionamiento, en particular en el campo, un dispositivo de espectroscopia raman para detección de separación de agentes químicos y biológicos. En una realización, se proporciona un sistema de espectrometría raman en movimiento, independiente, de disparo único, en movimiento, que incluye un módulo láser que está configurado para generar una primera longitud de onda de energía y una segunda longitud de onda de energía desde el mismo láser, en donde la primera y segunda longitudes de onda de energía se dirigen a lo largo de un eje y a través del espacio libre hacia una sustancia objetivo. En una

5 realización preferida, el láser produce pulsos duales desde una apertura de láser única (o a lo largo de una trayectoria óptica preferida) que proporciona una irradiación secuencial de la sustancia objetivo en la primera y la segunda longitudes de onda. En lo sucesivo, se hace referencia a este láser como un láser pulsado doble, un pulso doble o pulsación doble. Un telescopio recolecta patrones de energía espectral que regresan a lo largo del eje y que resultan de la interacción con la primera y la segunda longitudes de onda de energía. Un módulo de análisis analiza los patrones de energía espectral recolectados y los compara con patrones de energía espectral conocidos para identificar una sustancia desconocida como un agente químico. En una realización preferida, el módulo láser, el telescopio y el módulo de análisis se montan en un vehículo y funcionan mientras el vehículo está en movimiento.

10 La primera y la segunda longitudes de onda de energía son controlables, y se pueden controlar sobre la base de condiciones de campo predominante. Por ejemplo, si se cree que una sustancia objetivo particular está presente y tal sustancia objetivo tiene mayor respuesta a la irradiación con láser de una longitud de onda particular, entonces la longitud de onda de la luz láser puede cambiarse a esa longitud de onda particular. Dicha selección puede basarse en los tipos de agentes que se detectan, o también puede basarse en condiciones de campo como el clima, la temperatura, etc.

15 La segunda longitud de onda de energía es diferente de la primera longitud de onda de energía.

20 Cuando la primera y la segunda longitudes de onda de energía se pulsan secuencialmente, la separación temporal,  $\Delta T$ , es normalmente menos de aproximadamente 10  $\mu s$  a fin de que ambos impulsos láser interroguen a la misma especie objetivo en la velocidad del vehículo que prevalece.

25 El láser es un láser de alejandrita configurado para proporcionar tanto la primera y la segunda longitudes de onda de energía en, respectivamente, 248 nm y 250 nm, como un ejemplo de una combinación de longitud de onda.

Estas y otras características, junto con sus ventajas concomitantes, se apreciarán más completamente tras una lectura de la siguiente descripción detallada en conjunción con los dibujos asociados.

#### Breve descripción de los dibujos

30 La figura 1A es un diagrama de un sistema de espectroscopia raman de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 1B muestra una realización montada en un vehículo de la presente invención.

La figura 2 es una vista de un módulo sensor raman según una realización de la presente descripción.

La figura 3 muestra un pulso doble simultáneo.

35 Las figuras 4-5 muestran escenarios de temporización de pulsación doble de láser de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

#### Descripción detallada

40 La figura 1A muestra un sistema de espectroscopia raman 100 que se puede montar en un vehículo que incluye, a un alto nivel, una memoria 115, un procesador 130 y un módulo 200 de electrónica-óptica (E-O) con una apertura del sistema común 235, que se describe más detalladamente a continuación.

45 La memoria 115 puede comprender memoria de solo lectura no volátil (ROM) para almacenar instrucciones de procesamiento (que se explican más adelante en este documento), variables globales, variables y rutinas de inicialización, y una biblioteca de firmas raman, entre otras cosas. La memoria 115 también puede comprender una memoria volátil de acceso aleatorio (RAM) para almacenar datos (por ejemplo, datos espectrales raman detectados/recopilados), lecturas de estado del sensor y entradas/ajustes del usuario, entre otras cosas, que incluyen, alternativamente, los datos descritos como almacenados en la ROM. La memoria 115 puede comprender además unidades de disco, memoria flash o cualquier otra tecnología de almacenamiento de datos adecuada.

50 El procesador 130 es un procesador digital convencional o procesadores adecuados para ejecutar rutinas de software para, entre otras cosas, proporcionar un control general del sistema, incluida la gestión de entradas y salidas a través de una interfaz de usuario (no mostrada), así como las señales de control recibidas desde los distintos componentes. El procesador 130 también es preferiblemente capaz de realizar el procesamiento de señal digital requerido en los datos espectrales recopilados y compararlo con una biblioteca de firmas raman almacenadas en la memoria 115 para identificar sustancias desconocidas o contaminantes. El procesador 130 y la memoria 115 están en comunicación entre sí, como se muestra, a través de técnicas convencionales, por ejemplo, utilizando un control/señal/bus de datos.

60

El módulo de E-O 200 (que se describe en detalle con referencia a la figura 2), está en comunicación con el procesador 130 y está dispuesto para irradiar, usando un láser, una sustancia desconocida, como el contaminante de superficie 140, recopilar los datos espectrales raman resultantes y pase los datos recopilados al procesador 130 para un análisis detallado. La energía del láser emitida y la radiación de retorno del objetivo utiliza una apertura del sistema común 235, así configurada para permitir la separación de la radiación ingresada y emitida mientras se alinea a ambos. Esta alineación garantiza una superposición de la energía del láser y el campo de visión del telescopio (FOV) independientemente del rango objetivo. El área de la sección transversal de la propagación del rayo láser es normalmente de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  y el área de recolección de FOV del telescopio en el objetivo es normalmente solo un poco más grande para maximizar la SNR. Como se explicará más detalladamente a continuación, el láser está dispuesto para generar pulsos duales (separados por tiempo y/o frecuencia) que se dirigen a la sustancia desconocida.

El sistema 100 (o los componentes individuales de los mismos) se encajona preferiblemente en un recinto (indicado esquemáticamente por la línea discontinua en la figura 1), con una abertura de radiación óptica común 235. El sistema 100 está además configurado preferiblemente para funcionar en el campo. Por ejemplo, el sistema 100 puede montarse en un jeep/camión 175 con una abertura de radiación común 235 del módulo de E-O 200 dirigido hacia abajo hacia el suelo, como se muestra en la figura 1B. El sistema también puede configurarse como un dispositivo transportable por el hombre o dispositivo portátil por el hombre, con el sistema 100 dividido funcionalmente en partes separadas, por ejemplo, partes de mochila y de mano.

Como se muestra en la figura 2, en el corazón del módulo de E-O 200 hay un láser 210 que genera un haz de luz coherente. El láser 210 puede producir un haz de luz en el espectro ultravioleta (UV) y ser sustancialmente monocromático (es decir, una única longitud de onda o limitarse a un rango estrecho de longitudes de onda). El láser 210 preferiblemente produce suficiente energía luminosa de modo que la energía óptica devuelta de una sustancia irradiada comprende energía óptica dispersada raman (espectros) que se analiza utilizando técnicas de espectroscopia conocidas. Como se explicará con más detalle más adelante en este documento, el láser 210 (y/o la óptica relacionada con el mismo) está configurado preferiblemente para proporcionar impulsos duales de energía, ya sea en la misma o diferente longitud de onda y/o en el mismo o diferente instante de tiempo.

Incorporado en láser 210 hay diversos elementos funcionales ópticos o de E-O para proporcionar las características de radiación de emisión del láser deseadas, tales como monomodo, estrechamiento de línea y control de tiempo. También se incluyen en el módulo de E-O 200 un espectrógrafo 222 y un dispositivo de carga acoplada intensificada (ICCD) 220, el último que sirve como detector pixelado o, en general, "aparato de imagen". Como se sabe en la técnica, el espectrógrafo 222 comprende una rejilla de difracción para dispersar la radiación dispersada (resultante de la irradiación con láser) sobre el ICCD 220. El ICCD 220 puede integrarse con el espectrógrafo 222 como una sola unidad. Los ICCD adecuados que se pueden usar en relación con el sistema descrito aquí están disponibles en Andor Technology (Belfast, Irlanda del Norte).

Todavía con referencia a la figura 2, el módulo de E-O 200 puede comprender un subsistema de enfoque automático 230 y el subsistema de búsqueda de rango 240. La capacidad de enfocar la óptica de recolección, como un telescopio 232 que pasa la luz al espectrógrafo (ICCD 222/220), permite la recolección de espectros raman desde una distancia de "separación". Si bien no se requiere el ajuste de la distancia de separación, el proceso de medición se mejora al proporcionar esta capacidad de ajuste, ya que el sensor tiene una profundidad de campo limitada para un rango de separación determinado. El enfoque se puede realizar moviendo, a través de actuadores adecuados (motores, engranajes, etc.), por ejemplo, uno o más elementos ópticos del telescopio 232. Tales sistemas son bien conocidos en la técnica. El enfoque también puede realizarse preferiblemente de forma manual, aunque es preferible el enfoque automático.

El subsistema de búsqueda de rango 240 proporciona información con respecto al rango o la distancia de un objeto o sustancia de interés desconocido. Esta información puede ser útil para un proceso de autofocus y para mejorar la intensidad de la señal raman de la sustancia desconocida para el análisis espectral.

El módulo de controlador/registro 250 puede proporcionarse en una realización para proporcionar comunicación eléctrica con componentes en el módulo de E-O 200. El módulo de controlador/registro 250 puede pasar comandos iniciados desde el procesador 130 a uno o más componentes, y puede pasar más información de cualquiera de los componentes al procesador 130. El módulo de controlador/registro 250 también puede almacenar información que se recibe de las salidas de los componentes respectivos asociados, realizando así un sistema general más distribuido. El módulo de controlador/registro 250 podría incorporarse directamente en el procesador 130 (junto con la memoria 115), de modo que los diversos componentes del módulo de E-O 200 estén conectados directamente al procesador 130 sin ningún dispositivo intermedio. En este último caso, los componentes electrónicos de E/S forman parte del procesador digital 130, que realiza la función de interfaz del módulo de controlador/registro 250 separado.

En funcionamiento, el láser 210 es pulsado a una frecuencia de repetición de impulsos predeterminada (PRF), por ejemplo, 25 Hz. Durante cada período PRF, o período de evento único, es decir,  $1/PRF$ , los espectros raman se recopilan y procesan utilizando métodos conocidos. De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, en lugar de pulsar el láser solo una vez para producir una emisión única durante cada ciclo de PRF, el láser está

configurado para proporcionar una capacidad de pulso doble durante cada ciclo de PRF. Esta emisión de láser doble en cada ciclo de PRF se puede lograr de varias maneras usando métodos conocidos, dependiendo de las características de emisiones secuenciales deseadas buscadas y los requisitos específicos de la aplicación, como la energía del láser y el ancho del pulso del láser en el objetivo y el umbral para la ruptura inducida por el láser (LIB) de los productos químicos objeto de la irradiación.

El pulsado doble crea firmas raman diferentes o mejoradas que entonces se procesan para mejorar la probabilidad de detección ("DP") más allá de lo que es posible utilizando solo un único pulso de láser. La técnica crea dos pulsos de láser coincidentes o dos pulsos espaciados temporalmente para interrogar al mismo objetivo pequeño (definido como un objetivo cuya dimensión es comparable a la dimensión FOV del telescopio) durante el mismo ciclo de PRF del láser, y hacer esto desde un vehículo o plataforma en movimiento.

La identificación de un material químico o biológico basado en su firma raman normalmente implica la comparación de una firma desconocida con una biblioteca de firmas conocidas. Se pueden utilizar varias técnicas de comparación y procesamiento de datos para ayudar en la identificación. La cantidad de señal relativa al ruido, o la relación señal a ruido (SNR) en la firma desconocida dará lugar a una limitación en la capacidad de identificar la presencia de un material químico o biológico. Se sabe que varios parámetros físicos y operacionales influyen en la SNR de las firmas raman y, en general, se intercambia tiempo, energía o eficiencia para la SNR. En muchas aplicaciones, un tiempo de muestreo más largo a través de la extensión de los tiempos de exposición o múltiples muestreos secuenciales son cambios típicos de operación que aumentan la SNR. Pero en el caso de la detección de un solo evento en movimiento, que es una aplicación principal de esta invención, no es posible mejorar la SNR al extender los tiempos de exposición o múltiples muestreos secuenciales debido al movimiento relativo entre el sistema de detección y el objetivo. Las firmas raman de eventos únicos recopiladas a partir de pulsos duales o múltiples de luz láser, ya sea espaciados temporalmente o espaciados por energía, pueden procesarse en datos para mejorar la SNR, evitando la necesidad de aumentar los tiempos de muestreo.

Los múltiples pulsos de láser espaciados en la frecuencia crearán múltiples firmas raman superpuestas y compensadas por la diferencia en las frecuencias del láser. Las técnicas de extracción de datos, como el análisis de componentes, aplicadas a múltiples copias desplazadas de la firma recopilada pueden extraer las respuestas comunes, es decir, la firma raman, mientras dejan las respuestas poco comunes, es decir, la fluorescencia y el ruido. Se pueden aplicar técnicas adicionales de análisis espectroscópico a las firmas registradas. La mejora en la SNR depende de las magnitudes relativas de las diferentes fuentes de ruido y la configuración del hardware.

### Láser

No todos los láseres pueden ser de pulsado doble. Por ejemplo, los láseres de excímero pequeños convencionales no pueden configurarse para proporcionar capacidad de pulso doble, especialmente cuando los pulsos están en diferentes frecuencias. Por otro lado, un láser de alejandrita, disponible en Laser Energetics (Mercerville, NJ) puede ser pulsado doble de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. La pulsación doble de un láser se puede lograr de varias maneras convencionales, dependiendo de si las salidas ultravioletas ("UV") se proporcionan al mismo tiempo o se separan en el espacio y el tiempo. Más específicamente, el láser puede configurarse para tener conversión de frecuencia extra-cavidad utilizando técnicas convencionales, en donde se proporciona una frecuencia de alejandrita fundamental de la cavidad sintonizada, como resultado del bombeo de la lámpara de flash o del diodo, seguido de un triplete de frecuencia utilizando un filtro óptico convencional o componente óptico de selección de frecuencia, como un sintonizador birrefringente (BRT) o etalon, y cristales ópticos no lineales. Se pueden proporcionar salidas duales separadas en el tiempo al dividir la cavidad extra de cavidad fundamental, agregar una línea de retardo en una ruta y crear dos canales de conversión de frecuencia; se pueden proporcionar salidas duales separadas en espacio usando técnicas convencionales mediante la creación de dos cavidades sintonizadas, bombeadas por una fuente de bombeo de diodo único, con una trayectoria de haz configurada para una emisión de 744 nm (que la frecuencia se triplica a 248 nm), y la otra configurada para 750 nm (que la frecuencia se triplica a 250 nm). Estas dos trayectorias de haz contienen los cristales y componentes ópticos apropiados para proporcionar salidas de longitud de onda UV dobles simultáneamente utilizando un láser, pero con la mitad de la potencia en cada emisión UV, en comparación con una arquitectura de un solo canal que utiliza la misma potencia de bombeo. Con esta configuración, es posible aumentar la potencia de la bomba sin exceder el umbral de daños de la cavidad, lo que aumenta las salidas de UV a  $> 1/2$  de la energía de una arquitectura de un solo canal.

Para el funcionamiento no simultáneo (es decir, secuencial), las salidas de UV se pueden proporcionar mediante, por ejemplo, bombeo en crudo dos veces con un desplazamiento de tiempo fijo.

Cabe destacar que el láser de alejandrita no está necesariamente limitado a solo dos salidas de UV; el láser, de hecho, puede configurarse para producir más de dos salidas, con un aumento concomitante en la complejidad y tamaño de la cavidad/bomba del láser. La siguiente discusión es en términos de dos salidas UV, pero se entiende que esto, en términos prácticos, puede ampliarse a tres o cuatro o más salidas.

La pulsación láser doble puede tomar varias formas. Aquí se discuten:

- Pulsos láser simultáneos en diferentes longitudes de onda;  
 y, de acuerdo con realizaciones de la presente invención,  
 Pulsos láser secuenciales a la misma longitud de onda;  
 Pulsos láser secuenciales en diferentes longitudes de onda; y  
 Pulsos láser secuenciales de doble canal en diferentes longitudes de onda  
 Cada uno de los enfoques y sub-enfoques anteriores relacionados se discuten a continuación.

1) Pulsos láser simultáneos en diferentes longitudes de onda

En esta realización, los pulsos de energía UV doble son emitidos por el láser en cada ciclo de PRF, como se muestra en la figura 3. Cada pulso tiene una longitud de onda diferente, por ejemplo, 248 nm y 250 nm. Esta excitación UV produce una firma raman por ciclo de PRF que contiene el doble de picos raman que un sistema de pulso único, pero con la misma fluorescencia de fondo de un sistema de pulso único. Se observa que, preferiblemente, se tienen en cuenta las dos longitudes de onda seleccionadas en función del espectro de cambio de raman que se desea recopilar, y las capacidades del hardware, es decir, los filtros de borde para el rechazo de Rayleigh.

Dado que los pulsos  $E_{\lambda 1}$  y  $E_{\lambda 2}$  se producen simultáneamente, la energía total debe limitarse a un caso de pulso único optimizado para evitar la ruptura inducida de laser (LIB). Esto significa que la potencia respectiva de  $E_1$  y  $E_2$  es teóricamente la mitad de un solo pulso  $E$  para anchos de pulso de láser idénticos. En consecuencia, la SNR de los picos raman individuales es la mitad de un sistema de un solo pulso, siempre que las fuentes de ruido dominantes no se escalen con la energía. Dadas las complejidades de varias fuentes de ruido, se cree que la SNR de cualquier pico raman individual podría escalar por factores de -0,3 a -0,7. Después de procesar las firmas raman pulsadas dobles, se espera que la SNR de las firmas raman correlacionadas extraídas aumente por encima de la de un solo pulso. La probabilidad de detección (PD) puede aumentar incluso sin una técnica de extracción, siempre y cuando las firmas de la biblioteca también son pulsadas dobles. La correlación de dos veces la información espectral raman de  $E_{\lambda 1}$  y  $E_{\lambda 2}$  también puede producir un beneficio en la DP, dependiendo de los algoritmos de comparación.

En el límite de respuesta lineal, es generalmente cierto que la fluorescencia de fondo será menor que o igual a la observada a partir de un sistema de un solo pulso.

En circunstancias en las dos vigas coincidentes temporal y espacialmente interactúan en una muestra, si suficiente fluencia está presente, entonces existe las circunstancias necesarias para provocar fenómenos no lineales de 3<sup>er</sup> orden, procesos paramétricos de 2<sup>do</sup> orden (en particular aquellos asociados con interfaces de materiales), y procesos bilineales (es decir, fenómenos de bomba-sonda), entre otros fenómenos que también podrían ocurrir. Específicamente, es posible que si la diferencia de longitud de onda,  $\lambda$  resuena con una vibración raman, una respuesta estimulada podría dominar el retorno espectral. Esto tiene buenas y malas implicaciones. En el lado positivo, un proceso de dispersión estimulado es coherente y, por lo tanto, está altamente localizado en el espacio, lo que permite mejoras espectaculares en la eficiencia de la recolección. Por otro lado, una posible desventaja significativa de este enfoque de dos haces coincidentes es que todo raman espontáneo normal podría perderse; la ganancia de raman sería robada por la banda resonante de acuerdo con la relación Planck-Einstein,  $\frac{hc}{\Delta\lambda} = v_{vib}$ , donde  $v_{vib}$  es la frecuencia para algún modo de vibración activa raman del sistema interrogado que incluye la muestra objetivo y la matriz de fondo. Otro proceso impulsado que podría observarse con pulsación doble simultánea podría ser la emisión estimulada (fluorescencia) si el pulso de longitud de onda más larga reside dentro de la banda de emisión del fluoróforo. Por otro lado, las técnicas de procesamiento de señales existentes que utilizan el filtrado/desplazamiento y la sustracción espectral pueden reducir eficazmente cualquier fluorescencia de fondo existente con aumentos concomitantes en la banda SNR de raman.

Otra posible complicación se debe a efectos de la bomba-sonda, con la posibilidad de firmas espectrales anómalas. Desafortunadamente, tal comportamiento depende en gran medida de la dinámica fotofísica y química de las muestras en cuestión, y requeriría un modelo teórico y/o experimentación para abordar su importancia.

En resumen, pulsación de láser doble simultánea a diferentes longitudes de onda tiene el potencial de mejorar la firma raman de ese modo proporcionando mejoras en la PD y la tasa de falsa alarma (FAR) sobre un sistema de un solo pulso.

2) Pulsos de láser secuenciales a la misma longitud de onda

En vez de pulsación doble simultánea, esta realización de la presente invención proporciona pulsación doble secuencial o temporalmente espaciadas. En este caso, los impulsos duales de energía UV se emiten desde el láser en cada ciclo de PRF, pero se compensan en el tiempo con un intervalo como se muestra en la figura 4. En este caso particular, cada pulso tiene la misma longitud de onda, por ejemplo, 248 nm.

Una premisa fundamental de este enfoque (y enfoque #3 se discute a continuación) y sus supuestos beneficios asociados, es el de una muestra "fijada", es decir, el segundo pulso se asume para interrogar a la totalidad o la mayor parte del volumen de la misma muestra irradiada por el primer pulso. Dados los niveles de fluencia del láser

5 en cuestión, la inestabilidad espacial de la muestra es posible debido a los efectos de la presión de radiación, termodinámica (calentamiento) y cinética asociada (transferencia de calor). Como resultado, es posible que el objetivo se mueva después de ser golpeado por el primer pulso. Dichos desplazamientos de muestra se han observado, de hecho, con trietilfosfato espesado (TTEPO) (un químico utilizado como simulante) durante un intervalo de tiempo de pulso  $\Delta_T$  de 40 ms. Sin embargo, se espera que este fenómeno no dé lugar a una degradación de la señal con el segundo pulso si  $\Delta_T$  se mantiene dentro de aproximadamente  $10\mu\text{S}$ . Este límite de  $\Delta_T$  se denominará límite de presión en la discusión posterior.

10 Existen dos enfoques de procesamiento de señales independientes usando pulsos láser secuenciales en la misma longitud de onda: Modo individual y modo doble. Estos dos enfoques se describirán de forma independiente para evitar confusiones:

2A) Modo individual: pulsos de láser secuenciales a la misma longitud de onda

15 En funcionamiento modo individual los espectros raman resultantes de los dos pulsos de láser se procesan por el sistema durante el mismo ciclo de PRF.

Hay límites colocados en  $\Delta_T$  además del límite de presión que se discutió anteriormente. Estos límites son:

20 
$$\text{Vida útil LIB} < \Delta_T < \text{CDD tiempo de apertura de la cámara} \quad \text{Ecuación 1}$$

25 Mediante la ecuación 1, el límite inferior de  $\Delta_T$  debe ser mayor que el tiempo de vida útil de la LIB (si estuviera presente la LIB) para garantizar que, cuando se produce el segundo pulso, no imparte fluencia adicional suficiente para activar la LIB. Cuando se cumple esta condición, los dos pulsos de láser se pueden considerar como eventos independientes con energías de pulso justo en o por debajo del umbral de la LIB.

30 Esta excitación UV de longitud de onda común de dos pulsos del objetivo produce una firma raman y si ambos pulsos tienen la misma energía de limitación de UV (limitado por la LIB), la SNR de los picos de firma raman se duplican condicionalmente mientras que todavía se evitan las LIB. Este escenario mejora la SNR en un factor de dos en ausencia de fluorescencia de fondo, y puede aproximarse a una  $\text{SNR} > 2$  si se produce un blanqueo de fotos significativo durante los pulsos del láser. El calentamiento local de la muestra generalmente resulta en una fluorescencia reducida que resulta de una mayor desactivación del estado excitado a través de un mecanismo difusivo mediado por colisión (dependiente de la temperatura).

35 El rendimiento neto de fluorescencia que contribuye a la señal total recogida dependerá de cómo  $\Delta_T$  se compara con el tiempo de vida del estado excitado de los absorbedores de la muestra. El número de especies fluorescentes disponibles en sus estados fundamentales en el momento de la llegada del segundo pulso láser depende completamente de la vida útil del estado excitado y del rendimiento cuántico para la fotólisis. La medida en que se produce el blanqueo de fotos afecta la cantidad de fondo de fluorescencia total recolectado.

40 En términos generales, el enfoque de modo individual requiere un sistema de óptica sencillo en comparación con el sistema de óptica láser para los pulsos simultáneos al enfoque de diversas longitudes de onda.

45 Otras técnicas de procesamiento de señales existentes que implican filtración y sustracción para reducir la fluorescencia de fondo todavía se pueden utilizar con este enfoque de modo individual. Independientemente de las mejoras de la SNR que resulten de las técnicas de filtrado y sustracción, la firma de pulso doble es una ventaja adicional y promueve la mejora en PD y FAR.

50 2B) Modo doble: pulsos de láser secuenciales a la misma longitud de onda

En la operación de modo doble, solamente espectros resultantes del segundo pulso de láser son recibidos por el sistema durante el mismo ciclo de PRF.

55 Los límites colocados en  $\Delta_T$  en este caso son como sigue:

$$\text{Vida útil de la fluorescencia} \ll \Delta_T < \text{CDD tiempo de apertura de la cámara} \quad \text{Ecuación 2}$$

Además, hay un nuevo requisito impuesto en el tiempo de apertura CCD como sigue:

60 
$$\text{Vida útil de la fluorescencia} \ll \text{CDD apertura abierta} < \Delta_T \quad \text{Ecuación 3}$$

(donde la referencia para el tiempo de apertura es el inicio del intervalo  $\Delta_T$ )

65 En el modo doble, el primer pulso láser UV se pretende que la foto de blanqueo materiales fluorescentes lábiles con el fin de que el segundo pulso devuelve señales sesgadas hacia la dispersión raman. La cámara ICCD 220 está



cerrada para excluir la fluorescencia (y raman) del primer pulso UV. El segundo pulso de láser UV es recibido y procesado por el sistema con contribuciones de fondo de fluorescencia reducidas. El nivel de energía en el segundo pulso está limitado por las LIB, pero el primer pulso del láser no está limitado por las LIB porque no se busca ninguna señal raman. El aumento de la energía en el primer pulso del láser puede tener el efecto beneficioso de mejorar aún más la SNR si se produce un blanqueo de fotos significativo del fondo sin la degradación concomitante del objetivo. Si bien las LIB no son una preocupación para el primer pulso, la energía, sin embargo, debe limitarse para evitar el daño fotográfico irreversible del compuesto objetivo, así como a las especies contribuyentes irrelevantes de las señales de fondo. Las señales derivadas del segundo pulso láser, ahora con una contaminación por fluorescencia reducida, se procesan de la manera habitual. La fluorescencia reducida mejora el sistema SNR y, por tanto, PD y FAR.

Se cree que este enfoque de doble modo de mejora PD y FAR en comparación con las mejoras posibles utilizando el láser de pulsos simultáneos en diversas longitudes de onda enfoque debido a la reducción de la fluorescencia de fondo y un aumento concomitante de la SNR de la firma raman.

La naturaleza de las muestras interrogados, en particular, la existencia de la fluorescencia de fondo será en gran medida dictar si el enfoque de modo individual o de modo dual rendirán mejor PD y FAR. En general, se cree que la PD y la FAR mejoradas resultarán de firmas procesadas sin fluorescencia en comparación con firmas procesadas con fluorescencia y con software de mitigación de fluorescencia.

La interacción del objetivo con el primer pulso de láser puede dar como resultado una combinación de absorción, dispersión inelástica y calentamiento dieléctrico (además de los fenómenos mecánicos relacionados con la presión de radiación). Los otros fenómenos (energía) "perdida" descritos darán como resultado un aumento posiblemente grande en la temperatura de la muestra. Este aumento de la temperatura de la muestra no equilibrada local solo puede persistir durante un período de tiempo finito. Las propiedades estadísticas mecánicas, termodinámicas en masa y de transferencia de la muestra harán que la muestra calentada se "relaje" nuevamente al estado de equilibrio existente antes de la irradiación (en ausencia de reacciones fotoquímicas/químicas). En la medida en que la readquisición del equilibrio se facilite por transferencia de masa (en lugar de por radiación), la composición molecular detallada del volumen de la muestra puede cambiar. (De hecho, la consecuencia inmediata del calentamiento de la muestra localizada sería una acústica transitoria, seguida de una expansión térmica limitada por difusión que resultaría en un cambio en la densidad molecular). En consecuencia, cualquier beneficio derivado de este pulso doble dependerá de estas consideraciones dinámicas, que pueden depender de la muestra.

Las consecuencias moleculares de una muestra "caliente" puede manifestarse como la redistribución de energía entre los estados vibrónicos accesibles de las moléculas. Si el segundo pulso llega a tiempo para interrogar a estas especies "calientes", se pueden anticipar nuevas firmas espectrales. Quizás lo más importante de estas especies "calientes" podría ser la producción de bandas raman anti-carrera, que pueden ser invaluable desde el punto de vista de la información química.

La configuración de láser/óptica para este enfoque de modo doble es menos compleja que la configuración del láser en los pulsos láser simultáneos en enfoque diferente longitudes de onda.

Las otras técnicas de procesamiento de señales existentes todavía pueden aplicarse a estos datos espectrales de modo doble. Independientemente de las mejoras de la SNR que resulten de las técnicas de filtrado y sustracción, este enfoque de modo doble puede proporcionar una ventaja adicional en circunstancias de muestra que involucran fondos fluorescentes lábiles.

### 3) Pulsos de láser secuenciales en diferentes longitudes de onda

En esta tercera forma de realización, los pulsos de energía doble UV son emitidos desde el láser en cada ciclo de PRF, pero desplazado en el tiempo por un intervalo como se muestra en la figura 5. Cada pulso tiene una longitud de onda diferente, por ejemplo, 248 y 250 nm.

El límite de presión  $\Delta_T$  discutido en el Enfoque #2 (pulsos láser secuenciales en la misma longitud de onda) también se aplica aquí.

De manera similar, hay dos enfoques de procesamiento de señales independientes que utilizan pulsos láser secuenciales a diferentes longitudes de onda, equivalentes al Enfoque #2 anterior. Estos dos enfoques se describen de forma independiente a continuación:

#### 3A) Modo individual: pulsos de láser secuenciales en diferentes longitudes de onda

En la operación de modo individual, espectros resultantes de ambos impulsos láser se reciben por el sistema durante el mismo ciclo de PRF.

Hay límites colocados en  $\Delta_T$ , como en el enfoque 2A) y estas se dan en la Ecuación 1.

Esta excitación pulso doble UV del objetivo produce una firma raman por ciclo de PRF, pero si los dos pulsos tienen la misma energía limitante UV (limitado por la LIB), la SNR de los picos de firma raman son condicionalmente el mismo que un caso de pulso individual, pero hay dos veces la información espectral disponible para el procesamiento de extracción de la firma raman.

Se cree que la fluorescencia de fondo puede ser, suponiendo la ausencia de fenómenos estimulados, menor o igual a la observada usando sistemas de pulso único conocidos.

Los comentarios anteriores relativos a la pérdida de información espectral debido a las preocupaciones de rechazo de Rayleigh también se aplican aquí.

En resumen, pulsando secuencialmente el láser a diferentes longitudes de onda puede duplicar la información disponible para un proceso de extracción de firma raman que opera en conjunción con la memoria 115 y el procesador 130. Además, los picos raman se presentan con la misma SNR que un sistema de un solo pulso, suponiendo que el láser está diseñado para producir pulsos de igual energía. Se cree que la fluorescencia de fondo, en virtud de los efectos térmicos y fotolíticos, es menos del doble que la observada con los sistemas convencionales de pulso único. Teniendo en cuenta lo anterior, las mejoras netas en PD y FAR en un solo sistema de pulsos pueden ser significativas.

El láser utilizado en este enfoque de modo individual puede tener la misma complejidad que el láser en el enfoque de pulsos láser simultáneos de diversas longitudes de onda.

Otras técnicas de procesamiento de señales conocidas que utilizan el filtrado y/o sustracción espectral seguido de correcciones de desplazamiento raman puede reducir eficazmente la fluorescencia de fondo restante con aumentos concomitantes en raman de banda SNR.

### 3B) Modo doble: pulsos de láser secuenciales en diferentes longitudes de onda

En este enfoque de modo dual, dando como resultado espectros de solo el segundo pulso de láser son recibidos por el sistema durante el mismo ciclo de PRF. El primer pulso láser está diseñado para fotoblanquear especies fluorescentes lábiles como se describe en el enfoque 2B), los pulsos láser secuenciales de modo doble en el enfoque de la misma de longitud de onda.

Dado que el primer pulso se desconecta del sistema, puede que no haya una ventaja práctica de este enfoque sobre el enfoque 2B), excepto para agregar flexibilidad a un sistema para poder cambiar entre los modos 3B y 3A. El diseño del láser para este enfoque es más complejo que el requerido en el enfoque 2B).

### 4) Pulsos láser secuenciales de doble canal en diferentes longitudes de onda

En esta realización, los pulsos de energía UV doble son emitidos desde el láser en cada ciclo de PRF y se compensan en el tiempo por un intervalo como se muestra en la figura 5. Cada pulso tiene una longitud de onda diferente, por ejemplo, 248 nm y 250 nm. Este enfoque requiere el mismo láser que en el enfoque 3A). Sin embargo, la diferencia principal entre este enfoque y el de 3A es que cada emisión,  $E_{\lambda 1}$  y  $E_{\lambda 2}$  es procesada por el sistema utilizando un espectrógrafo/canal ICCD separado.

Por consiguiente, este enfoque permite la resta directa del fondo a costa de agregar otro canal de espectrógrafo. Las mejoras en SNR, PD y FAR son mejores cuando se comparan con todos los otros enfoques: se elimina la fluorescencia de fondo, SNR se maximiza porque cada pulso de láser está en el límite de energía de LIB y hay dos veces la información disponible para el procesamiento de firmas raman. Sin embargo, desde una perspectiva de implementación, uno debe decidir si el rendimiento mejorado justifica el gasto adicional del segundo canal (espectrógrafo/CCD). Un factor que puede ser considerado incluye los tipos de contaminantes o agentes que se espera analizar. Si se considera necesaria una mayor fidelidad, en el orden proporcionado por la presente realización, entonces el coste puede ser justificado.

Aún otra realización de la presente invención proporciona para el control dinámico de longitudes de onda láser. Por ejemplo, en lugar de 248 nm y 250 nm, una o ambas longitudes de onda podrían cambiarse o controlarse sintonizando el láser 210 de una manera apropiada. Esto puede ser beneficioso dependiendo del entorno en el que funciona el sistema y/o de los tipos de contaminantes que se cree que están presentes. Además, el control de la frecuencia del láser puede basarse en las condiciones experimentadas en el campo, incluido el clima, la temperatura o las características de una región geográfica determinada. El control puede ser automático, manual o una combinación de los mismos.

Los sistemas y métodos descritos en este documento pueden realizarse en otras formas específicas sin apartarse de las características esenciales de la misma. Por lo tanto, las realizaciones anteriores deben considerarse en todos los aspectos ilustrativas y no pretenden ser limitativas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema de espectrometría raman en movimiento, independiente, de un solo evento, de pulso doble, móvil (100), que comprende:

5 un módulo láser (200), que comprende un solo láser de alejandrita (210), que es pulsado doble a una frecuencia de repetición de pulso predeterminada (PRF) configurada para generar una primera longitud de onda de energía y una segunda longitud de onda de energía, en donde la primera y la segunda longitudes de onda de energía se dirigen a lo largo de un eje y a través del espacio libre hasta una sustancia objetivo para interrogar al mismo objetivo pequeño, definido como un objetivo cuya dimensión es comparable a la dimensión FOV del telescopio, durante el mismo ciclo de PRF del láser, en donde las longitudes de onda de energía primera y segunda se pulsan secuencialmente con un espaciado temporal de  $\Delta T$ , y  $\Delta T$  es menor de aproximadamente  $10\mu S$ ;

10 un telescopio (232) para recolectar un patrón de energía espectral que regresa a lo largo del eje y que resulta de la interacción de la sustancia objetivo con las longitudes de onda de energía primera y segunda;

15 un módulo de análisis para analizar un patrón de energía espectral recolectado y hacer coincidir el patrón de energía espectral recolectado con un patrón de energía espectral conocido, en donde el módulo láser (200), el telescopio (232) y el módulo de análisis están montados en un vehículo (175) y funcionan mientras el vehículo (175) está en movimiento; y

20 en donde el sistema de espectrometría raman (100) incluye un aparato de formación de imágenes, que comprende un dispositivo de carga acoplada (CCD) configurado para recibir el patrón de energía espectral recolectado desde el telescopio, y  $\Delta T$  está configurado para ser coherente con la siguiente ecuación:

Vida útil  $LIB < \Delta T <$  tiempo de apertura del aparato de formación de imágenes donde LIB es ruptura inducida por láser

- 25 2. El sistema de la reivindicación 1, en el que las longitudes de onda de energía primera y segunda son controlables, y en particular se basan en condiciones de campo.
- 30 3. El sistema de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la segunda longitud de onda de energía es diferente de la primera longitud de onda de energía.
4. El sistema de una de las reivindicaciones anteriores, en el que las longitudes de onda de las longitudes de onda de energía primera y segunda son, respectivamente, 248 nm y 250 nm.
- 35 5. El sistema de la reivindicación 1, en el que el PRF es de aproximadamente 25 Hz.
6. El sistema de la reivindicación 1, en el que el primer pulso tiene la potencia suficiente para fotoblanquear un fondo alrededor de la sustancia objetivo.

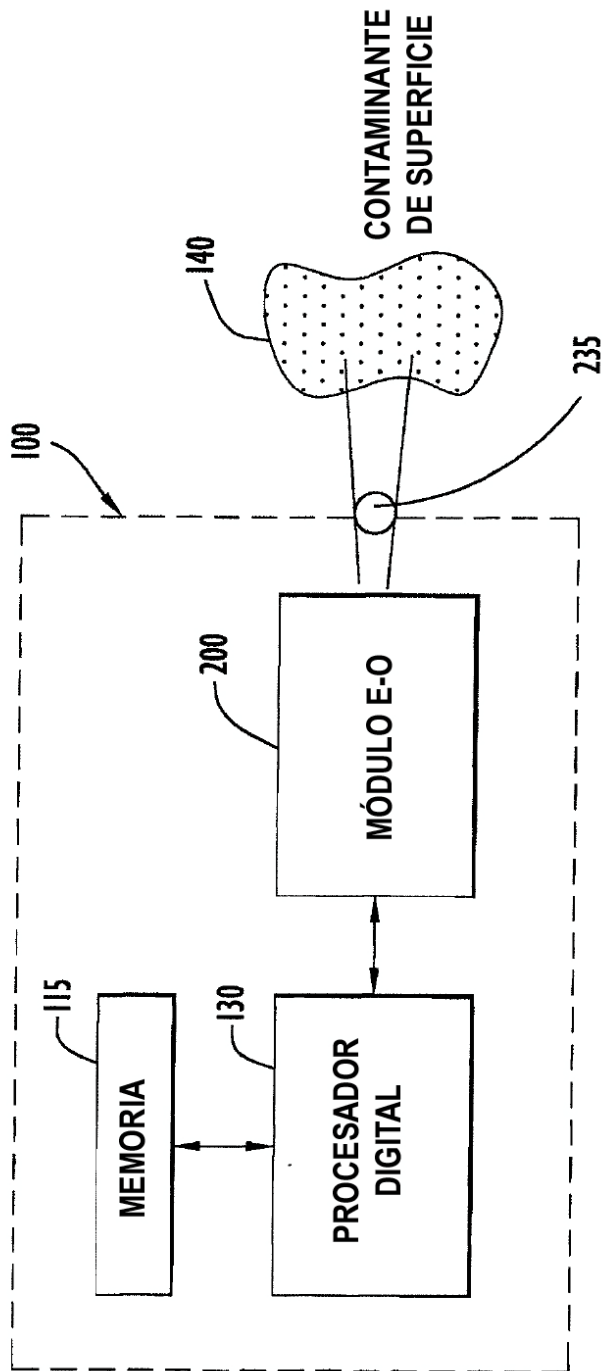


FIG. 1A

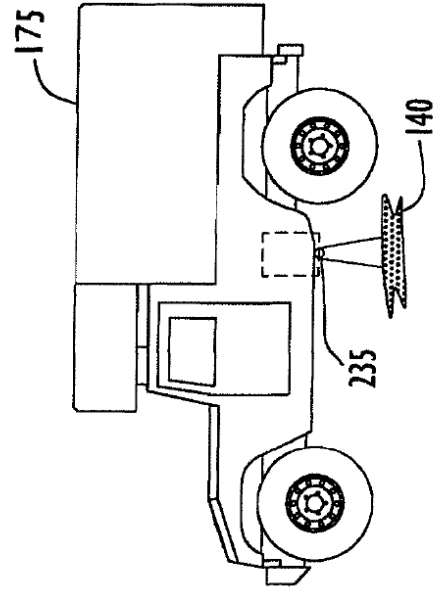


FIG. 1B

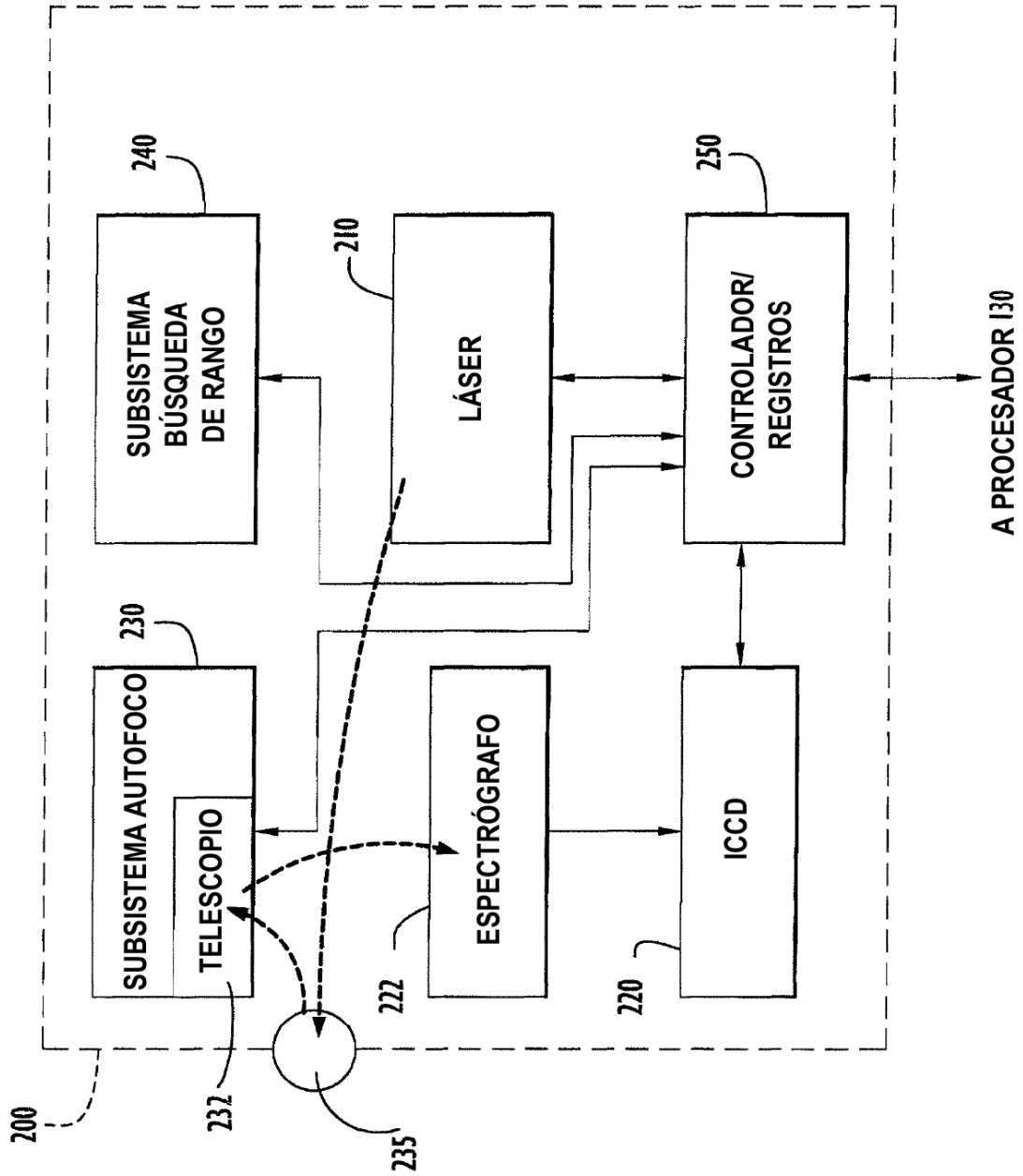
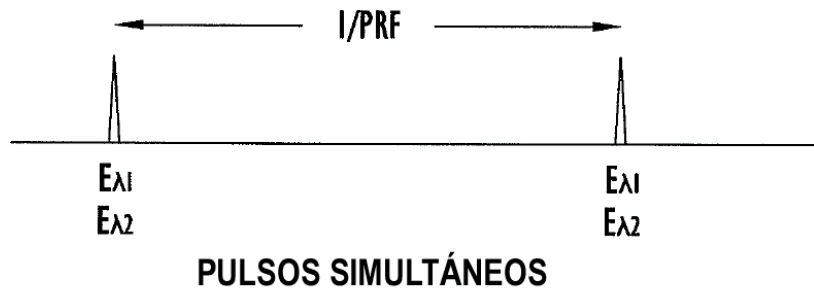
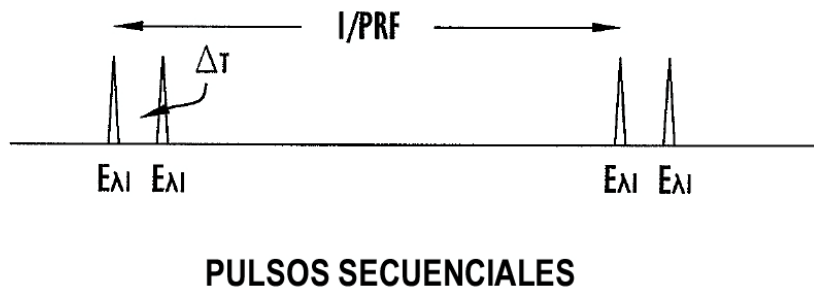


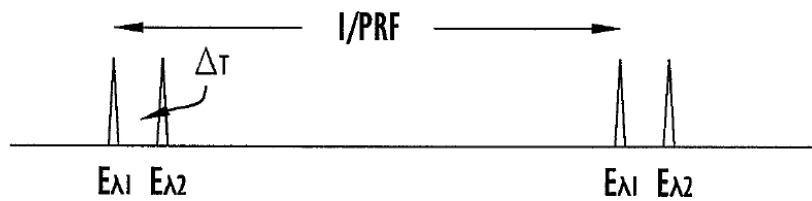
FIG.2



**FIG.3**



**FIG.4**



**FIG.5**