

Capítulo 1:

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destruktiva.

1.1 BREVE DESCRIPCIÓN DEL EFECTO RAMAN

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman (figura 1.1) en el año 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno [24] se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas del agua. En 1923, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y en alcoholes purificados, uno de sus alumnos observó un cambio de color en un rayo de luz solar al ser filtrado y atravesar el y su equipo no fueron capaces de eliminar este efecto y por tanto sospecharon que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia. Tras realizar diversos estudios durante los cinco años siguientes, Raman y su discípulo Krishnan, publicaron el famoso artículo

en la revista *Nature* en 1928, en el que describieron este nuevo tipo de radiación secundaria [25].

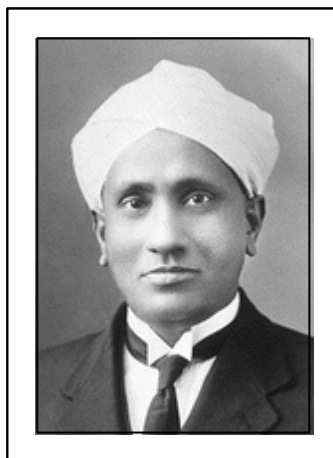


Figura 1.1. C.V. Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía [26]. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 1.2.

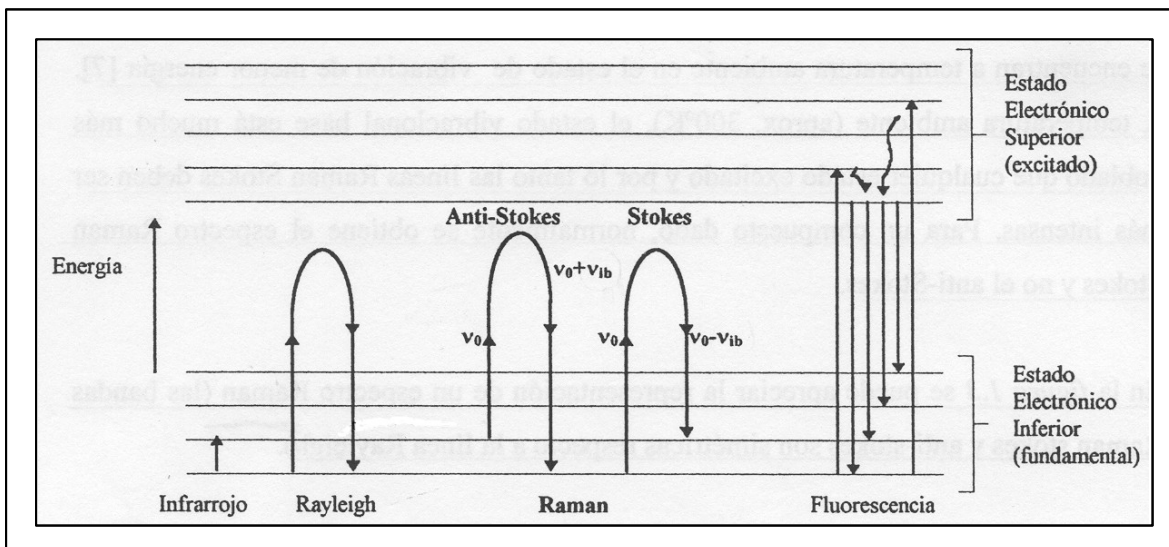


Figura 1.2. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh;
- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe

transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:

- si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;
- si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\nu = \nu / c = 1 / \lambda \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Como se observa en la figura 1.3, el espectro Raman [27] está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

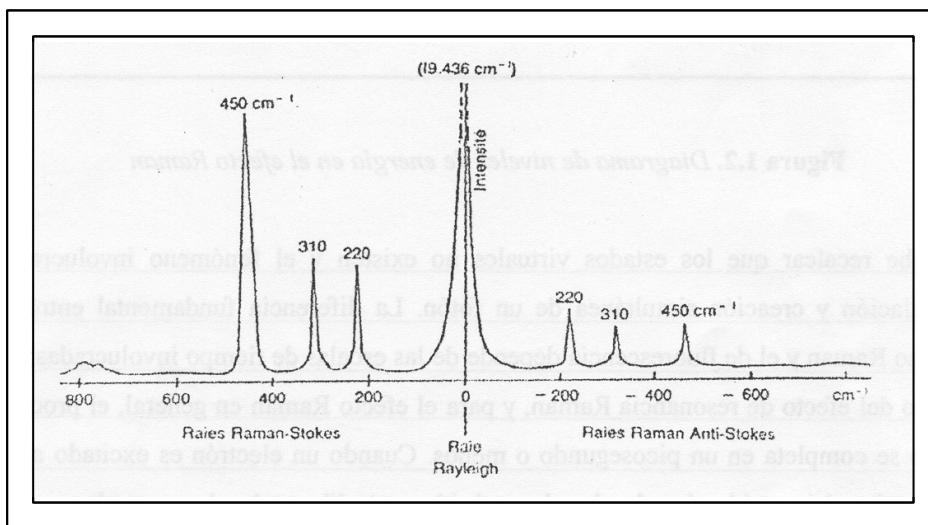


Figura 1.3 Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última (figura 1.4), y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$\nu = (\nu - \nu_0) / c \quad [\text{cm}^{-1}]$$

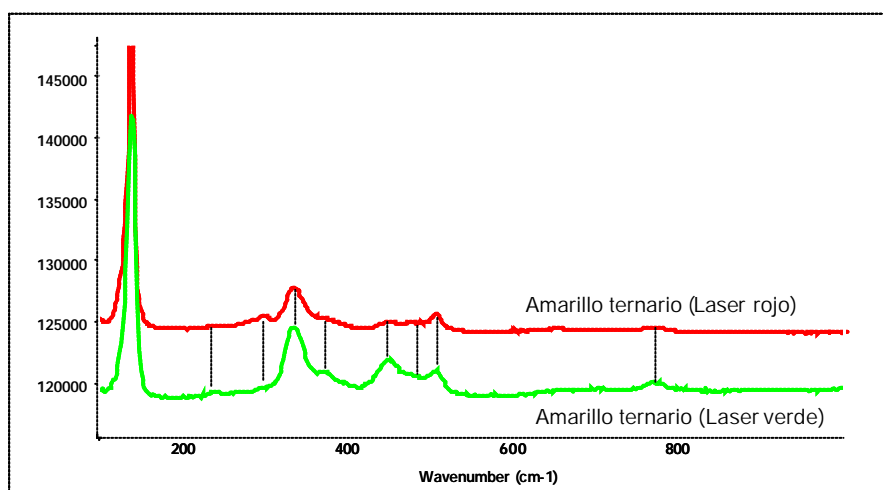


Figura 1.4. Espectros del amarillo ternario obtenidos con láser rojo y láser verde en los que vemos que las bandas Raman aparecen en las mismas posiciones frecuenciales en ambos casos.

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía, y por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Raman anti-Stokes [28]. La diferencia entre la intensidad del efecto Stokes y el anti-Stokes hace que habitualmente se trabaje midiendo sólo el efecto Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje (figura 1.5).

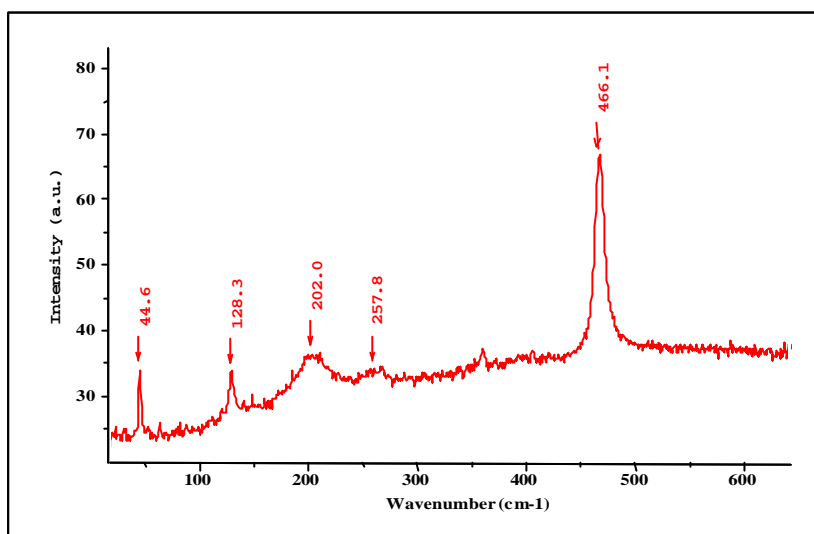


Figura 1.5. Espectro Raman habitual, compuesto por las bandas Raman Stokes.

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman; en estos casos, podría resultar de interés medir el espectro anti-Stokes ya que a estas frecuencias, aunque el efecto Raman es más débil, también lo es el efecto de la fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman en la parte anti-Stokes del espectro, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes.

1.2 APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN. APLICACIÓN A LA IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES PICTÓRICOS

Como ya hemos visto, la espectroscopia Raman es una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar, y que tiene las ventajas frente a otras técnicas de caracterización de compuestos que no requiere ningún tipo de preparación y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis. Con esta técnica se puede analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos sin destruir las muestras y sin preparación especial y además se pueden analizar materiales en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso. Otras técnicas de análisis son más restrictivas: la difracción de rayos-x sólo permite determinar la composición a nivel atómico de cristales y aleaciones inorgánicas muy bien ordenadas, la espectroscopia de fotoelectrones permite la identificación de compuestos sólidos superficiales y necesita de ultra vacío, la espectroscopia de infrarrojo permite analizar la composición química de sólidos orgánicos e inorgánicos pero requiere la preparación de muestras muy delgadas para que sean transparentes al IR, la fluorescencia de rayos-x permite sólo un análisis por elemento de sólidos, requiere de vacío y protección para el operario etc. Además, todas estas técnicas mencionadas anteriormente requieren unos equipos de análisis de valor similar o superior al necesario para llevar a cabo análisis Raman.

Es por tanto claro que la Espectroscopia Raman es una de las técnicas analíticas más potentes de las existentes en la actualidad y, sin lugar a dudas la que más se adapta a las exigencias del análisis de obras de arte. Sin embargo hay que destacar que la espectroscopia Raman es una técnica con implicaciones en todos los ámbitos de la investigación científica debido a que está basada en las vibraciones moleculares y estas tienen lugar en cualquier cuerpo. Algunos de sus campos de aplicación son los siguientes [29], [30]:

- **Industria Petroquímica:** la espectroscopia Raman fue introducida en esta industria hace más de 20 años para resolver problemas de control de calidad en polímeros y emulsiones. También ayuda a resolver problemas de desactivación de catalizadores o su contaminación.
- **Aplicaciones Biomédicas:** el uso de la técnica ha destacado en el estudio de proteínas y estructuras polipépticas en su estado fisiológico natural. Variaciones

de esta técnica han sido exitosamente usadas en la determinación de colesterol, lípidos, inmunoglobulina, oligosacáridos y otras moléculas biológicamente activas.

- **Industria Alimentaria:** esta técnica se ha usado en la industria de alimentos para determinar la presencia de macro-componentes tales como proteínas, lípidos, carbohidratos y agua.
- **Medio Ambiente:** la espectroscopía Raman ha sido usada para analizar compuestos orgánicos o inorgánicos en suelos y aguas y determinar su contaminación por complejos metálicos, fenoles, ácidos poliorgánicos e hidrocarbones.
- **Análisis de polímeros:** estudio y caracterización de la cristalinidad en polímeros.
- **Identificación de materiales pictóricos:** esta técnica tiene un amplio campo de aplicaciones a desarrollar en el mundo del arte que resultan muy útiles tanto para el conocimiento de la historia del arte como para los trabajos de conservación y restauración de las obras analizadas [31], [32], [33].

1.3 RUIDOS EN ESPECTROSCOPIA RAMAN

Uno de los problemas inherentes a la adquisición de cualquier señal es el ruido presente en la medida. En el caso de la obtención de espectros Raman los ruidos más habituales pueden ser clasificados en cinco grupos diferentes [34]: ruido shot, ruido generado por la muestra, ruido generado por la instrumentación, ruido computacional y ruido generado por fuentes externas.

- **Ruido shot:** el ruido shot es el resultado de la naturaleza aleatoria de la luz. Su intensidad es igual a la raíz cuadrada del número de fotones detectados. Es una fuente de ruido inevitable en la medida de espectros Raman.
- **Ruido generado por la muestra:** el ruido generado por la muestra incluye emisiones ópticas no deseadas y generadas por la propia muestra como es el caso de la **fluorescencia**, fenómeno que se produce si, al incidir un fotón sobre una molécula, éste es absorbido y la molécula pasa a un estado electrónico excitado donde permanece unas decenas de nanosegundos, para saltar a otro estado excitado pero de menor energía, liberando un fotón de frecuencia más baja que el incidente [35]. En los espectros Raman la fluorescencia suele presentarse como una suave curvatura de la línea de base y puede alcanzar una intensidad que llegue a enmascarar por completo la intensidad de las bandas Raman. El ruido generado por la muestra incluye también los cambios de intensidad Raman debidos a cambios en la muestra no relacionados con la concentración; por ejemplo, tanto la intensidad de las bandas como la posición pueden variar en función de la temperatura de la muestra, aunque estos cambios tienden a ser pequeños. La heterogeneidad de la muestra también puede crear ruido ya que el análisis realizado en un punto de la muestra no tiene porque ser representativo de la muestra completa.
- **Ruido generado por la instrumentación:** depende del diseño específico de la instrumentación empleada en el análisis. Este tipo de ruido incluye los ruidos introducidos por el detector como el **ruido térmico**, el **ruido de lectura** o la dependencia de la eficiencia cuántica del detector con la longitud de onda.
- **Ruido computacional:** este ruido se refiere al introducido en el proceso de digitalización de la señal de salida del detector.

- **Ruido generado por fuentes externas**: este ruido es el generado externamente al equipo Raman o la muestra que se está analizando. Generalmente está causado por alguna fuente de luz externa que contamina la señal en algún punto del equipo de medida aunque, si el equipo y el contenedor de la muestra a medir están cuidadosamente diseñados, deberían de ser inmunes a las radiaciones externas. Pueden ser por ejemplo fuentes externas de ruido la luz de los fluorescentes y la luz solar. Una fuente de ruido externo de origen no-óptico es la generado por partículas de alta energía como los **rayos cósmicos** que llegan al detector del equipo de medida. Los rayos cósmicos liberan un gran número de electrones que son indistinguibles de los fotoelectrones. Los electrones generados por los rayos cósmicos se concentran en uno o máximo dos de los elementos del detector. El resultado es un pico muy estrecho y de gran intensidad en el espectro de dispersión Raman. Estos picos ocurren infrecuentemente, en tiempo aleatorio y posiciones también aleatorias del espectro Raman. Estas partículas de alta densidad [36] de energía son las que componen la radiación cósmica que llega a la órbita terrestre y que está formada en un 98% por nucleones (cada uno de los corpúsculos que intervienen en la constitución de un núcleo atómico). Hasta el momento no se tienen pruebas muy concluyentes de dónde y cómo se produce la conversión de la materia en radiación cósmica ni de los mecanismos que aceleran los núcleos de los rayos cósmicos y les proporcionan energía. Se cree que los núcleos se propagan desde los campos interestelares hacia los campos interplanetarios de origen solar, colisionando con las partículas que los constituyen y que algunas de estas colisiones contribuyen a la aceleración de estas partículas. Así, después de múltiples colisiones, algunas partículas muy aceleradas y con muy alta densidad de energía atraviesan la atmósfera terrestre. Estas partículas, calificadas como *altamente penetrantes* (se comprobó que atravesaban una placa de platino), provenientes de los rayos cósmicos, son principalmente muones, producto de las múltiples colisiones de los nucleones con otras partículas presentes en el espacio. Es usual la presencia de ruido cósmico en detección de luz y en particular cuando se utilizan detectores como las matrices CCD (Dispositivos de carga acoplada). El principio de funcionamiento de un CCD consiste en la absorción de fotones en el silicio con la consiguiente liberación de electrones; los electrones no recombinados son colectados y se genera una corriente resultante de este proceso; los fotones incidentes en el CCD, con sus respectivas energías, serán absorbidos con mayor o menor probabilidad en función del valor del coeficiente de absorción a su longitud de onda. Así pues, los muones, con energías comprendidas entre 10-1000 MeV, depositan una pequeña parte de su energía en el sustrato de silicio durante el impacto, creando electrones mediante

excitación e ionización de los átomos cuando atraviesan la materia. Es difícil confundir un pico cósmico con una banda Raman por la disparidad en sus características, a no ser que el azar haga caer varios rayos cósmicos en píxeles adyacentes del detector, lo cual es poco probable; en este caso, sería necesaria la eliminación de este ruido para poder aplicar otras técnicas de procesado sobre el espectro.

De todos estos posibles ruidos que nos podemos encontrar en un espectro, los más habituales son el ruido shot, el cósmico y la fluorescencia, como vemos en la figura 1.6. La aplicación de la espectroscopia Raman a la identificación de pigmentos, está basada en la localización de la posición de las bandas Raman para discernir entre un pigmento u otro; estos ruidos presentes en el espectro Raman dificultan la identificación de las bandas y por tanto será beneficioso reducirlos mediante técnicas de procesado de señal que no conlleven pérdida de información. Además, esta reducción permitirá aplicar otras técnicas de procesado sobre el espectro, como por ejemplo la detección automática de las bandas Raman, de forma más eficiente.

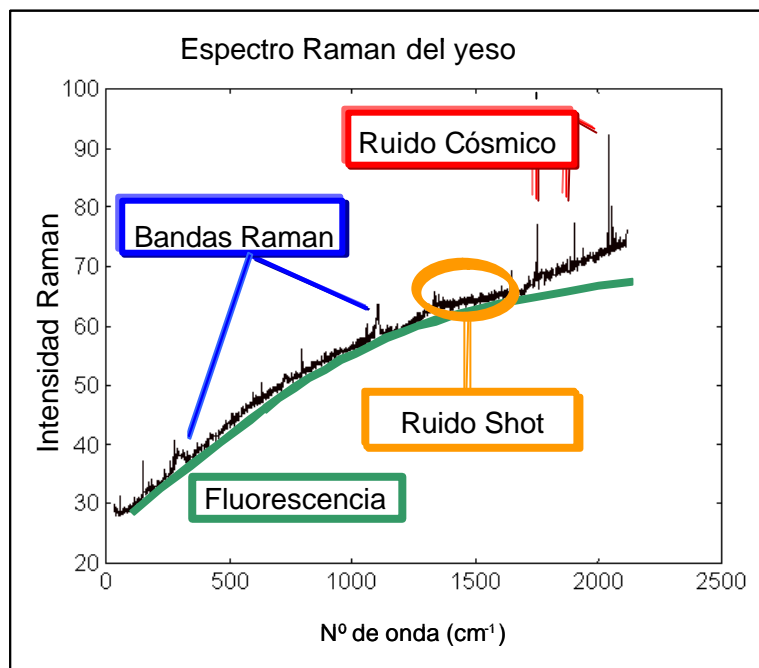


Figura 1.6. Ruidos más importantes en espectroscopia Raman.

1.4 INSTRUMENTACIÓN EN UN LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN: EL LABORATORIO RAMAN DE LA UPC

El efecto Raman, como ya hemos dicho anteriormente, fue descubierto en 1928 por C.V. Raman. La fuente de radiación usada por Raman fue la línea azul índigo ($\lambda = 435.8 \text{ nm}$) de una lámpara de mercurio y la luz dispersada fue analizada en un espectrógrafo. La divulgación del descubrimiento despertó en numerosos científicos el interés sobre este fenómeno. Sin embargo esta nueva técnica presentaba muchas limitaciones debido a que la débil intensidad del efecto Raman era difícil de observar y los detectores existentes por entonces eran poco sensibles.

Entre los años 40 y 50 se desarrollaron espectrómetros infrarrojos muy eficientes, lo que provocó un desarrollo importante de la espectroscopia infrarroja, y un descenso en el interés por la espectroscopia Raman. El descubrimiento del láser en 1960, significó el resurgimiento de la espectroscopia Raman, aunque fue necesario esperar al desarrollo de sistemas de detección más eficientes para poder observar satisfactoriamente el efecto Raman. Estos detectores y sistemas de amplificación permiten hoy en día obtener el espectro Raman de casi cualquier tipo de muestra.

Ya en los últimos años, la inclusión de la fibra óptica como colector de luz ofrece múltiples ventajas al análisis mediante espectroscopia Raman: aísla la luz de campos electromagnéticos externos con lo que se produce un aumento de la calidad espectral, permite una mayor flexibilidad en el entorno de trabajo al poder prescindir de toda la óptica anteriormente utilizada para el guiado de la luz, esto se traduce en un abaratamiento de los costes, y lo más importante en la aplicación al análisis de obras de arte, permite independizar el entorno de laboratorio del lugar donde se encuentra la obra a analizar, lo cual es básico ya que las obras de arte no siempre pueden ser trasladadas para realizar un análisis.

Los espectros utilizados en este trabajo han sido medidos en el Laboratorio de espectroscopia Raman del Grupo de Comunicaciones Ópticas de la U.P.C. que incorpora estos nuevos avances, lo que le hace ser uno de los equipos más innovadores en este campo de investigación. Hasta hace unos meses, y en el periodo en el que se realizaron las medidas que se muestran en este trabajo, el laboratorio contaba con un equipo Raman cuyo diagrama de bloques es el mostrado en la figura 1.7 [37].

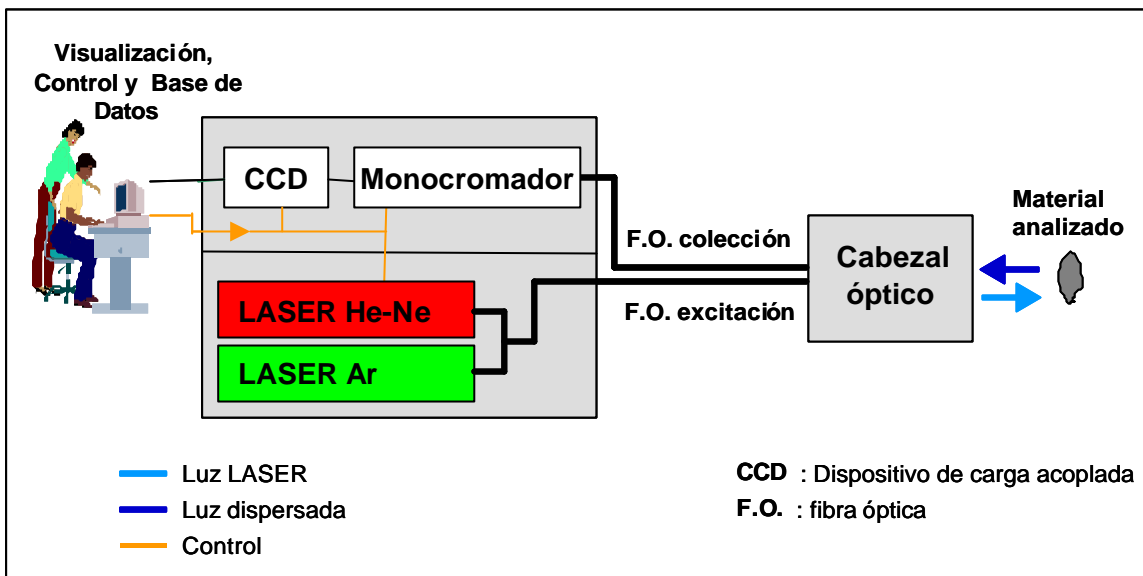


Figura 1.7. Esquema del laboratorio Raman de la U.P.C. antes de la incorporación del láser IR.

El equipo utilizado consta de dos fuentes de luz monocromática intercambiables (láser de He-Ne y láser de Ar) conectadas a una fibra óptica de excitación que guía la luz hasta el cabezal óptico, y éste la focaliza sobre la muestra. La luz dispersada por la muestra se recoge a través del mismo cabezal óptico y mediante la fibra óptica de colección es guiada hasta el monocromador que la separa espacial y espectralmente. El CCD transforma los fotones de la luz dispersada en señal eléctrica digital y el espectro es remitido al ordenador. El control de todos los elementos se realiza desde el PC. Tanto el CCD, como el monocromador, las unidades de potencia de estos elementos, la refrigeración y toda la electrónica necesaria, están integrados en un rack transportable (figura 1.8); esta característica junto con la incorporación de la fibra óptica para el guiado de la luz, dotan al equipo de facilidad de manejo, movilidad y gran inmunidad a golpes y campos externos, permitiendo así el análisis "in-situ" de obras de arte.

Vamos a ver a continuación, un poco más detalladamente los principales elementos que componen este equipo.

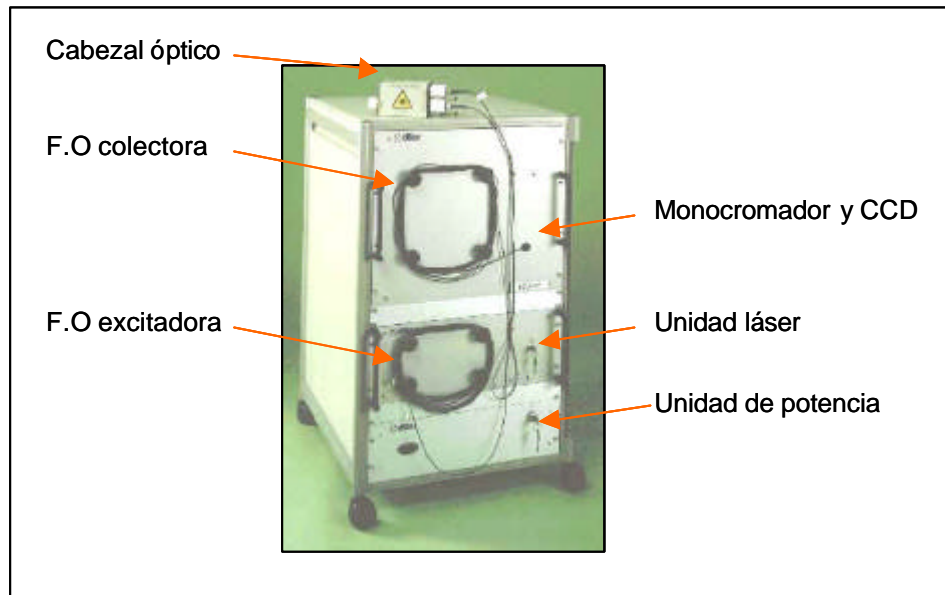


Figura 1.8. Rack transportable en el que se integran diversos elementos del equipo.

- **Láseres de Helio - Neón y de Argón**

El láser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) es un oscilador óptico que emite un haz de fotones con idénticas propiedades vectoriales y escalares: alta potencia, monocromaticidad, coherencia y unidireccionalidad. El fenómeno físico está basado en la propiedad que tienen algunos materiales que cuando son excitadas por una fuente de energía, en general corriente eléctrica, liberan parte de esta energía adquirida en forma de fotones; es lo que se conoce como emisión espontánea. A su vez, los fotones liberados pueden repetir el proceso al interactuar con otros electrones del mismo material que generan más fotones idénticos; es lo que se conoce como emisión estimulada. La intensidad de la energía resultante se puede amplificar al reflejarse los fotones repetidamente en dos espejos paralelos colocados en el dispositivo. El efecto final es un haz de fotones, con las mismas características (fase, frecuencia y dirección), equivalente a una cantidad de energía superior a la utilizada para estimular la emisión inicial [38].

El laboratorio cuenta con dos láseres de onda continua: el de Helio-Neón y el de Argón. El láser de He-Ne fue uno de los primeros láseres desarrollados y sigue siendo uno de los más utilizados. Opera en una mezcla de baja presión de gases de Helio (85%) y de Neón (15%) y la longitud de onda más común es 632.8 nm correspondiente a la luz roja visible en el espectro electromagnético (figura 1.9).

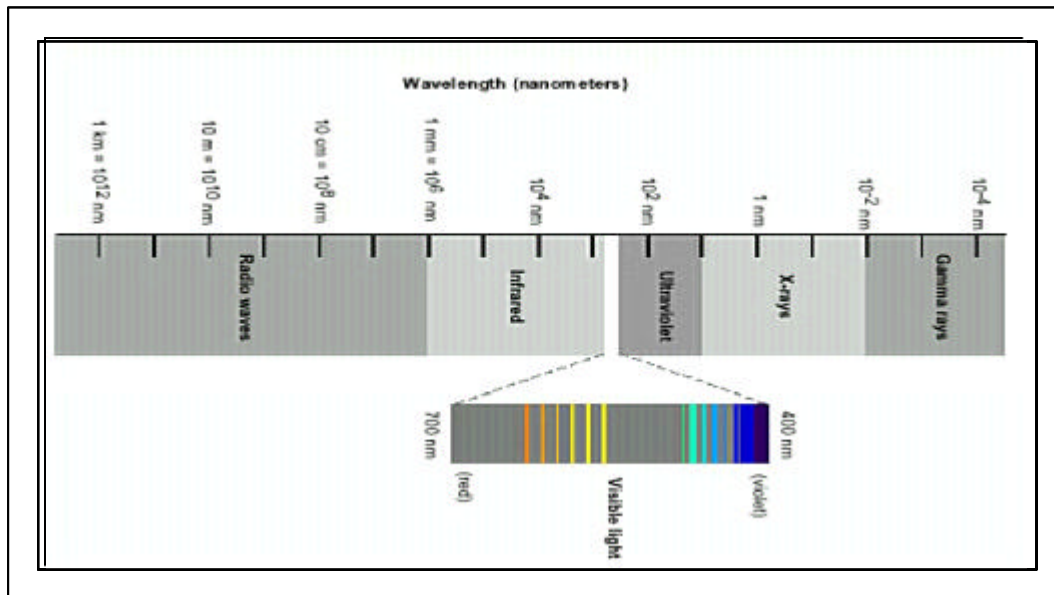


Figura 1.9. Espectro electromagnético.

Estos láseres producen potencias comprendidas entre 0.5 y 50 mW en el rojo y muy bajas en las otras transiciones. Trabajan en régimen de onda continua, es decir, se produce una continua generación de fotones, y tienen un nivel de ruido de salida muy bajo y estable [39]. El ensamblaje completo del láser tiene típicamente una longitud de 0.15 - 0.5 m, con dimensiones laterales del orden de varias decenas de mm. Son láseres con tiempos de vida operativa extremadamente largos, habitualmente superiores a 50.000 horas (figura 1.10).



Figura 1.10. Láser de He-Ne.

El otro láser es el de Argón. Su longitud de onda de emisión es de 514.5 nm correspondiente a la luz verde visible en el espectro electromagnético. También trabaja en régimen de onda continua y la potencia de salida puede llegar hasta los 80 mW. Su tiempo

de vida operativa, al igual que en el caso del láser de He-Ne, es muy largo, del orden de 45.000 horas.

- **Fibra óptica de excitación y colección**

Las fibras ópticas constan de un núcleo cilíndrico de material transparente de elevado índice de refracción envuelto por un revestimiento o envoltura de índice de refracción menor. Gracias a esta diferencia de índices, la luz queda atrapada en el núcleo de la fibra y es guiada mediante reflexiones internas en la interfase núcleo-revestimiento. La reflexión total ocurre cuando el ángulo incidente en la interfase es mayor que el ángulo crítico θ_c de la misma definido como:

$$\text{sen} \theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$

Donde n_2 es el índice de refracción del revestimiento y n_1 el índice de refracción del núcleo. Sólo la luz que entra en un cono de aceptación de semi-ángulo a_c (ángulo de aceptación de la fibra) puede ser totalmente reflejada en la interfase entre el núcleo y la envoltura y ser así captada por la fibra. Se define este ángulo como:

$$\text{sen} a_c = \frac{\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{n_0}$$

Con n_0 el índice de refracción del medio, normalmente el aire ($n_0=1$). Este ángulo a_c está estrechamente relacionado con la apertura numérica N.A., que es el concepto de la fibra con el que se trabaja habitualmente, y se define como:

$$N.A. = n_0 \text{sen} a_c \stackrel{\text{si } n_0=1}{=} \text{sen} a_c$$

La incorporación de fibra óptica a los equipos tradicionales de análisis Raman mejora considerablemente sus prestaciones debido a la alta eficiencia de colección de la fibra por su elevada apertura numérica, su facilidad de manejo y la posibilidad de realizar análisis remotos. Las fibras ópticas de excitación y colección disponibles en el laboratorio son

tramos iguales de 10 metros, con un diámetro de 100 μm , multimodo y una atenuación del 10% trabajando con láser rojo y del 17 % operando con láser verde.

- **Cabezal óptico**

El cabezal óptico tiene como misión focalizar en la muestra la luz de excitación y maximizar la recolección de la luz dispersada por la muestra. Gracias a la fibra este elemento puede independizarse del resto del equipo. Además de la llegada de la fibra de excitación y la salida de la fibra de colección, los elementos más importantes que forman parte del cabezal óptico son:

- un **filtro interferencial** que es el encargado de dejar pasar sólo la frecuencia del láser de excitación, eliminando tanto el espectro Raman producido por la propia fibra óptica de excitación como las líneas plasma provocadas por el láser [40]; es, por tanto, un filtro paso banda muy estrecho centrado a la longitud de onda del láser (figura 1.11). En el laboratorio se dispone de dos filtros interferenciales optimizados, en un caso para el láser de Helio-Neón y en el otro para el láser de Argón.

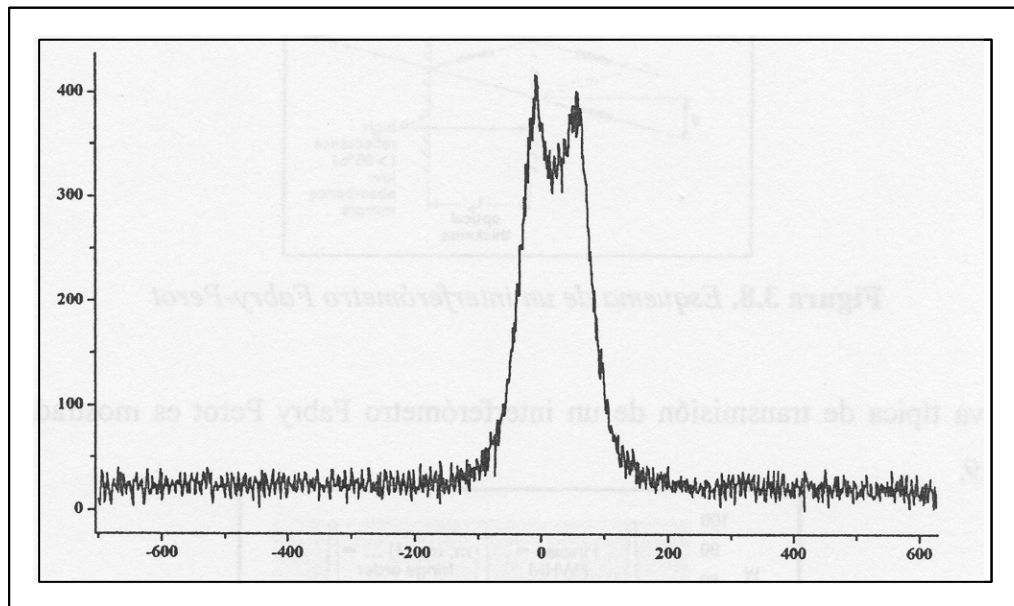


Figura 1.11. Respuesta frecuencial del filtro interferencial.

- un **espejo dicroico** que es el encargado de permitir un camino bidireccional de excitación/colección a la muestra; en este tipo de espejos la reflexión y la transmisión son independientes de la longitud de onda, están optimizados para un determinado ángulo de incidencia y presentan una gran reflexión a la longitud de onda del láser junto con una gran transmisión en el rango del espectro Raman (o viceversa);
- una **lente de focalización** que es la encargada de focalizar sobre la muestra la radiación de excitación y de recolectar la luz dispersada; se dispone de dos macrolentes y una microlente intercambiables; las macrolentes tienen mayor longitud focal, 80 cm y 40 cm, lo que supone mayor facilidad de enfoque debido a la mayor profundidad de campo; la microlente disponible tiene una longitud focal de 1 cm. La anchura del spot con la microlente es de 20 μm , lo que posibilita en este último caso aislar el análisis de un estrato concreto cuando se dispone de la micromuestra estratigráfica de una obra (figura 1.12) y además comporta una mayor densidad de potencia incidente sobre la muestra con el consiguiente incremento de la intensidad de la señal Raman.

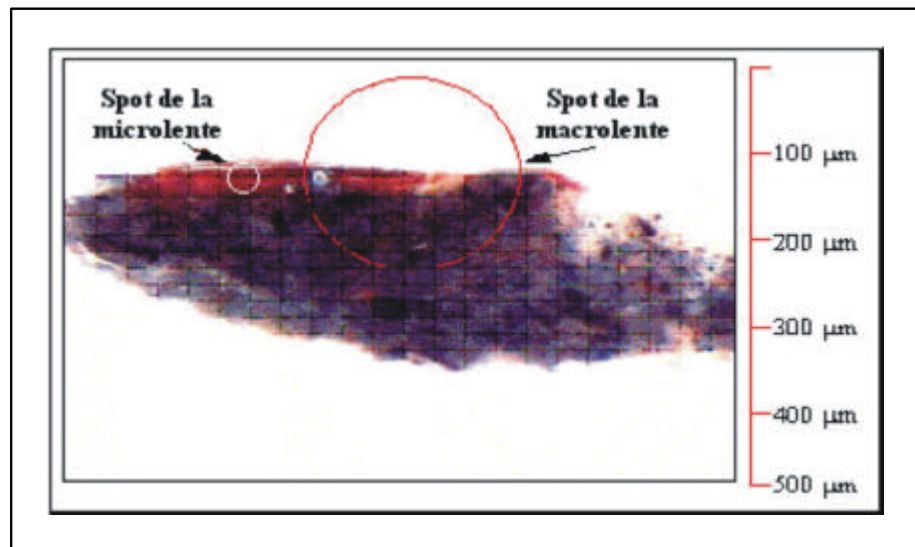


Figura 1.12 . Diámetro de los spots para la macrolente de 40 cm y la microlente

- un par de **filtros notch** que son los encargados de dejar pasar únicamente la señal Raman y eliminar la señal Rayleigh que podría enmascararla; son filtros banda eliminada o de rechazo de banda; se dispone de dos filtros notch para cada uno de los láseres de excitación ya que al colocar dos filtros en serie, se obtiene una reducción de la frecuencia de corte global con una mínima degradación en la banda de paso (figura 1.13).

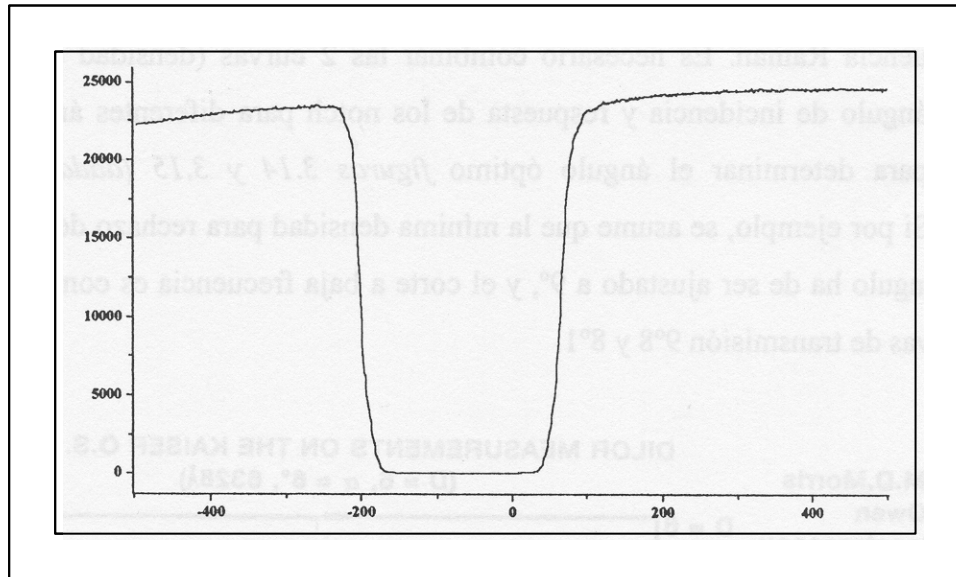


Figura 1.13. Respuesta frecuencial de los dos filtros notch colocados en serie

Además, una cámara de color miniatura ha sido añadida para poder visualizar la posición exacta en la que incide el láser sobre la muestra. Se dispone de dos posiciones seleccionables: en la primera un haz de luz blanca ilumina la posición de la muestra en la que se va a trabajar y en la segunda se deja pasar el haz láser que incide sobre esta zona de la muestra; esto resulta muy cómodo ya que permite visualizar el lugar exacto en el que se va a incidir con el haz láser. En la figura 1.14 se presenta una imagen y un esquema completo de este cabezal óptico.

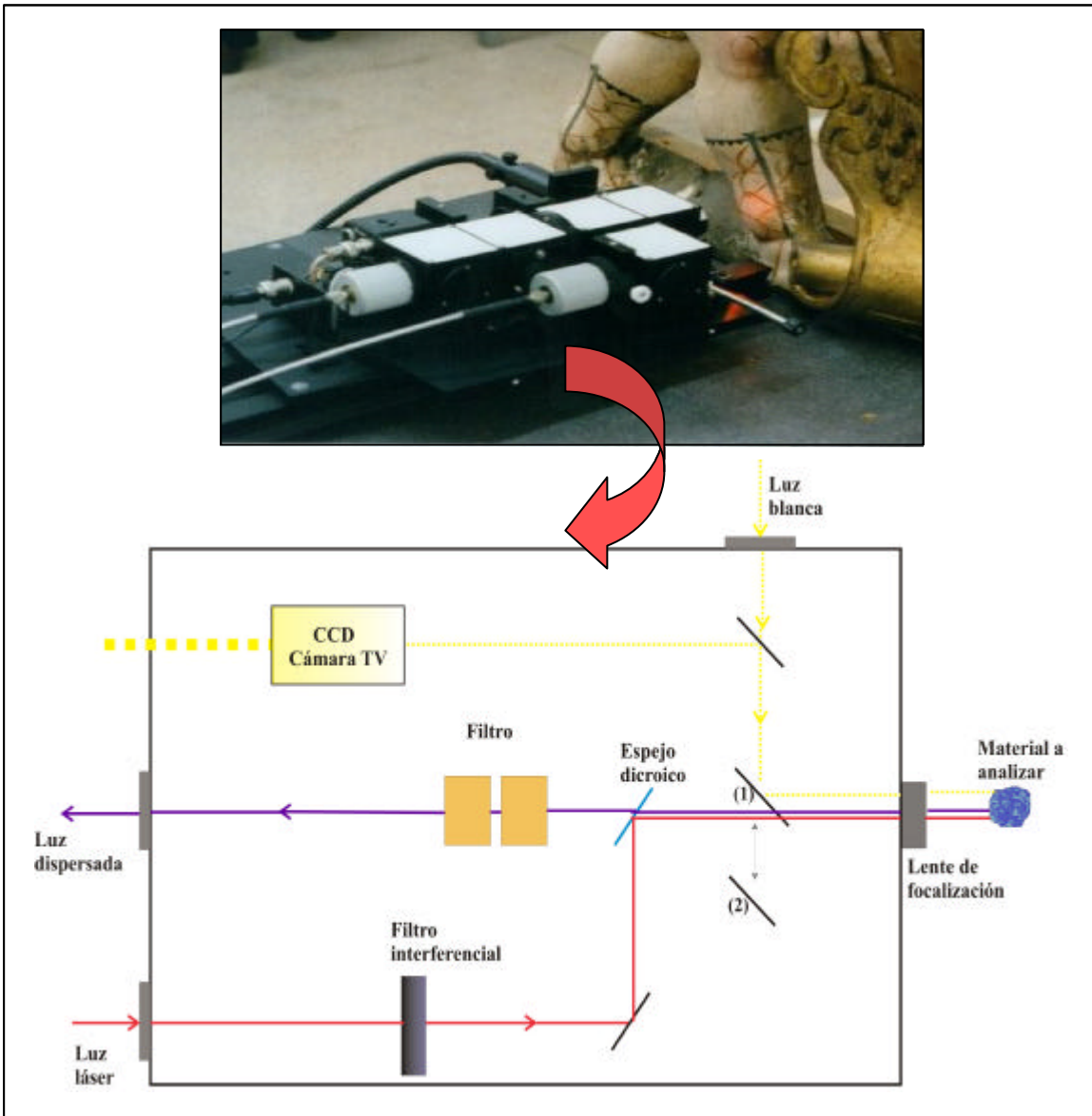


Figura 1.14 Imagen y esquema del cabezal óptico del equipo Raman de la UPC

- **Monocromador**

El monocromador es esencialmente un filtro paso-banda sintonizado mecánicamente, basado en una rejilla dispersiva. De forma simple se podría decir que el monocromador separa las frecuencias de manera similar a como lo haría un prisma, es decir, espacialmente. La luz, que pasa a través de una ranura, es colimada mediante un espejo cóncavo hacia una delgada ranura de difracción formada por un elevado número de

rendijas equidistantes, que dispersan los diferentes componentes de longitud de onda angularmente (a cada frecuencia le corresponde un ángulo de salida, figura 1.15). Un segundo espejo focaliza los componentes dispersados hacia la ranura de salida, que selecciona una banda estrecha de las longitudes de onda de detección (figura 1.16). El espectro completo se obtiene rotando la rejilla, produciéndose así un cambio continuo en la longitud de onda [41].

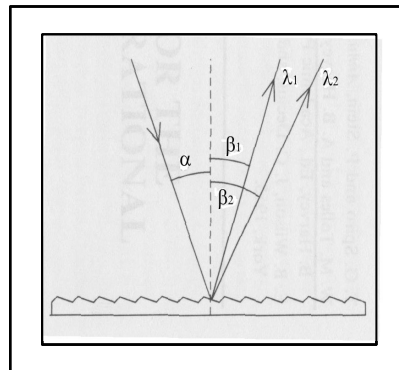


Figura 1.15. Funcionamiento del grating

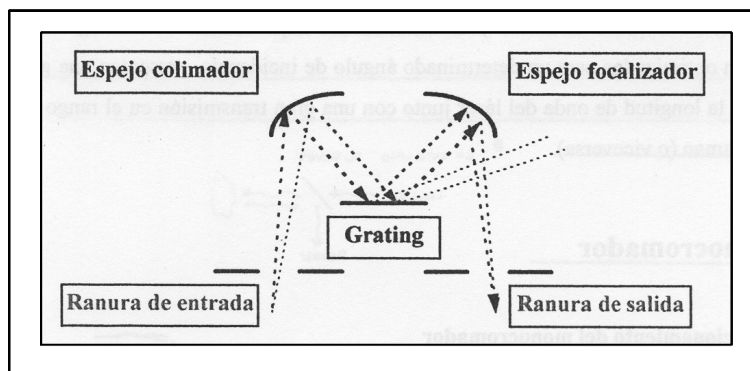


Figura 1.16. Esquema de un monocromador

En el laboratorio se dispone de dos gratings intercambiables: uno de 600 ranuras/mm y otro de 1800 ranuras/mm. La segunda opción proporciona mayor resolución aunque menor rango espectral de análisis por barrido. La resolución es la capacidad que tiene el monocromador para distinguir señales espectrales adyacentes y viene determinada por las características propias del monocromador. El rango espectral por barrido es el margen frecuencial, ya sea en nm o en cm^{-1} , que puede proporcionar el monocromador para una posición dada del grating.

- **CCD (Charge Coupled Device)**

El CCD detecta la señal difractada por el monocromador y captura el espectro dispersado completo. La señal adquirida por el CCD es digitalizada y transferida al ordenador. Un CCD es un array de condensadores MOS (metal-óxido-semiconductor) diseñados para convertir los fotones dispersados en una señal analógica que posteriormente es digitalizada. El CCD realiza las siguientes funciones: convierte fotones en carga eléctrica, guarda temporalmente esta carga, y finalmente la carga es leída y convertida en cuentas por segundo. Esta magnitud es amplificada, procesada y codificada digitalmente mediante la electrónica de la unidad de interfase del detector. Las componentes de ruido más importantes que se dan en un CCD son el ruido de lectura y la corriente de oscuridad. El ruido de lectura es el ruido generado durante la lectura y digitalización de la señal. Para reducir su efecto es mejor trabajar con tiempos largos de adquisición e intensidades de señal elevadas que promediar un elevado número de lecturas. La corriente de oscuridad es una señal generada térmicamente y se debe a fluctuaciones estadísticas de la carga en el silicio del dispositivo cuando la radiación óptica de entrada es nula. La generación de corriente de oscuridad se puede mitigar enfriando el dispositivo. En el laboratorio el detector es refrigerado mediante efecto termoeléctrico (enfriado por aire mediante efecto Peltier a -50°C) que permite capturar señales muy débiles con una corriente de oscuridad despreciable. Destacar también que este sistema de enfriamiento permite una fácil transportabilidad del equipo [42].

- **Sistema informático**

El sistema informático (figura 1.17) tiene como misión controlar la adquisición de la señal Raman dispersada y su posterior análisis (tratamiento gráfico, matemático, etc.). Desde el PC se realiza también el control de los parámetros del CCD, el monocromador y el alineamiento del láser.



Figura 1.17. Equipo informático.

El software utilizado es el Labspec, (figura 1.18) de la casa Dilor, el cual además del control del equipo permite cierto grado de manipulación de los espectros como la corrección de la línea de base, la comparación entre varios espectros, cálculos de áreas y de transformadas de Fourier, etc.

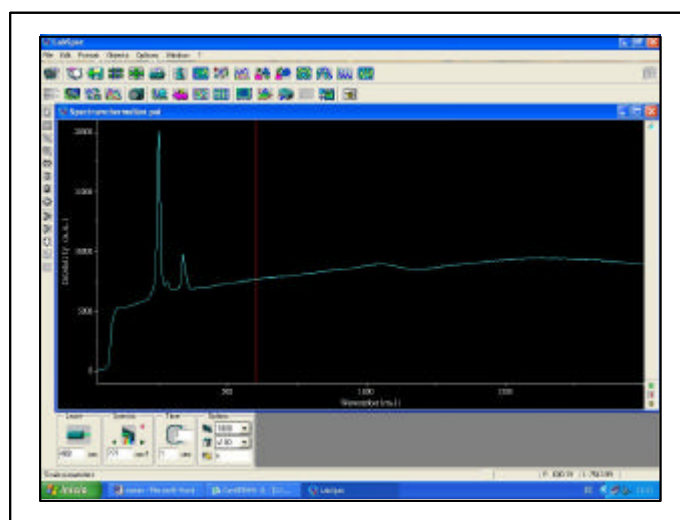


Figura 1.18. Imagen de la pantalla de trabajo del software Labspec.

- **Incorporación del láser infrarrojo**

En el último año se ha incorporado al equipo un láser semiconductor infrarrojo (figura 1.19) cuya longitud de onda de trabajo es 784.8 nm, lo que se conoce como infrarrojo cercano en el espectro electromagnético, con los filtros notch e interferencial necesarios para su correcto funcionamiento [43]. La potencia que proporciona esta fuente se puede variar mediante un control de la corriente de inyección al láser teniendo en cuenta que la fuente garantiza una potencia máxima de 100mW. La incorporación de este láser está motivada por uno de los principales problemas que se presentan en el análisis con espectroscopia Raman, la fluorescencia. Este fenómeno, que puede llegar a enmascarar por completo las bandas Raman, se excita menos en el IR que en el visible, y por tanto, el análisis de ciertos compuestos que presentan elevados niveles de fluorescencia en sus espectros medidos mediante láser rojo o verde (principalmente los pigmentos orgánicos) presentan una respuesta con un nivel de fluorescencia mucho menor si su espectro se mide con el nuevo láser infrarrojo.

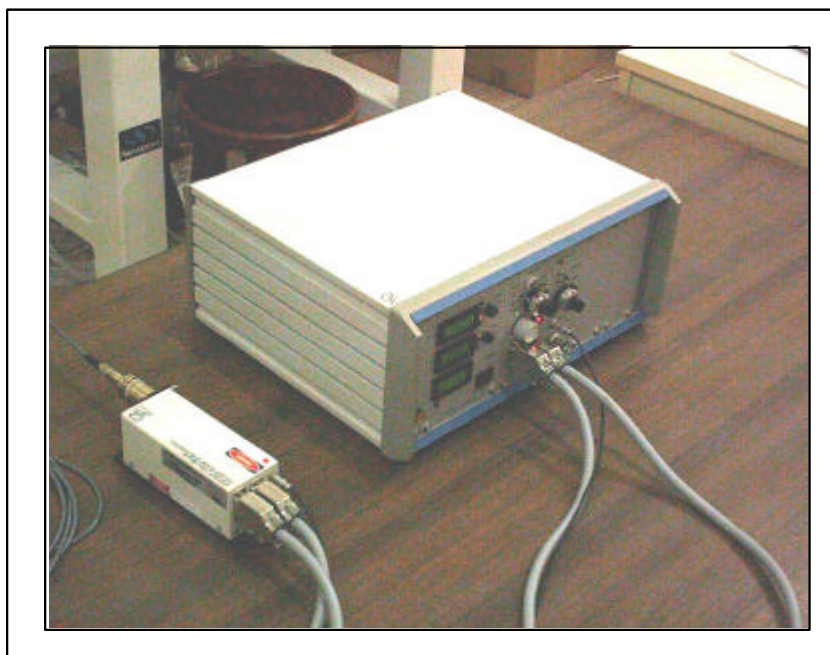


Figura 1.19. Nuevo láser infrarrojo.

- **Microscopio, monitor y video-impresora**

El microscopio estereoscópico permite un análisis con luz tangencial de la obra a analizar, así como la extracción de micromuestras y manipulación de las mismas, gracias al objetivo quirúrgico de gran distancia focal. Acompaña al microscopio un monitor que permite visualizar en pantalla la imagen enfocada y una video impresora que permite fotografiarla (figura 1.20).



Figura 1.19. Microscopio y equipo de videoimpresión