



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Sistema de espectroscopia a frecuencias de Terahercios: Aplicación a las medidas de muestras biológicas

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster Universitario en Sistemas Electrónicos e
Instrumentación

Autor: Miguel Ángel Martínez Sánchez

Director: Juan Hinojosa Jiménez

Codirector: Félix Lorenzo Martínez Viviente

Cartagena, 16 de julio de 2020



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Contenido

1.- INTRODUCCIÓN.....	3
2.- ESPECTROSCOPIA A FRECUENCIAS DE THZ.....	5
2.1 Interacción de la radiación electromagnética.....	5
2.2 Principales leyes y modelos de espectroscopia. Beer-Lambert y Debye.....	6
2.2.1 Ley de Beer-Lambert.....	6
2.2.2 El modelo de Debye.....	8
3.- PROPIEDADES DE LOS PRINCIPALES TEJIDOS A FRECUENCIAS DE THZ.....	10
3.1 Agua.....	10
3.2 Azúcares.....	11
4.- SISTEMA EXPERIMENTAL DE ESPECTROSCOPIA A THZ.....	13
4.1 Sistema THz Menlo.....	13
4.1.1 Principio físico del espectrómetro THz en el dominio del tiempo MenloSystems Tera Sync.	14
4.1.2 Láser y amplificador de fibra.....	16
4.2 Manejo y calibración del equipo.....	18
5.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y MEDIDAS.....	24
5.1 Preparación de muestras.....	24
5.2 Medidas.....	25
5.2.1 Sal.....	26
5.2.2 Azúcar.....	27
5.2.3 Leche.....	29
5.2.4 Aceite.....	30
5.2.5 Sangre.....	31
6.- CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS DE TRABAJO.....	33
Bibliografía.....	34

1.- INTRODUCCIÓN

Los Terahercios (1×10^{12} Hz) están situados en el rango comprendido entre la región de las microondas y la de los infrarrojos del espectro electromagnético, como se aprecia en la Figura 1.1. Esta región abarca desde una longitud de onda desde 0.03 mm hasta 3 mm, o lo que es lo mismo, entre 0.1 THz-10 THz [1].

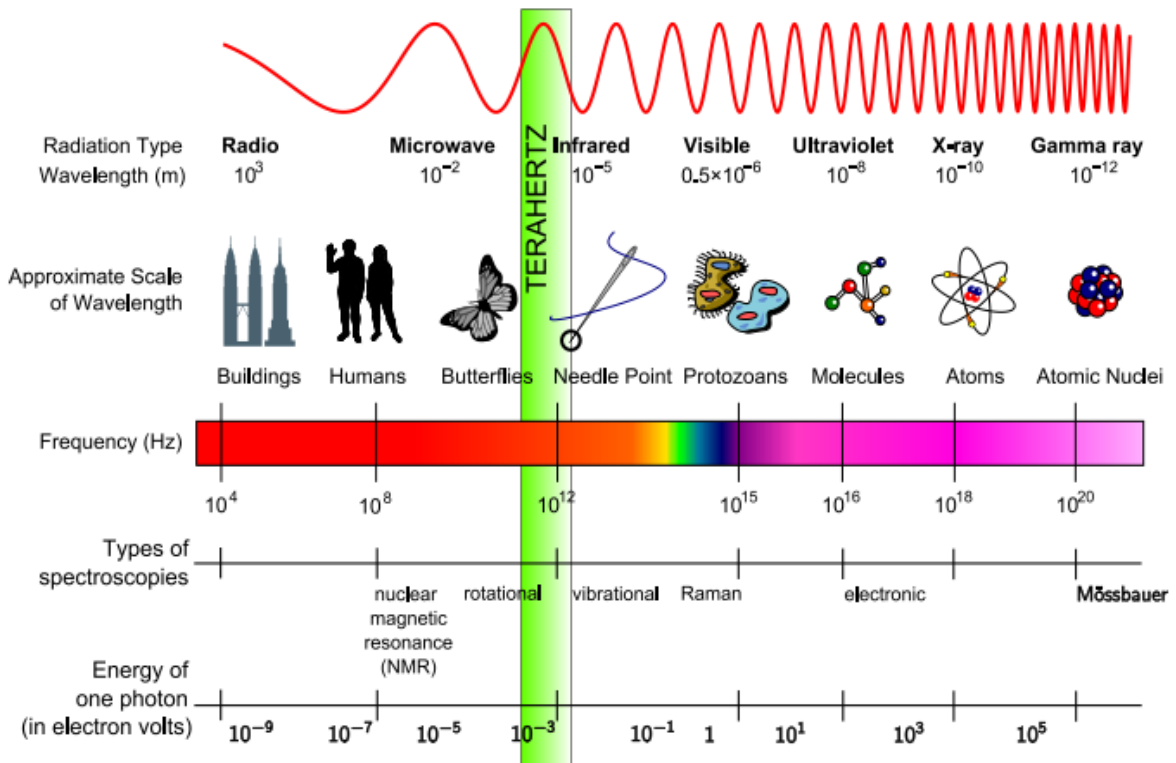


Figura 1.1- Espectro electromagnético [2]

A esta región del espectro se la conoce como el “THz gap” debido a las dificultades históricas en el desarrollo de fuentes y detectores adecuados. Su conocimiento partió del estudio de la vibración intermolecular del agua alrededor de los 22 THz, que no había sido investigada previamente. El trabajo que comenzó en la década de 1890 buscó detectar frecuencias en el entorno de los THz, fue iniciado por Rubens y Nichols en 1897, pero no fue sino hasta 1975 en que Auston desarrolló el primer emisor de THz.

El rápido progreso y desarrollo en este campo permitió que en la década de 1990 llegara el primer espectroscopio THz en el dominio del tiempo y los sistemas de imagen pulsada de THz, basados en el diseño del emisor fotoconductor de Hu y Nuss en 1995 [3]. La energía de un fotón de una onda de THz es de alrededor 10^{-3} eV, un millón de

veces inferior a, por ejemplo, los temidos rayos X, por lo que esta radiación puede considerarse segura desde un punto de vista médico. Se trata de una emisión no ionizante y tiene la capacidad de penetrar en una amplia variedad de materiales no conductores como ropa, papel, cartón, madera, plástico y cerámica, pero es fuertemente absorbida por las moléculas polares como el agua y reflejada por los metales.

Puesto que el agua es uno de los componentes principales de los tejidos, la profundidad de penetración oscila entre unos pocos cientos de micras en los tejidos con alto contenido de agua y varios centímetros en los tejidos con alto contenido de grasa [4]. En los resultados de los estudios citados anteriormente sobre espectroscopia de THz llevados a cabo por Hu y Nuss en 1995 [3] concluyeron que se podía hacer una distinción entre el músculo y la grasa porcina debido a la diferencia del contenido de agua de ambos materiales. Desde entonces, el número de estudios empleando la técnica de espectroscopia en THz se ha incrementado notoriamente.

Los objetivos que cumplir en el presente Trabajo se describen en los siguientes puntos:

- 1) Puesta en marcha y calibración del equipo empleado en el laboratorio para la medida de las muestras biológicas, en nuestro caso *MenloSystem Tera Sync Time Domain THz Spectrometer*.
- 2) Caracterización del espectro de diferentes compuestos: agua, leche entera, leche semidesnatada, leche desnatada, aceite de oliva, aceite de girasol, sangre, así como disoluciones de sal y de azúcar.
- 3) Obtención de los parámetros más relevantes de las muestras: Principalmente el índice de refracción y el coeficiente de absorción, además de la posterior interpretación de los resultados obtenidos.

2.- ESPECTROSCOPIA A FRECUENCIAS DE THZ

2.1 Interacción de la radiación electromagnética

La espectroscopia consiste en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con diferentes estructuras moleculares o atómicas de un material. Esta radiación puede ser absorbida, emitida o reflejada por el material en función del valor de la longitud de onda.

Los enlaces químicos que poseen las moléculas tienen frecuencias de vibración que se corresponden con los niveles de energía dentro de ellas. Las frecuencias vibratorias están relacionadas con la fuerza del enlace y con la masa de los átomos en cada extremo de la molécula, por lo tanto, podemos asociar la frecuencia de vibración con un tipo particular de unión.

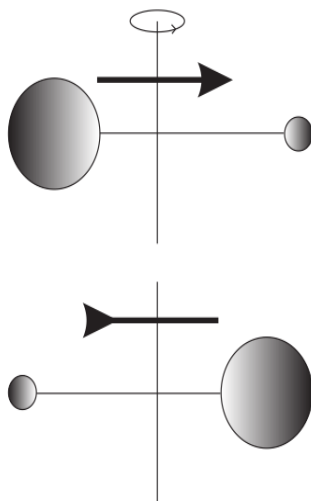


Figura 1.1- Molécula polar rotando [5]

El espectro de una molécula girando, también denominado rotacional, como se muestra en la Figura 2.1, típicamente posee una serie de picos que se corresponden con sus niveles de energía. Así que estudiándolos podemos obtener información sobre la longitud del enlace o del ángulo de giro. Para poder aplicar esta técnica, la molécula ha de tener un dipolo permanente, es decir que tenga dos cargas separadas. El pulso eléctrico de una radiación electromagnética ejerce una torsión en la molécula causando que rote más rápido. Después del pulso la molécula se desacelera lo que provoca un cambio en la energía molecular que puede ser detectado, dando lugar al espectro rotacional. Los espectros de rotación puros sólo pueden observarse en la fase gaseosa

de los elementos, ya que en sólidos o líquidos el movimiento de rotación suele verse obstaculizado debido a colisiones. Por lo general, las moléculas no polares no muestran en su espectro una rotación molecular al aplicarles la espectroscopia de THz. Sin embargo, la excepción a esto es la excitación electrónica, que puede llevar a una alteración de la carga sobre algunas moléculas, creando un momento de dipolo neto en la molécula [5].

2.2 Principales leyes y modelos de espectroscopia. Beer-Lambert y Debye

2.2.1 Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert es la ley fundamental que rige la absorción de todos los tipos de radiación electromagnética, aplicable en disoluciones, pero también en gases y sólidos [6]. Está basada en la técnica de espectroscopia por absorción, que compara la intensidad con la que una onda incidente interactúa con una muestra, antes y después de colocar la muestra en el camino de la radiación. De esta manera podemos obtener tanto información cualitativa, referente a la composición química de la muestra, como cuantitativa, respecto a la absorción relativa de los componentes que hay en el interior de ésta. La ley empírica de Beer-Lambert relaciona la medida de la absorción de la luz con la concentración de los cromóforos que la absorben, así como el espesor de la muestra a través de la cual viaja la luz. Por lo tanto, si conocemos la forma del espectro de los cromóforos absorbentes de la muestra, la longitud del trayecto recorrido por la luz y la cantidad de radiación absorbida por la muestra, podemos determinar las concentraciones de los cromóforos absorbentes. Se utilizan múltiples longitudes de onda ya que se requiere de una para cada cromóforo bajo investigación.

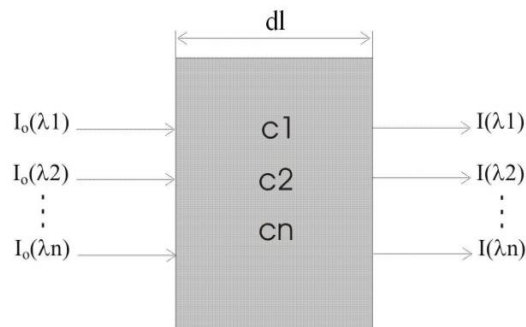


Figura 2.2- Diagrama de Beer-Lambert de la absorción de un haz de luz a su paso por un tanque de anchura dl [3]

El principio de medida de la ley de Beer-Lambert está representado en la Figura 2.2, donde dl es la longitud del trayecto del fotón, I_0 es la intensidad de la onda incidente e I es la intensidad de la luz transmitida medida. Deduciremos la ley de Beer-Lambert para un solo medio absorbente. La fracción de luz absorbida por el medio es la que se encuentra en la ecuación (1). μ_a indica el coeficiente de absorción de los cromóforos absorbentes en la muestra (cm^{-1})

$$\frac{dI}{I_0} = -\mu_a dl \quad (1)$$

La intensidad transmitida de la luz, I , después de recorrer a través del medio una longitud l , es dada por la ecuación (2), integrando la ecuación (1).

$$I = I_0 e^{-\mu_a l} \quad (2)$$

La transmisión de la luz, T , a través de la superficie del medio es mostrada en la ecuación (3).

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu_a l} \quad (3)$$

La absorción de la luz es igual al logaritmo de la absorción de la luz y puede tener los dos miembros de la ecuación expresados de forma logarítmica natural definidos en la ecuación (4), que se utiliza típicamente en gases. También puede expresarse en forma logarítmica en base 10 como en la ecuación (5), la cual es ampliamente utilizada para líquidos.

$$\text{Atenuación natural} = -\ln(T) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \mu_a l = \alpha l c \quad (4)$$

$$\text{Absorción} = -\log_{10}(T) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \kappa l = \epsilon l c \quad (5)$$

Donde α es el coeficiente de absorción específico (típicamente en $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), c es la concentración en moles, κ es el coeficiente de extinción (cm^{-1}) y ϵ es el coeficiente de extinción específico ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La relación entre μ_a y κ es $\mu_a = \kappa \ln 10$.

Las suposiciones hechas en esta técnica de que cada partícula absorbente se comporta independientemente con respecto a la radiación incidente y que ninguna partícula obstruye la trayectoria óptica de otra, pueden ser fuentes de error, particularmente en concentraciones elevadas. En la práctica, sin embargo, el método proporciona una buena aproximación a la concentración de cromóforos absorbentes en una muestra. La absorción de una muestra que contiene n múltiples absorbentes con concentraciones c_1, c_2, \dots, c_n y coeficientes de extinción $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$, viene dada por la ecuación (6).

$$A(\lambda) = c_1\epsilon_1 + c_2\epsilon_2 + \dots + c_n\epsilon_n \quad (6)$$

2.2.2 El modelo de Debye

La espectroscopia de relajación dieléctrica sirve de base al modelo de Debye, el cual permite el estudio de la dinámica en un medio, desde las vibraciones y rotaciones moleculares hasta los movimientos cooperativos a gran escala, midiendo sus propiedades dieléctricas en función de la frecuencia. Los movimientos moleculares tienen frecuencias de relajación y escalas de tiempo características, que pueden variar desde varios picosegundos en líquidos de baja viscosidad a varias horas en cristales [3].

La espectroscopia de relajación dieléctrica se basa en la descomposición del coeficiente dieléctrico complejo de un material en función de los de tiempos de relajación de los movimientos moleculares subyacentes. El coeficiente dieléctrico complejo de un material, $\hat{\epsilon}$, está directamente relacionado con el índice de refracción complejo, \hat{n} , como se describe en la ecuación (7), donde $\mathcal{E}'(\omega)$ y $\mathcal{E}''(\omega)$ representan a las partes real e imaginaria del coeficiente dieléctrico complejo. Las relaciones entre la parte real e imaginaria de la función dieléctrica están dadas en las ecuaciones (8) y (9).

$$\hat{\epsilon} = \hat{n}^2(\omega) = \mathcal{E}'(\omega) + i\mathcal{E}''(\omega) \quad (7)$$

$$\mathcal{E}'(\omega) = \hat{n}^2(\omega) - \mu_a^2(\omega) \quad (8)$$

$$\mathcal{E}''(\omega) = 2n(\omega)\mu_a(\omega) \quad (9)$$

El coeficiente dieléctrico complejo de un material puede por tanto ser determinado fácilmente a través de los valores medidos del índice de refracción y del coeficiente de

absorción. Tanto el índice de refracción como el coeficiente de absorción pueden relacionarse con $\epsilon'(\omega)$ y $\epsilon''(\omega)$ mediante las ecuaciones (10) y (11) respectivamente.

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon'(\omega)^2 + \epsilon''(\omega)^2} + \epsilon'(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (10)$$

$$\mu_a(\omega) = \frac{2\omega}{c} \left(\frac{\sqrt{\epsilon'(\omega)^2 + \epsilon''(\omega)^2} - \epsilon'(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Por estos motivos, la espectroscopia de relajación dieléctrica es capaz de proveer información adicional que otras técnicas de espectroscopia no hacen, como la espectroscopia de absorción, la cual caracteriza las propiedades volumétricas de la muestra proveyendo información de procesos cooperativos en el interior de una muestra.

3.- PROPIEDADES DE LOS PRINCIPALES TEJIDOS A FRECUENCIAS DE THZ

3.1 Agua

Una molécula de agua posee una estructura molecular simple. Se compone de un átomo de oxígeno (O) y dos de hidrógeno (H). Cada átomo de hidrógeno se enlaza covalentemente al oxígeno por medio de un par de electrones de enlace. Además, el oxígeno tiene dos pares de electrones no enlazantes. Así, hay cuatro pares de electrones rodeando el átomo de O: dos en el enlace covalente con los átomos de H y otros dos no compartidos en el lado opuesto. El O es un átomo electronegativo o “amante” de los electrones, al contrario que el H [7].

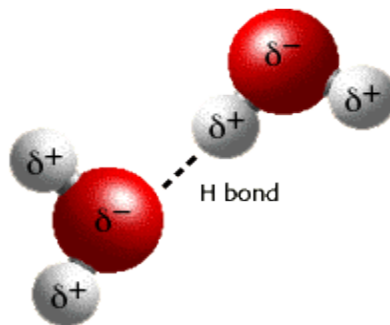


Figura 3.1- Puentes de hidrógeno [8]

Se denomina al agua como una molécula polar, es decir, existe en ella una distribución irregular de la densidad electrónica. Por esta razón, el agua posee una carga parcial negativa cerca del átomo de O (δ^-) y una positiva cerca de los átomos de H (δ^+).

Debido a una atracción electrostática entre la carga parcial negativa próxima al átomo de O (δ^-) y la carga parcial positiva cercana a los átomos de H (δ^+), se produce un enlace por puente de hidrógeno, tal y como se muestra en la Figura 3.1 [3].

Las moléculas individuales de agua son capaces de vibrar de varias formas. Así, en estado gaseoso lo hacen de muchas maneras estirando y plegando los enlaces covalentes que forman la molécula. En cambio, las moléculas de agua en estado líquido están unidas por puentes de H lo que implica una restricción de los movimientos moleculares. De esta manera, en agua destilada el intercambio en los enlaces de H puede ocurrir sobre todo el ángulo sólido 4π , de forma muy rápida (orden de ps).

El espectro de absorción del agua, Figura 3.2, muestra un pico amplio centrado en 5.6 THz atribuido al estiramiento resonante del puente de hidrógeno entre las

moléculas de agua y un pico más fuerte centrado en 17 THz atribuido a las oscilaciones restringidas dentro de las moléculas. El efecto de estos picos de absorción en determinadas frecuencias hace que la técnica de la espectroscopia en THz sea muy sensible a la concentración de agua. Motivo por el cual se ha trabajado mucho para identificar y asignar los mecanismos de absorción existentes en el agua.

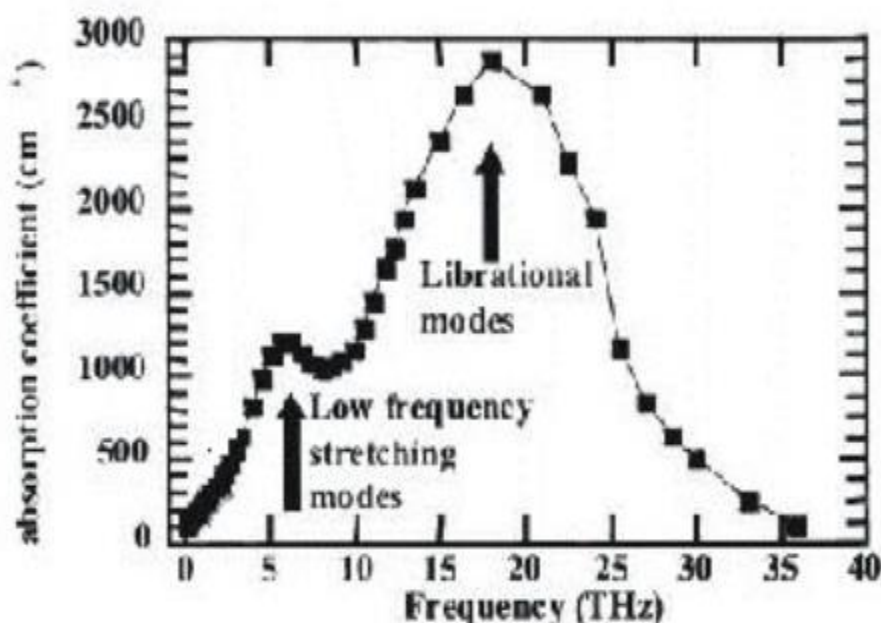


Figura 3.2- Coeficiente de absorción del agua en el rango espectral de los THz [3]

3.2 Azúcares

El azúcar es un carbohidrato básico que consiste en una clase de sustancias cristalinas que incluyen la sacarosa, la lactosa, la glucosa y la fructosa. El término azúcar se refiere a cualquier monosacárido o disacárido. Los monosacáridos, como la glucosa, almacenan la energía química que las células biológicas convierten en otros tipos de energía. La sacarosa es un disacárido y consiste en dos monosacáridos: glucosa y fructosa, unidos por un enlace glucosídico como se ilustra en la Figura 3.3.

Sucrose

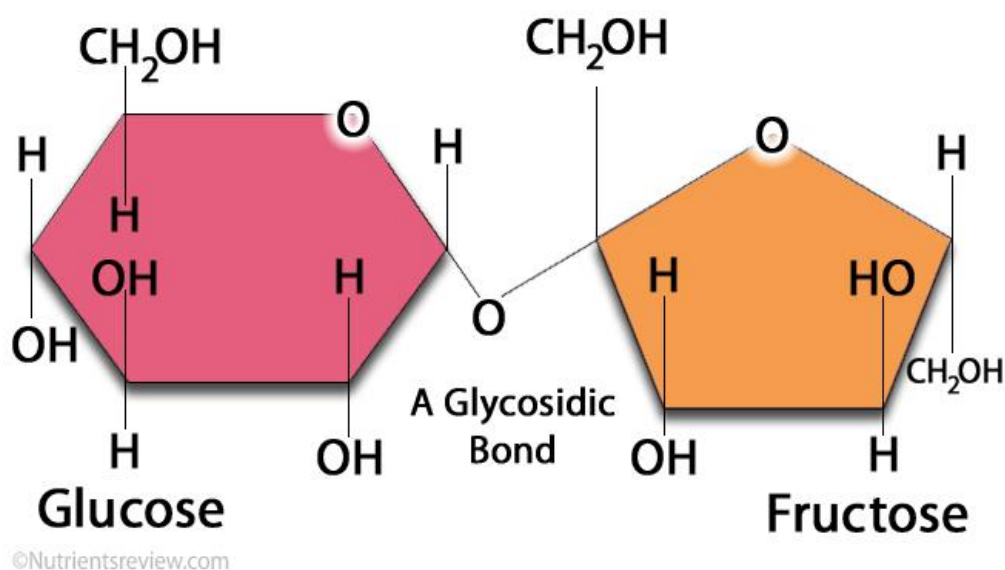


Figura 3.3- Molécula de sacarosa [9]

Los azúcares son compuestos fuertemente polares y están ampliamente enlazados con hidrógeno al agua donde una sola molécula puede enlazar hasta seis moléculas de agua. Sin embargo, la unión entre las moléculas de sacarosa aumenta a medida que se incrementa la concentración de la solución. A medida que las moléculas de sacarosa se disuelven en agua, la estructura que une a las moléculas de agua entre sí es interrumpida debido a la unión entre el agua y las moléculas de sacarosa. Las soluciones de azúcar de alta concentración forman estructuras tipo "celosía" de moléculas de sacarosa enlazadas, en las cuales las moléculas de agua, que retienen un alto grado de movilidad rotacional y traslacional, quedan atrapadas dentro de los poros formados por la sacarosa.

4.- SISTEMA EXPERIMENTAL DE EXPECTROSCOPIA A THZ

4.1 Sistema THz Menlo

El Kit THz de Menlo utilizado en el Trabajo se detalla en la Figura 4.1:





Item	Description	
THz Kit	<ul style="list-style-type: none"> ■ T-Light FC femtosecond fiber laser ■ Fiber coupled optomechanical delay line (ODU), including control cable ■ Optical path (rail, receiver and emitter antenna, 4 TPX lenses, PM11550 single mode fiber patchcords with FC/APC connectors at both ends) ■ Blue case ■ Breadboard 	
Control unit	TERA-C Control Electronics	
Laser control unit	Head Control	
Current amplifier unit	FEMTO LCA-200K-20M	
Measurement PC	Fujitsu ESPRIMO C720	
Screen	Fujitsu E19-7 LED	

Figura 4.1- Contenido del Kit THz de Menlo [10]

4.1.1 Principio físico del espectrómetro THz en el dominio del tiempo

MenloSystems Tera Sync.

La configuración básica de un espectrómetro THz en el dominio del tiempo se muestra en la Figura 4.2. Básicamente el funcionamiento del instrumento se basa en que la antena del emisor está polarizada y conmutada por un pulso de láser ultrarrápido. Este principio físico fue llamado *Auston switch* (también llamado *switch* fotoconductor) e inventado a finales de 1980 [11].

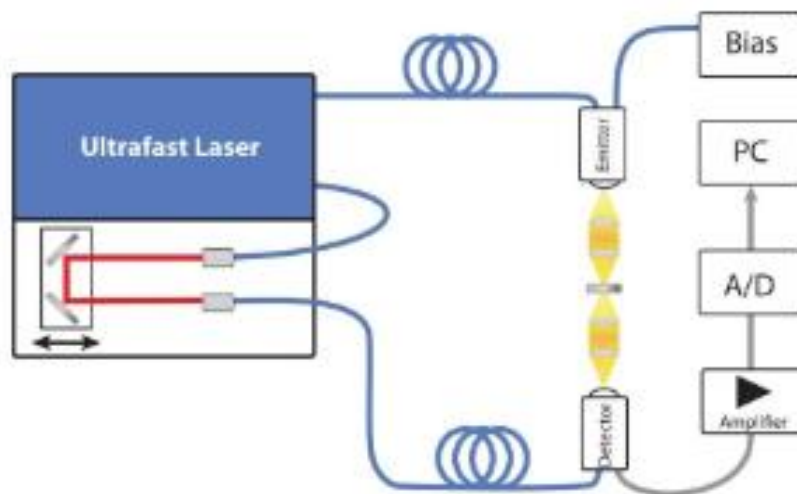


Figura 4.2- Esquema de un espectrómetro de THz en el dominio del tiempo [10]

La antena posee una estructura polarizada de un semiconductor con tiempos de vida cortos, como por ejemplo LT-GaAs para una excitación de 800 nm. Si bien el semiconductor no se comporta como conductor a menos que esté excitado, un pulso corto de láser generará portadores que serán acelerados por la polarización aplicada. Debido al corto tiempo de vida de los portadores en el material, la corriente fotoeléctrica disminuye rápidamente en el tiempo. Así que un análisis más detallado de este proceso muestra que la radiación emitida durante este proceso es proporcional a la derivada de la corriente fotoeléctrica.

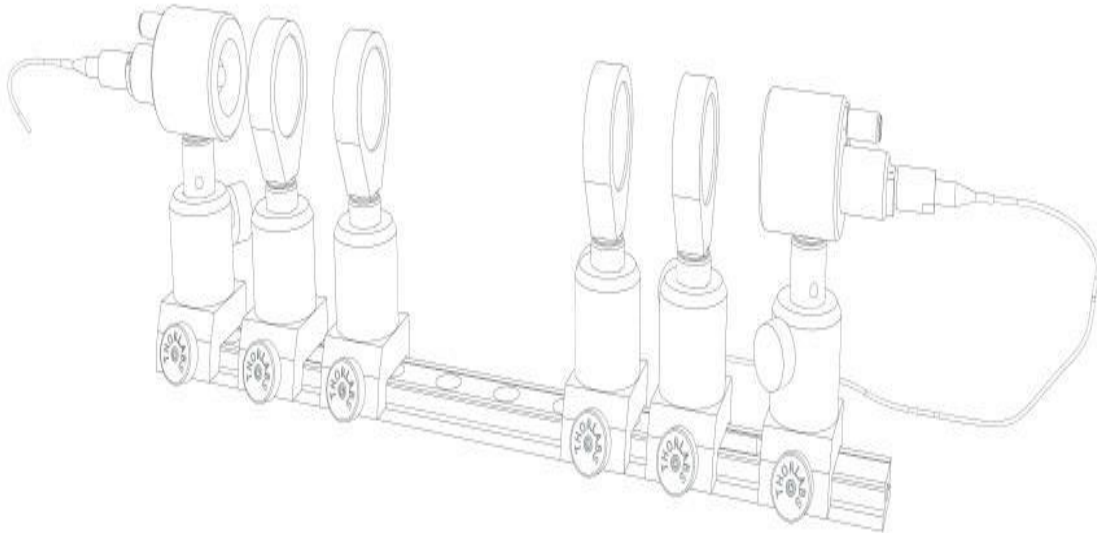


Figura 4.3- Juego de lentes que atraviesa el haz láser [10]

El mecanismo de detección se basa en un principio similar. La antena del detector tiene forma de dipolo con una pequeña abertura en el rango de algunos micrómetros. Cuando se excita con un pulso de femtosegundo, la antena funciona como un dipolo y el pulso de terahercio entrante induce una pequeña corriente.

La abertura permite un muestreo estroboscópico. Como la antena es ciega a menos que esté iluminada por la fuente láser pulsada, la diferencia entre la trayectoria del haz entre el láser emisor y la del láser del detector se puede utilizar para muestrear el haz en el dominio del tiempo. Por lo tanto, la línea de retardo puede escanear temporalmente el pulso de THz generado, cuyo esquema puede observarse en la Figura 4.2.

En consecuencia, los datos medidos proporcionan el campo eléctrico en función del tiempo (t). Un corto tiempo de vida de los portadores y pulsos láser cortos son cruciales para la detección, ya que ambos afectan a la resolución temporal de la medición estroboscópica.

Cuando se introduce una muestra en la trayectoria del haz, ocurren dos cosas. La menor velocidad de propagación en la muestra retrasa el pulso en el tiempo y la reflexión y absorción conducen a una menor amplitud de la señal. Así, se puede estudiar la diferencia entre $E_{ref}(t)$ y $E_{sam}(t)$ como se muestra en la Figura 4.4.

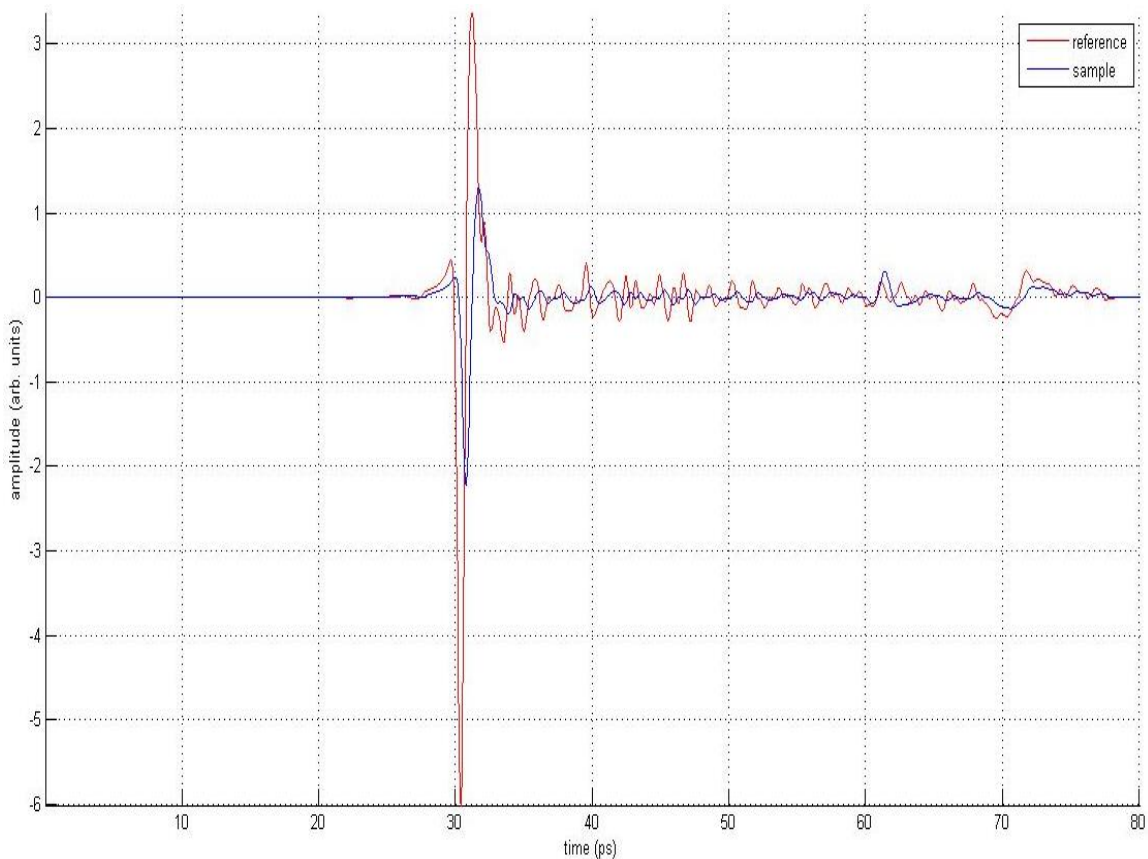


Figura 4.4- Señal de referencia y señal a través de una muestra en el dominio temporal

A continuación, una vez obtenida la señal en el dominio del tiempo mediante el software integrado en el Kit denominado TeraScan se le hace una transformada de Fourier (FFT) y se pasa la señal al dominio de la frecuencia. Finalmente, mediante otro software también propietario de Memlo, Teralyzer, se analizan parámetros ópticos en más profundidad, principalmente el índice de refracción y el coeficiente de absorción.

4.1.2 Láser y amplificador de fibra

Los láseres de fibra de femtosegundos de Menlo, ilustrado en la Figura 4.5, son láseres de fibra de enganche de modo pasivo. Los pulsos de luz que circulan en el anillo de fibra son amplificados en una fibra dopada con erbio que opera alrededor de 1550nm [12]. La energía necesaria para la amplificación se obtiene mediante bombeo con láser (*pump laser*) utilizando uno o varios diodos láser [13].

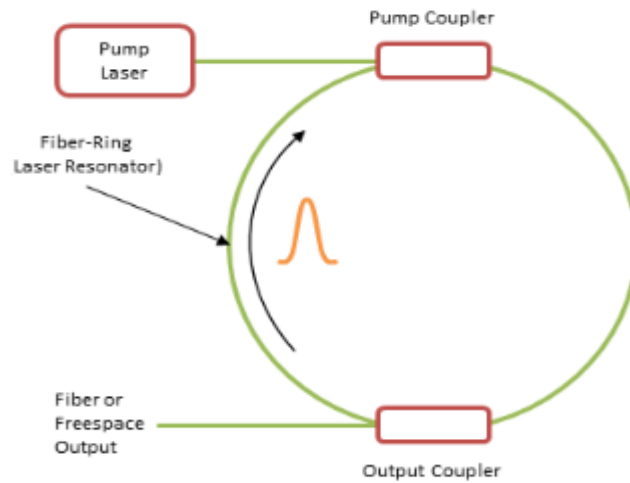


Figura 4.5- Esquemático del láser por fibra [12]

Parte de la potencia óptica del puerto de salida es dividida y enviada a un fotodiodo interno que permite el control directo del sistema láser usando el controlador de amplificador láser LAC-1550 de Menlo, como es nuestro caso.

Todos los módulos de amplificación implementados se basan en la amplificación de todas las fibras. El recorrido completo de la señal en el interior de los amplificadores se basa en fibras polarizadas (PM), lo que garantiza una operación de polarización única, que permite la entrega de una señal de salida lineal polarizada.

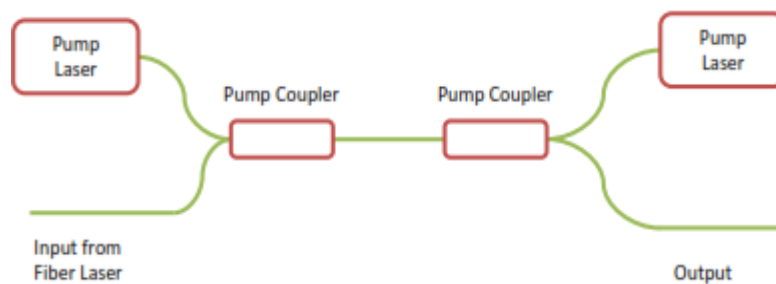


Figura 4.6 Esquemático del amplificador [12]

En la Figura 4.6 se muestra la configuración principal de un amplificador. Los amplificadores de fibra de la línea científica tienen uno o varios diodos surtidores que pueden ser controlados a través del controlador de amplificador láser LAC-1550 de Menlo, como es en nuestro caso.

4.2 Manejo y calibración del equipo

En primer lugar, se montaron todos los elementos del kit que componen el láser, así como las distintas conexiones eléctricas y de comunicaciones. A continuación, siguiendo el manual del fabricante el sistema se inicia mediante la siguiente secuencia:

1. Se enciende la electrónica del sistema: THz Electronics
2. Se inicia el controlador láser: LAC1550
3. Se espera a que el led pase de estar parpadeando en tono naranja a verde, lo que puede llevar unos minutos.
4. Se activa el láser pulsando el botón OSC.
5. Se acciona el amplificador del láser presionando el botón AMP.
6. Se arranca el PC y el software TeraScan donde tomaremos las medidas.

Dado que el equipo no traía un portamuestras, tuvimos que fabricarlo en un laboratorio del Edificio de Laboratorios de Investigación (ELDI) de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT), para lo cual realizamos el diseño del mismo mediante *PCB Editor*, y con un equipo de impresión de pistas en placas y taladrado 3D realizamos el marco con una ventana interior.

Realizamos diversas mejoras en el portamuestras, modificando el material de este, así como de la ventana interior de reflexión, la cual iba sujeta con cuatro tornillos, de manera que se pareciera a uno comercial que nos garantizara poder trabajar con unos resultados próximos al profesional.

En la imagen 4.7, se muestra el despiece del portamuestras que más tarde adquiriríamos.

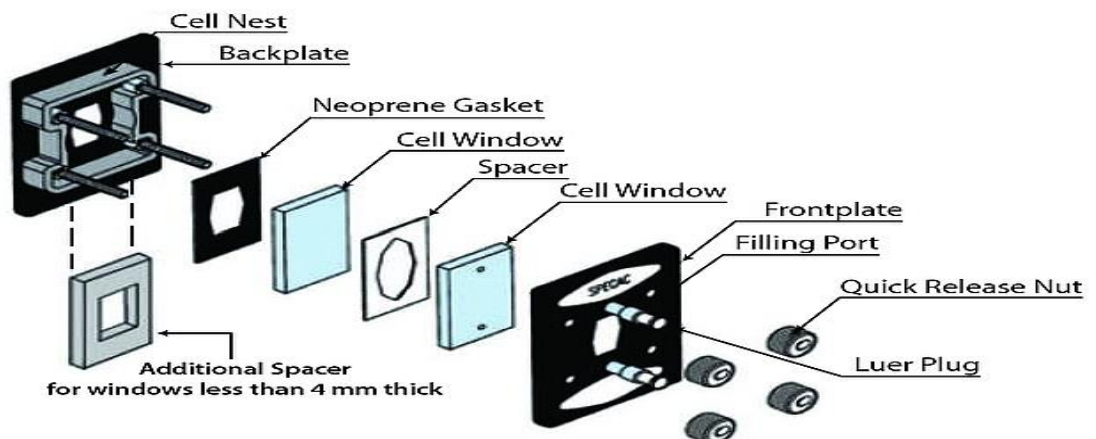


Figura 4.7- Despiece de portamuestras Omni-Cell [14]

Pasamos por diferentes materiales para fabricar el portamuestras, tales como duroid, silicio, policarbonatos, así como de formas geométricas de ventana (redonda, rombo y cuadrada). Finalmente, comenzamos a trabajar con un portamuestras como el mostrado en la imagen 4.8, con el que ya íbamos obteniendo valores cada vez más representativos y no teníamos problemas derivados de la propia fabricación del portamuestras, como mala fijación de tornillos, imposibilidad de medir con precisión la anchura del líquido colocada en la ventana o derrames del material que provocaban lecturas erróneas.

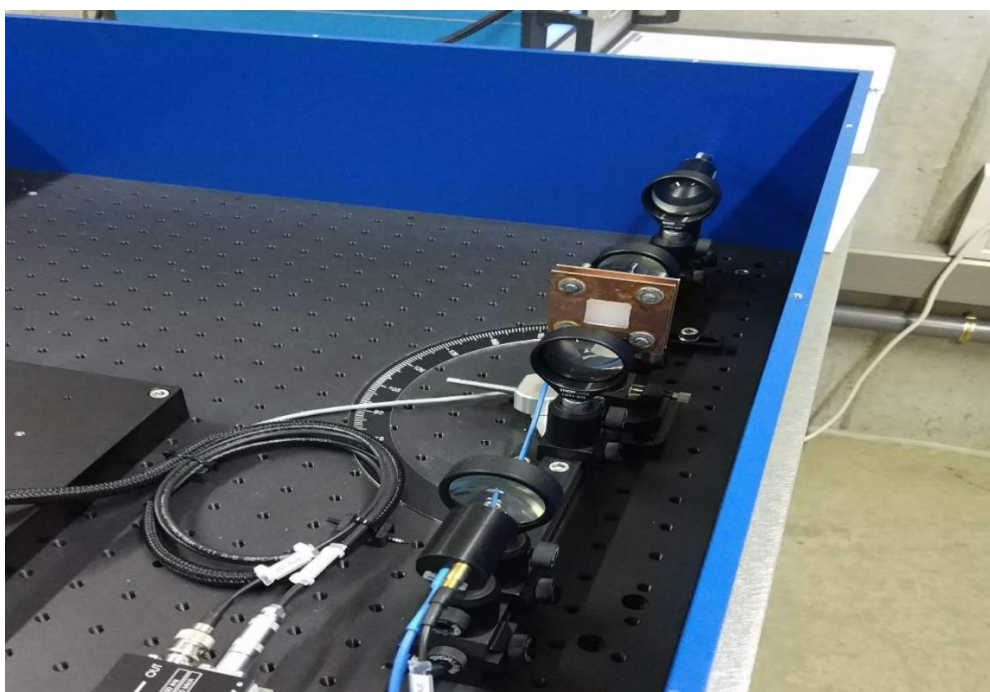


Figura 4.8- Portamuestras fabricado en la UPCT

Para llevar a cabo la calibración, basándonos en el montaje realizado previamente, movimos el juego de lentes levemente hasta que el espectro obtenido de una señal previamente conocida se amoldara lo máximo posible. En nuestro caso, está ampliamente estudiado el comportamiento espectral del agua destilada. Así, por ejemplo, se conoce que a temperatura ambiente el índice de refracción del agua a 1 THz es de 2.3, por lo que lo calibramos siguiendo dicha bibliografía [15].

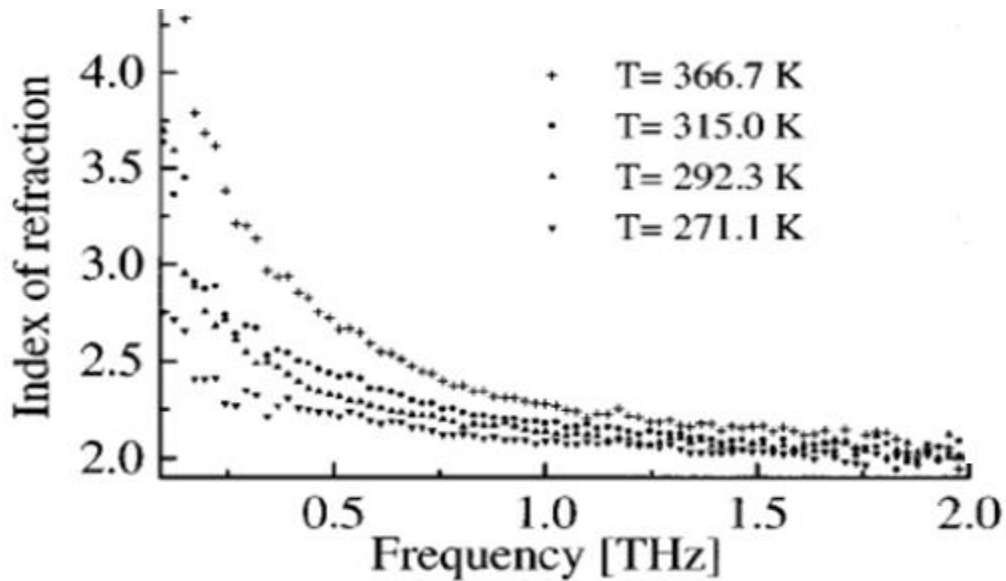


Figura 4.9- Índice de refracción del agua en función de f (THz) y de T (K) [5]

El siguiente paso consiste en empezar a capturar el espectro del agua destilada mediante el software proporcionado por el fabricante Memlo Systems, TeraScan (Figura 4.10), el cual puede ser configurado atendiendo al tiempo de muestreo. Se entiende que a mayor tiempo de muestreo la medida que obtendrá el software será más exacta al tener más muestras con las que hacer la media.

Así que, como las condiciones ambientales de temperatura, luz y humedad varían con el tiempo, cada vez que realizamos una serie de mediciones a algún compuesto, primeramente, hacemos una medida del aire sin colocar el portamuestras, después lo colocamos en el paso del haz láser sin nada en su interior y medimos la ventana de reflexión y, finalmente, añadimos la sustancia a medir. De esta manera obtenemos el espectro del aire, de la ventana (que nos hará de referencia) y la del líquido que deseamos medir.

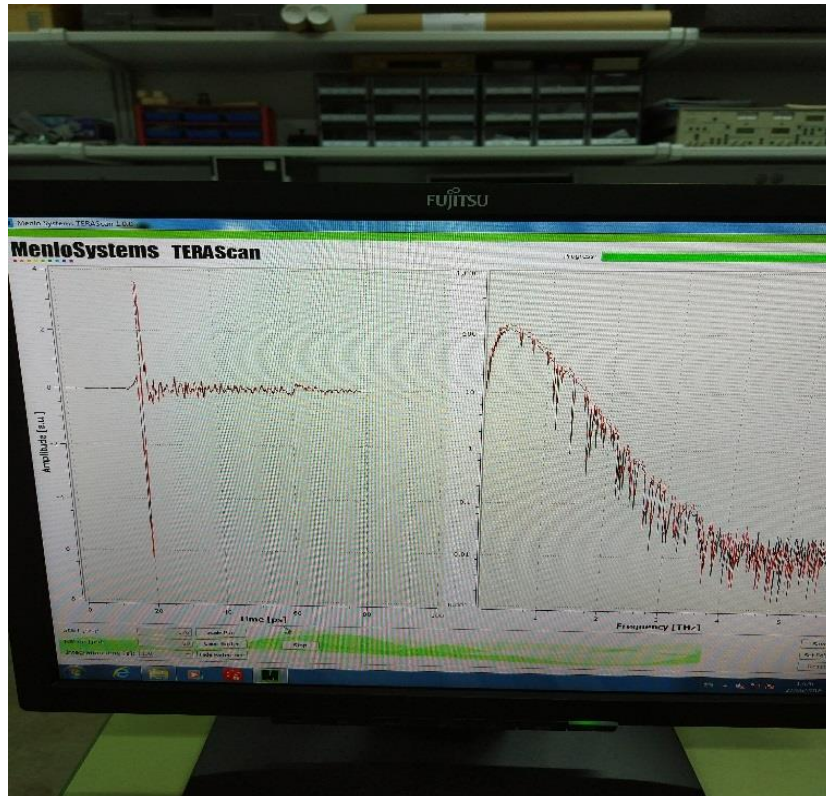


Figura 4.10- Equipo analizando una señal mediante TeraScan

Finalmente, recogemos todos los datos y los añadimos a otro software, también propietario de Menlo, Teralyzer, el cual hace un procesado más sofisticado de los datos. Para lo cual hemos de añadir una señal de referencia y la señal a medir y mediante diferentes opciones de cálculo (configurables por el usuario), nos devuelve un espectro, un índice de refracción y un coeficiente de absorción. Estos valores obtenidos son los que compararemos con otros trabajos para deducir una verosimilitud entre ellos.

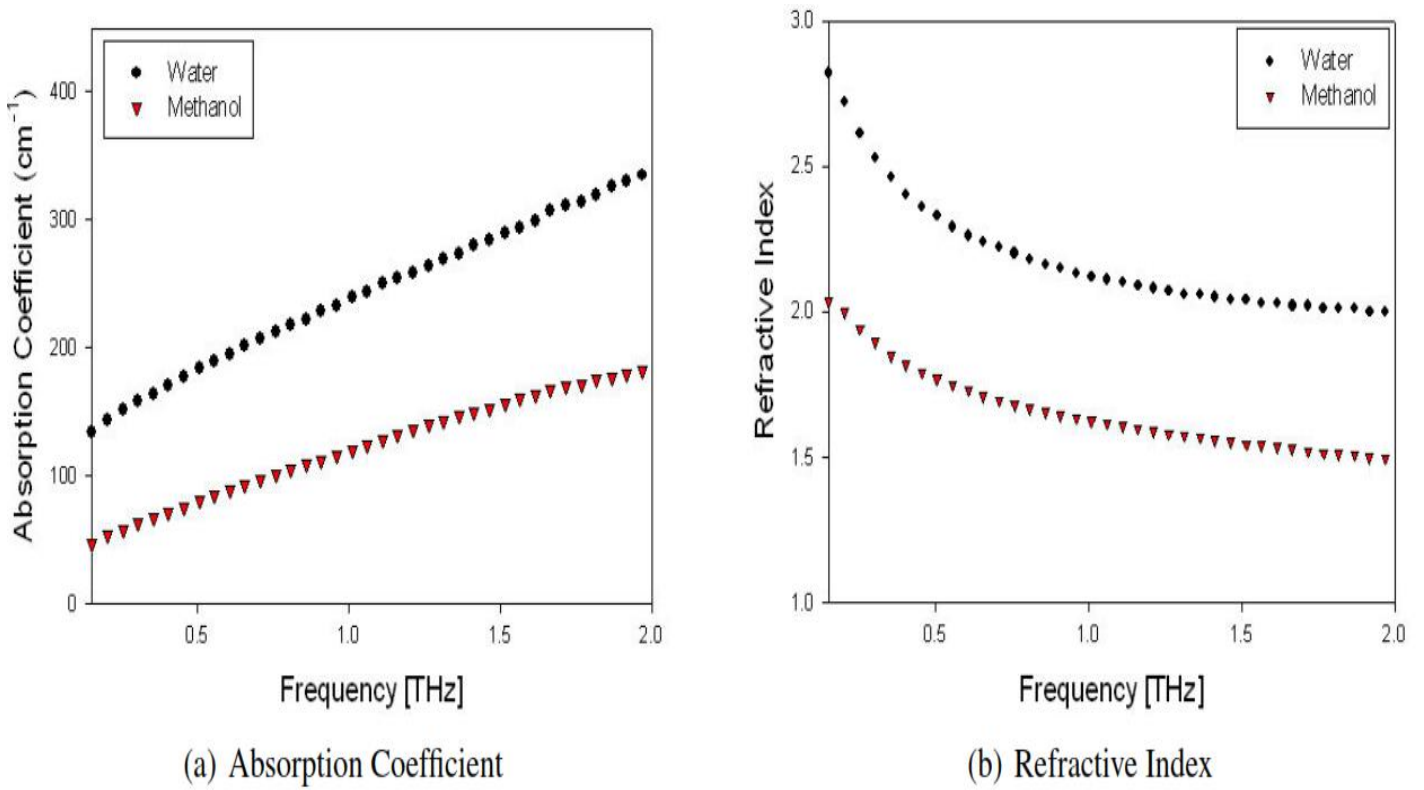


Figura 4.11- Coeficiente de absorción e índice de refracción del agua y del metanol [3]

Como se observa en la Figura 4.11 [3], el coeficiente de absorción del agua destilada a la frecuencia de 1 THz es de 230 cm⁻¹, mientras que el valor obtenido mediante las medidas (Figura 4.12) realizadas con el portamuestras y el equipo Memlo fue de 227.2 cm⁻¹.

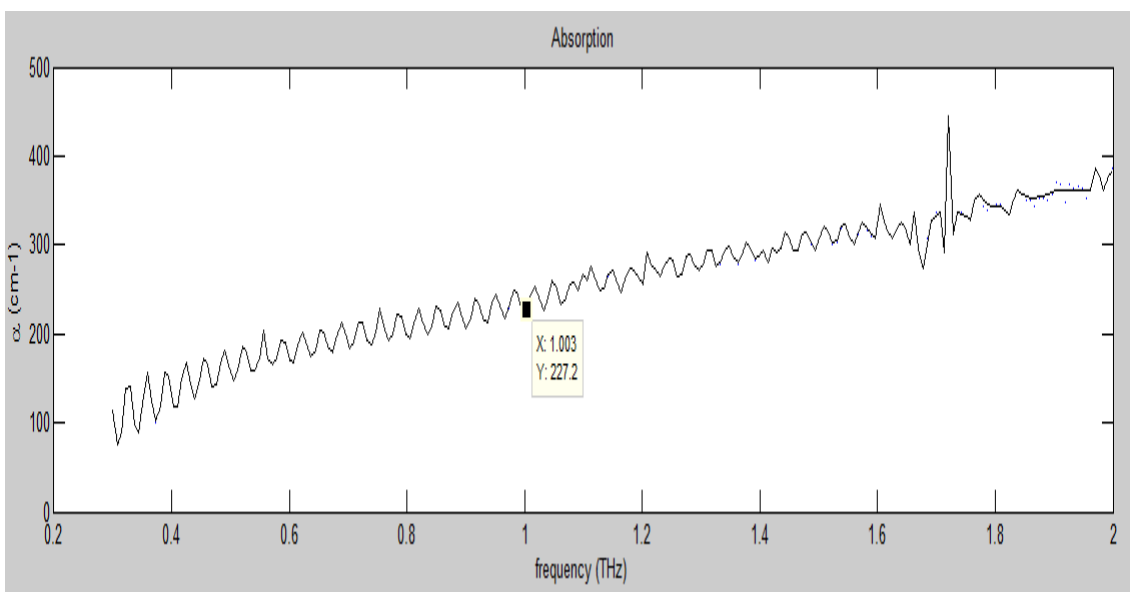


Figura 4.12 Coeficiente de absorción del agua destilada mostrada en Teralyzer

De igual manera, atendiendo a la Figura 4.11 [3] nos muestra un índice de refracción del agua a 1THz de en torno a 2.2 y nosotros obtenemos un valor (Figura 4.13) de 2.251.

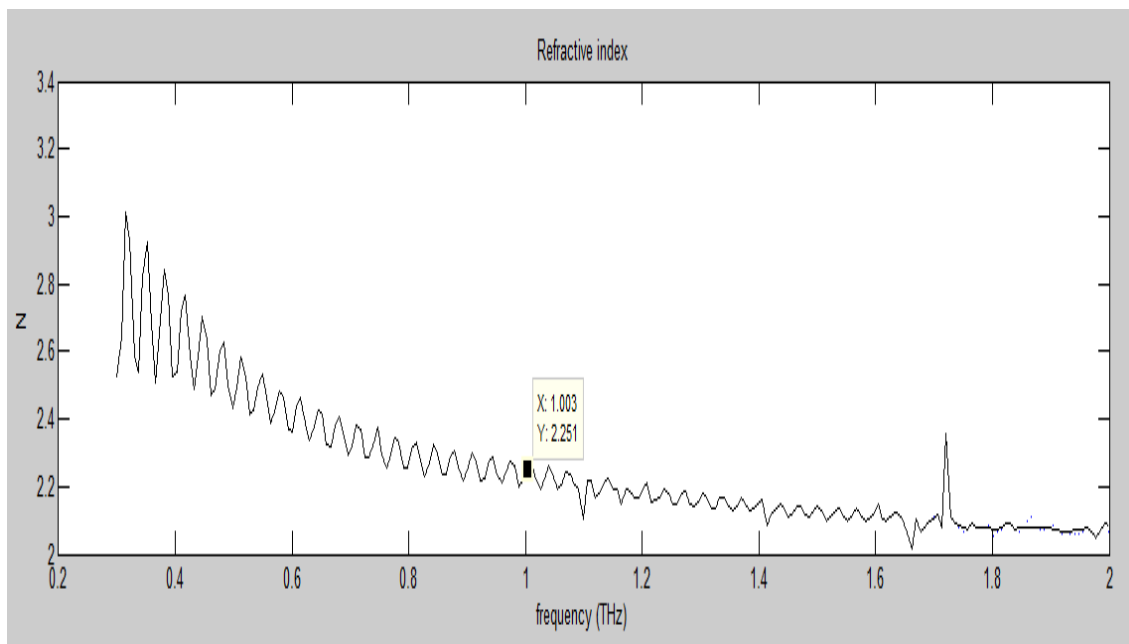


Figura 4.13- Índice de refracción del agua destilada mostrada en Teralyzer

Así que, una vez que hemos comprobado que el procedimiento en el que se basa este trabajo devuelve unos valores que podemos considerar como ciertos, asumimos que hemos concluido la fase de calibración del equipo y podemos pasar a medir otras muestras diferentes al agua.

5.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y MEDIDAS

5.1 Preparación de muestras

Para el correcto análisis de los espectros obtenidos, previamente debemos preparar las muestras para poder medirlas. Para esto hay que asegurarse de que el interior del portamuestras se encuentra limpio y sin ningún resto de otra medida anterior. Después se fija la ventana mediante los tornillos de sujeción y finalmente se introduce la muestra a medir mediante una jeringuilla a través de los orificios dispuestos para tal fin. En las Figuras 5.1 y 5.2 se ilustran este proceso.



Figura 5.1- Preparación de la muestra



Figura 5.2- Montaje de medida

Una vez se tiene preparada la muestra, se coloca entre las lentes y se procede a caracterizarla mediante el software proporcionado por el fabricante, TeraScan. Como hemos comentado en el apartado 4.2 de Manejo y calibración del equipo, hemos de caracterizar las condiciones ambientales, la ventana que nos hará de referencia y después el producto o serie de productos que queramos medir. Se ha de tener especial cuidado en limpiar adecuadamente el portamuestras entre medida y medida para que

no haya contaminación entre las sucesivas muestras, lo cual invalidará los resultados obtenidos.

5.2 Medidas

Una vez que hemos calibrado el láser, estamos dispuestos a caracterizar disoluciones de agua y de sal, diferentes tipos de aceite y también de leche, así como de sangre de cordero (Figura 5.3). Puesto que Teralyzer calcula X puntos, las gráficas que devuelve muestran un rizado que podemos eliminarlo exportando los valores a Excel y trazar una línea promedio que mejore la presentación de las gráficas.



Figura 5.3- Sustancias empleadas para su caracterización espectral

5.2.1 Sal

Comenzamos caracterizando la sal común (Figura 5.4), concentraciones a partir de 0 g (es decir solo agua) e incrementando la proporción de sal de 4 en 4 gramos, pero manteniendo siempre 100 mg del agua más la sal. Para lo cual, debido al peso de la sal que vamos añadiendo, hemos de ir retirando a su vez una cantidad de agua para tener siempre 100 mg.

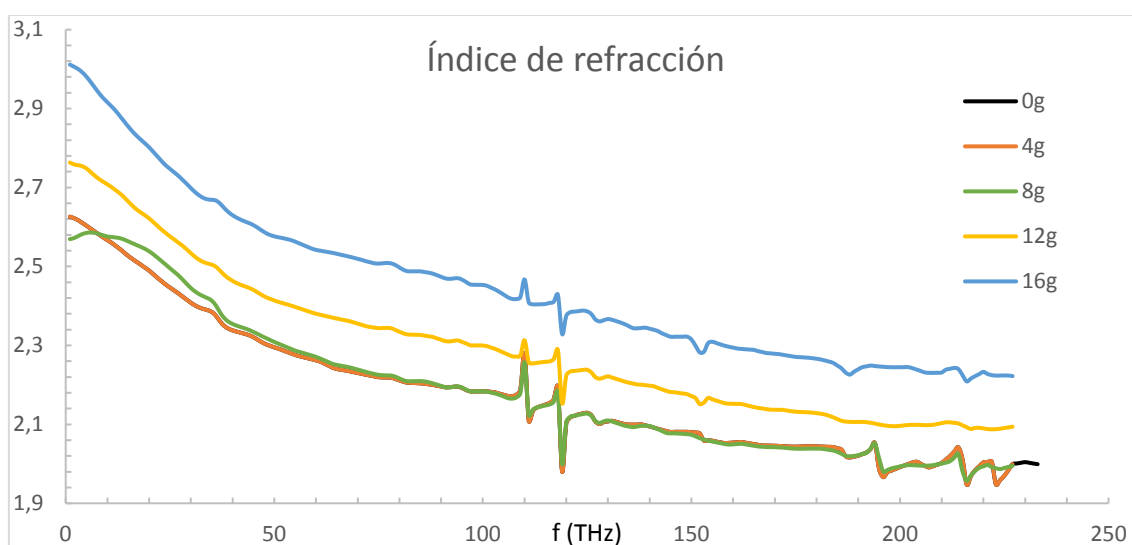


Figura 5.4- Índice de refracción de diferentes disoluciones salinas

Deducimos viendo el espectro del índice de refracción (Figura 5.4), que a bajas concentraciones de sal (4 y 8 g) prácticamente es como si midiéramos agua pura, ya que los 3 espectros prácticamente coinciden, pero que al incrementar la concentración de sal se va incrementando el índice de refracción. Hecho que se debe a la propia definición del índice de refracción, ya que la sal retarda el paso del haz de luz por el medio, en nuestro caso la disolución salina, debido a que se incrementa la polaridad de las moléculas de agua [16].

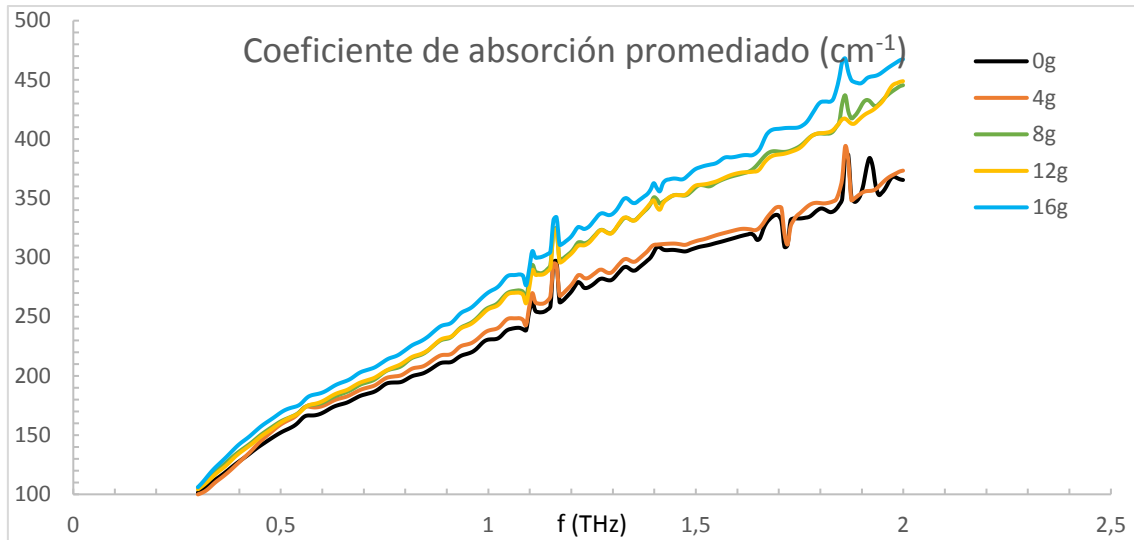


Figura 5.5- Coeficiente de absorción de diferentes disoluciones salinas

De igual modo, a bajas concentraciones de sal en la disolución, el coeficiente de absorción (Figura 5.5) es muy similar al del agua pura y conforme se incrementa la cantidad de sal se nota un aumento más significativo de dicho coeficiente. Este hecho se debe a que conforme vamos añadiendo sal a la disolución la polaridad se incrementa y por tanto también el coeficiente de absorción.

5.2.2 Azúcar

Se denomina azúcar a la sacarosa, cuya fórmula química es $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, también llamado azúcar común o azúcar de mesa. La sacarosa es un disacárido formado por una molécula de glucosa y una de fructosa, que se obtiene principalmente de la caña de azúcar o de la remolacha [17].

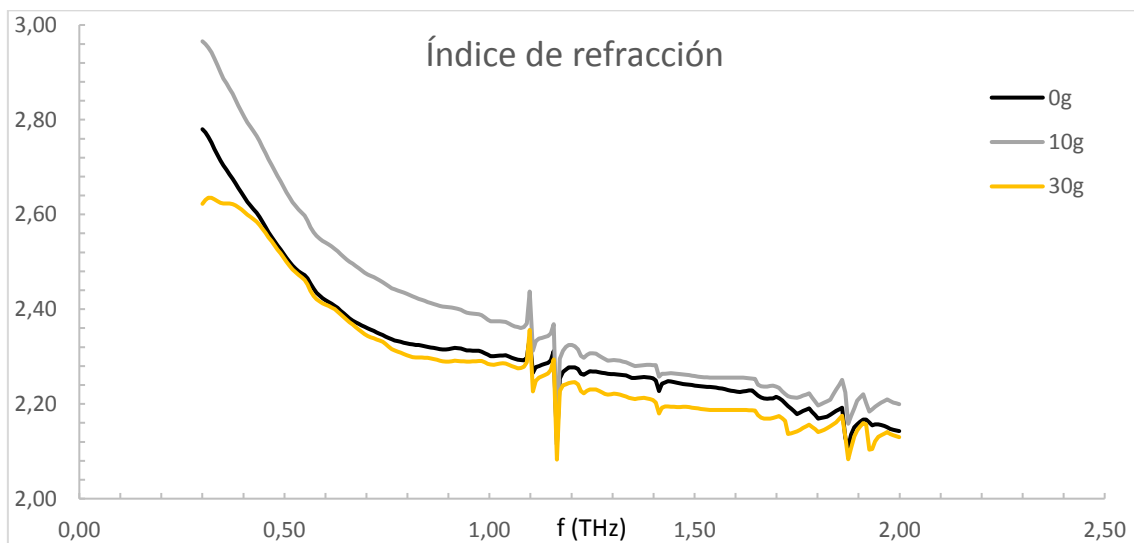


Figura 5.2.2.1- Índice de refracción de diferentes disoluciones de azúcar

En nuestro caso analizamos azúcar de mesa (Figura 5.6), es decir, sacarosa, que realmente no nos dio un resultado fácilmente interpretable ya que, al incrementar a 10 g respecto a un volumen de 100 ml, el índice de refracción es levemente inferior. Al contrario, ocurre cuando añadimos más azúcar, porque se observa que el índice de refracción es incluso mayor al del agua destilada.

Si nos basamos en la repetibilidad del análisis, ya que medimos la muestra en numerosas ocasiones y diferentes días y en el aspecto del espectro, podemos observar que al aumentar la concentración de azúcar el espectro sigue siendo muy similar al del agua destilada. Es decir, es decreciente conforme se incrementa la frecuencia y se observan los mismos picos frecuenciales.

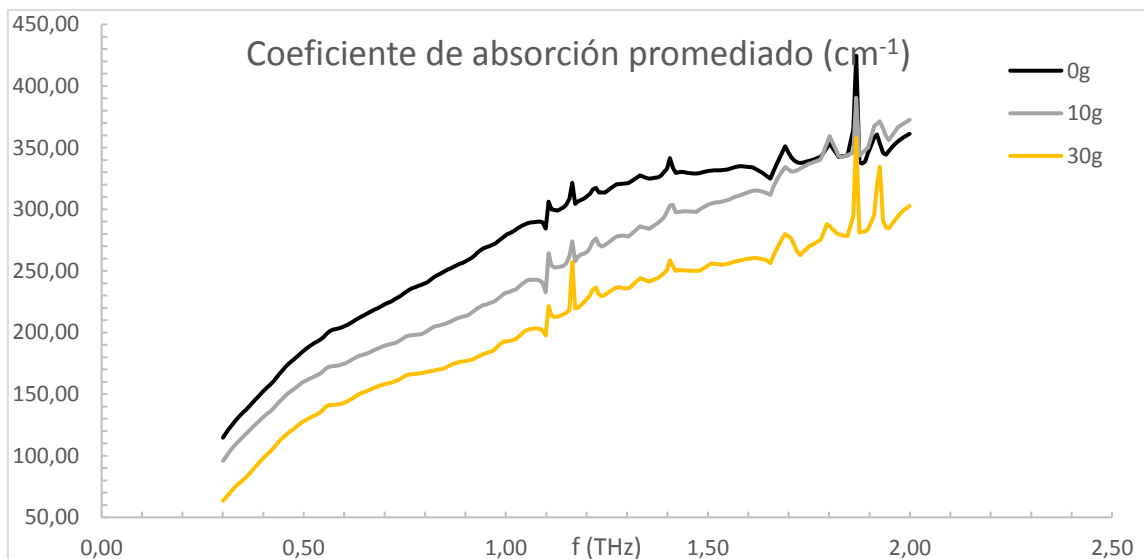


Figura 5.7- Coeficiente de absorción de diferentes disoluciones de azúcar

Respecto al coeficiente de absorción de la disolución azucarada (Figura 5.7), se aprecia igual que en el índice de refracción que el espectro al añadir azúcar posee el mismo aspecto. Pero en este caso, sí observamos una clara relación entre añadir más proporción de azúcar y una disminución del coeficiente de absorción, debido a que va disminuyendo la polaridad de la disolución.

5.2.3 Leche

Lo siguiente que analizamos fueron diferentes tipos de leches, la desnatada, semidesnatada y la entera.

La leche está compuesta por [18]:

- Agua (86%)
- Grasa (5%)
- Glúcidos (5%)
- Sustancias nitrogenadas (3%)
- Minerales (1%)

La diferencia entre la leche entera y las semidesnatada y desnatada es que han pasado por un proceso en el cual se les elimina la nata y, por tanto, la composición química de todas ellas es diferente.

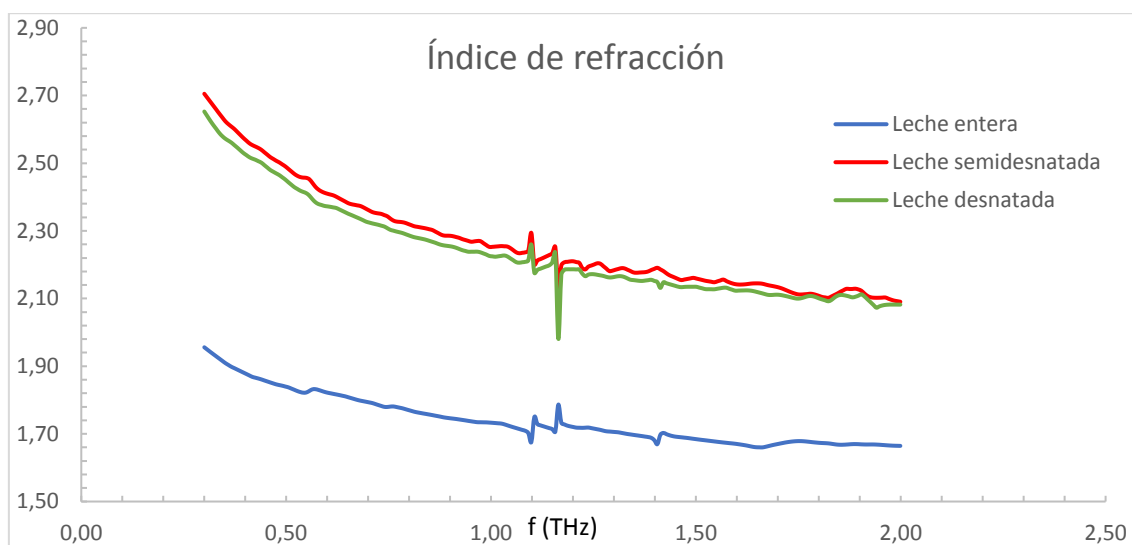


Figura 5.8- Índice de refracción de diferentes tipos de leche

En la Figura 5.8 se puede observar que la leche entera al ser muy grasa tiene un índice de refracción bastante menor que el de la leche semidesnatada y la desnatada, las cuales presentan un índice muy similar.

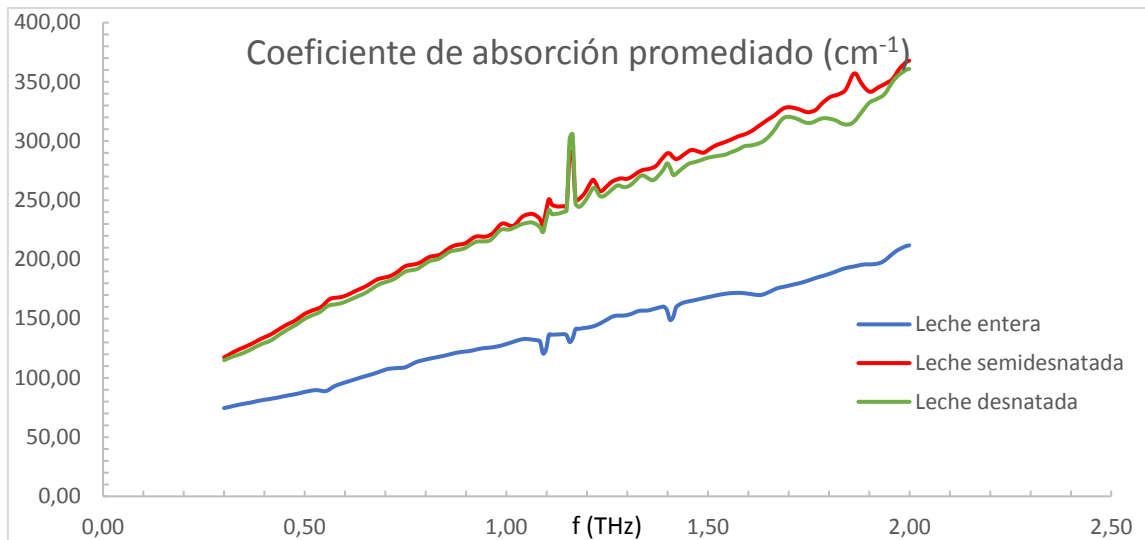


Figura 5.9- Coeficiente de absorción de diferentes tipos de leche

Si observamos el coeficiente de absorción (Figura 5.9) de los diferentes tipos de leche ocurre algo similar al índice de refracción, es decir, la leche entera presenta un coeficiente bastante diferenciado de la semidesnatada y de la desnatada.

5.2.4 Aceite

Para el caso del aceite, nos basamos en los datos obtenidos en la tesis de Caroline Reid [3] para el aceite de oliva, en la que para 1 THz obtenía un índice de refracción de 1'51 mientras que, como se aprecia en la Figura 5.10, obtenemos 1'525. Posteriormente, lo comparamos con otro aceite de diferentes características, aceite de girasol.

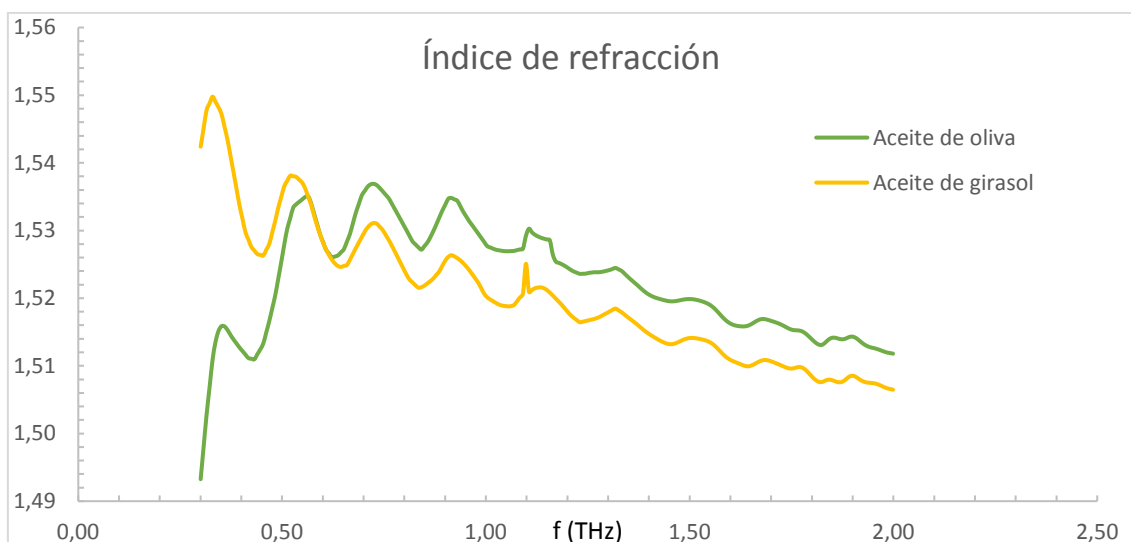


Figura 5.10- Índice de refracción del aceite de oliva y de girasol

Deducimos en la comparación entre ambos aceites, teniendo en cuenta la escala de la Figura 5.10, que tienen un índice de refracción similar y que el de oliva es mayor a partir de 0,6 THz.

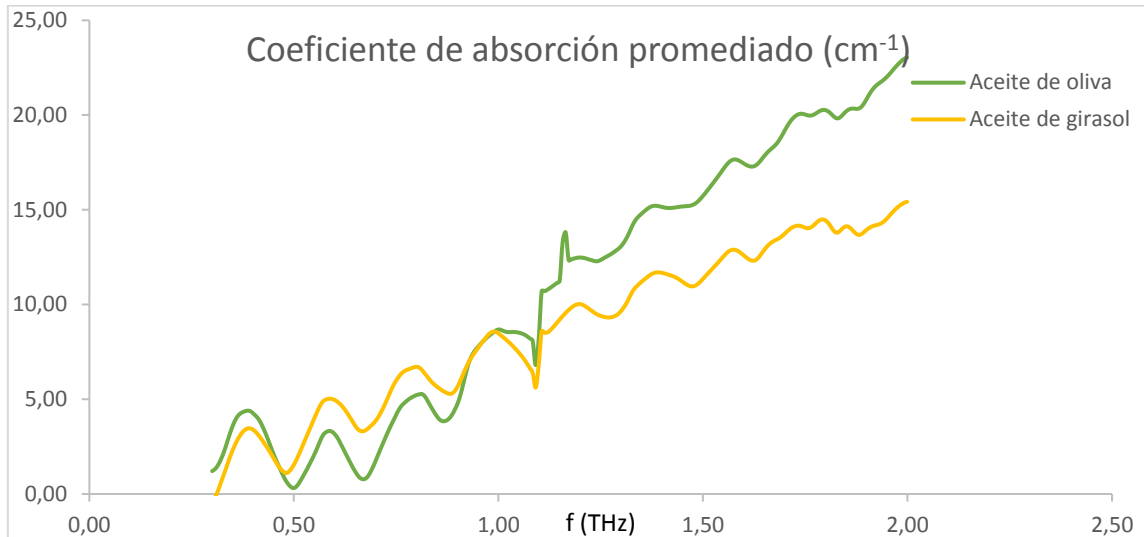


Figura 5.11- Coeficiente de absorción del aceite de oliva y de girasol

De igual modo, si comparamos los resultados obtenidos en nuestro experimento con los de Carolina Reid en su tesis [3], ambos tenemos un coeficiente de absorción de alrededor de 8 cm^{-1} a 1 THz (Figura 5.11), valores bastante inferiores a los obtenidos en la medición de este mismo coeficiente en otros productos, debido a la propia naturaleza química del aceite que es totalmente distinta.

5.2.5 Sangre

Por último, el compuesto que analizamos fue sangre de cordero, la cual se tuvo que solicitar que le quitara la fibrina mediante un equipo industrial para que de esta manera tenga un estado líquido y podamos caracterizarla con el láser.

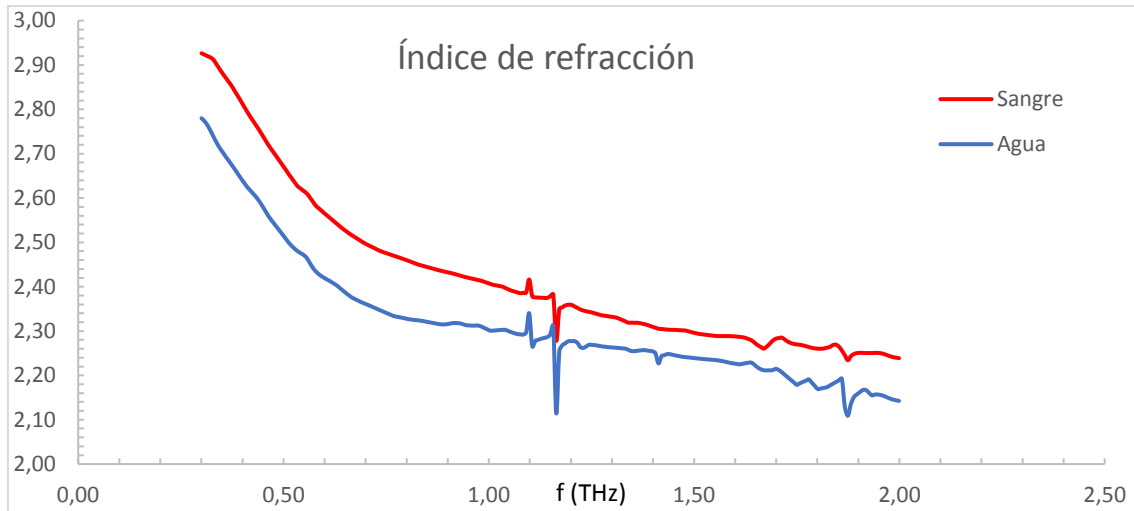


Figura 5.12- Índice de refracción de la sangre

Para referenciar la sangre hemos puesto el agua destilada para poder percibir que al ser más densa posee un índice de refracción mayor (Figura 5.12). Otros experimentos de caracterización de sangre [1], en ese caso humana, muestran unos resultados muy similares a los nuestros. Es decir, un espectro con una pendiente similar y en el que la sangre posee un índice de refracción mayor que el del agua.

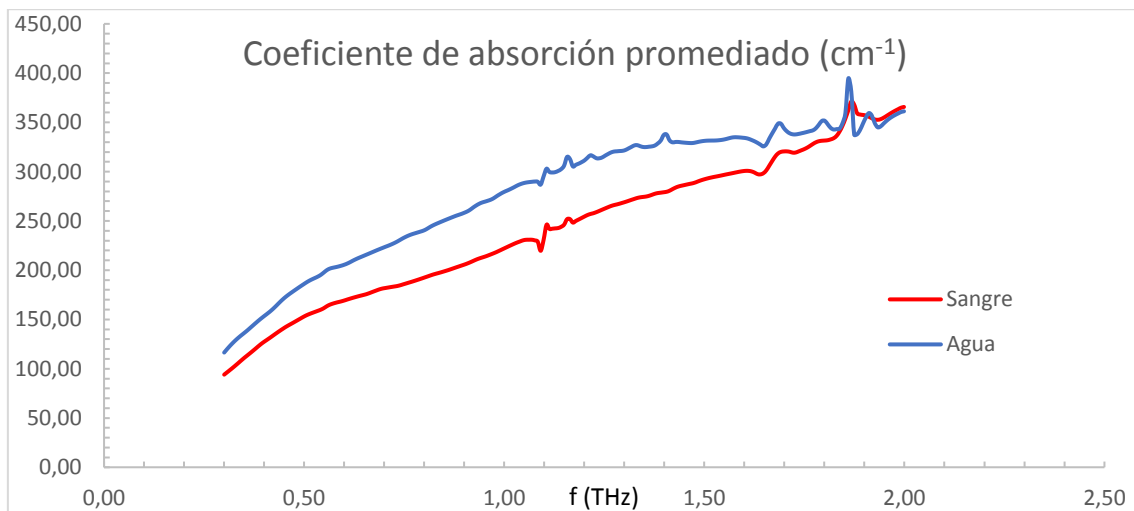


Figura 5.13- Coeficiente de absorción de la sangre

Si observamos en el mismo trabajo [1] el coeficiente de absorción de la sangre y del agua, obtenemos unos resultados también similares (Figura 5.13), en los cuales percibimos que es mayor el coeficiente de absorción de la sangre que el del agua ya que, la sangre está compuesta por un 50 % de agua, por lo que su coeficiente de absorción se verá reducido.

6.- CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS DE TRABAJO

En primer lugar, indicar que la puesta en marcha, calibración y comienzo de toma de medidas fue un reto, tanto para mí como para los directores del trabajo: Siguiendo los manuales, realizando ajustes en los juegos de lentes, diseñando y construyendo varios portamuestras con diferentes materiales y ventanas o analizando cientos de espectros hasta dar con el válido.

En este trabajo se han analizado sustancias bastante comunes que, además, son de las pocas de las que hay literatura científica sobre sus espectros en el rango de THz. Debido a la escasez de bibliografía en este tema, podemos concluir que llegamos a unos resultados aceptables porque otros investigadores realizando el mismo experimento que nosotros, han llegado a las mismas conclusiones y espectros que nosotros.

Dado que estos son los comienzos de la técnica y que cada vez hay más herramientas de procesado de señal, se podría emplear el láser en estudiar muestras más complejas y no solo en el campo de la investigación. Me refiero a emplearlo en otros ámbitos como por ejemplo el sanitario, en donde se podrían analizar tejidos y a través de su composición de agua y de otras estructuras moleculares más complejas, deducir posibles enfermedades.

Bibliografía

- [1] Caroline B. Reid, George Reese, Adam P. Gibson and Vincent P. Wallace, «Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Human Blood,» IEEE Transactions on terahertz science and technology. Vol 3, no 4. July 2013
- [2] Png, Gretel Markris. Terahertz Spectroscopy and Modelling of Biotissue. School of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Computer and Mathematical Sciences, The University of Adelaide, Australia, 2010.
- [3] Reid, Caroline. Spectroscopic Methods for Medical Diagnosis at TeraHertz Wavelengths. s.l.: Department of Medical Physics and Bioengineering-University College London, 2009.
- [4] Leila H. Eadie, Caroline B. Reid, Anthony J.Fitzgerald, Vincent P.Wallace. Optimizing multi-dimensional terahertz imaging analysis for colon cancer diagnosis. Expert Systems with Applications. No. 40. (2013) 2043-2050.
- [5] Atkins, P. Atkins' Physical Chemistry, 8 Edition. : Oxford University Press, 2002.
- [6] Ley de Beer-Lambert: Curso: El espectro electromagnético. Absorción visible-ultravioleta. Posgrado en Ingeniería del Agua y del Terreno. José Luis Serrano Martínez.
https://www.upct.es/~minaees/espectro_electromagnetico.pdf
- [7] Universidad Nacional del Nordeste. Facultad de Agroindustrias. Estructura de la materia. Dra. Ana María González. 2006
http://www.biologia.edu.ar/macromoleculas/estructura_de_la_materia.htm#Puentes%20Hidr%C3%B3geno
- [8] <https://todoesquimica.blogia.com/2012/030102-enlaces-por-puente-de-hidr-geno-en-las-biomol-culas.php>
- [9] <http://www.nutrientsreview.com/carbs/disaccharides-sucrose.html>
- [10] Menlo Systems GMBH. TERA K15/TERA SYNC Time-Domain THz Spectrometer -User Manual. 2016

[11] Richard Mason and John Taylor. An Electro-Optic Sample Circuit Using GaAs MESFET Technology. Department of Electronic and Electrical Engineering, London, University College.

[12] M. S. GmbH, Scientific line- Femtosecond fiber lasers- User Manual, 2015.

[13] Jose Chesnoy. Undersea Fiber Communication Systems. Elsevier. 2016.

[14] Specac-Omni-Cell Traditional Liquid Transmission Cell

<https://www.specac.com/en/products/ftir-acc/transmission/liquid/omni-cell>.

[15] Cecilie Ronne, Lars Thrane, Per-Olof Åstrand. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. The Journal of Chemical Physics. 107(14):5319-5331. 1997.

[16] J. P. Peralta, «El agua, una sustancia tan común como sorprendente,» Revista Ciencia. Julio-Septiembre (17-25). 2007.

[17]

https://es.wikibooks.org/wiki/Artes_culinarias/Ingredientes/Az%C3%BAcar

[18] María Ángeles Cano Villalba. Agosto 2019

<https://www.naturalcastello.com/es/tipos-leche-composicion-nutrientes/>.