



Universidad de Valladolid

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

**Espectroscopía Raman resuelta en
tiempo y LIBS a distancia. Análisis de
muestras de interés para el instrumento
SuperCam de la NASA**

Autor: Andrés Alvarez Pérez

Tutores: José Antonio Manrique, Jesus Medina García

Índice general

Abstract	II
Resumen	III
1. Introducción a la espectroscopía Raman	1
1.1. Historia de la técnica Raman	1
1.2. Fundamentos de la técnica Raman	4
1.2.1. Vibraciones moleculares	4
1.2.2. Modelo teórico del efecto Raman	6
1.2.3. Reglas de selección: Transiciones observables	7
1.2.4. Espectro de emisión Raman: Fluorescencia y Raman resuelto en tiempo	10
1.3. Dispositivo experimental Raman	17
2. Introducción a la espectroscopía LIBS	21
2.1. Historia de la técnica LIBS	21
2.2. Fundamentos de la técnica LIBS	22
2.2.1. Ablación láser	23
2.2.2. Plasma	25
2.2.3. Absorción de la radiación por el plasma: Bremsstrahlung inverso	27
2.2.4. Espectro de emisión LIBS: Efectos de Matriz	27
2.2.5. LIBS a distancia (Stand-off LIBS)	29
2.2.6. LIBS resuelto en tiempo (TRELIBS)	30
2.3. Dispositivo experimental LIBS	32
2.3.1. Láseres: Nd:YAG y láseres pulsados	33
2.3.2. Espectrómetro Echelle	34
3. Combinación Raman-LIBS	38
3.1. Complementación analítica	38
3.2. Equipamiento común	41
4. Relevancia astrobiológica	45
4.1. Cualidades LIBS	47
4.2. Cualidades Raman	48

4.3. Cualidades de la combinación	50
5. Diseño del experimento	54
5.1. Motivaciones	55
5.2. Planteamiento	56
5.3. Elección de compuestos:	57
5.4. Equipo y parámetros técnicos	58
5.4.1. Equipo instrumental	58
5.4.2. Elección de longitud de onda	61
5.5. Fabricación de muestras y toma de espectros	62
5.5.1. Elaboración de las mezclas en pastillas	63
5.5.2. Proceso de adquisición de espectros	64
6. Evaluación de los espectros	67
6.1. Consideraciones previas	67
6.1.1. Higroscopicidad	68
6.1.2. Inhomogeneidad	69
6.2. Espectros Raman	69
6.2.1. Espectros Raman AB	69
6.2.2. Espectros Raman AC	73
6.2.3. Espectros Raman BC	75
6.3. Espectros LIBS	77
6.3.1. Espectros LIBS AB	78
6.3.2. Espectros LIBS BC	81
6.3.3. Espectros LIBS AC	83
7. Análisis de datos univariante	86
7.1. Análisis Univariante Simple	86
7.1.1. Mezcla AB	87
7.2. Análisis Univariante Complejo	91
7.2.1. Mezcla AB	92
7.2.2. Mezcla BC	99
7.2.3. Mezcla AC	105
8. Conclusiones	113
Bibliografía	115
Lista de figuras	120
Lista de tablas	125

Abstract

This project aims to demonstrate that the analytical combination of Raman and LIBS, applied to compounds of astrobiological interest for Mars and Europe, allows to make improved chemometric calculations. For this, two types of sulfates and one chloride have been selected, making binary mixtures of different concentrations between them in the form of tablets. They were although using different techniques: Raman with 785 nm and 532 nm excitation, and LIBS.

The use of two Raman devices was motivated by the different facets that can be obtained when using different laser excitations, and LIBS for being complementary analytically and instrumentally to Raman, which places both techniques in a privileged position for planetary exploration . All this contributed to carry out support science for the *Mars2020* mission, where its *SuperCam* instrument includes a 532 nm Raman and a LIBS. This work is also interesting in the framework of *ExoMars* mission, testing and studying the spectra produced by its 532nm Raman operation simulator used in our analysis.

The results obtained in this work show that, as it seemed logical, having three data sources improves the identification capacity of the samples under study. Selecting indicators conditioned by a previous study of the spectra, taking into account separately each technique and with the combination of the 3 indicators of each technique for each block of mixtures, it is appreciated how the level of rigor in the evaluation is increased. The work has also served to complement a current scientific publication that applies more complex analytical methods such as multivariate analysis.

Resumen

En este proyecto se pretende demostrar que la combinación analítica de Raman y LIBS, aplicada a unos compuestos de interés astrobiológico para Marte y Europa, permite hacer cálculos quimiométricos mejorados sobre la muestra analizada. Para ello se han seleccionado dos tipos de sulfatos y un cloruro, haciendo mezclas binarias de diferentes concentraciones entre ellos en forma de pastillas. Se sometieron a tres tipos de análisis distintos, Raman de 785 nm, Raman de 532nm y LIBS.

La utilización de dos dispositivos Raman estaba motivada por la evaluación de las distintas facetas que se pueden obtener al utilizar diferentes excitaciones láser, y la de LIBS por su carácter complementario analítico e instrumental al Raman, que sitúa a ambas técnicas en posiciones privilegiadas para la exploración espacial. Todo ello contribuyó a realizar ciencia de soporte para la misión *Mars2020*, donde su instrumento *SuperCam* incluye un Raman de 532 nm y un LIBS. También se contribuyó al desarrollo de la misión *ExoMars*, testando y estudiando los espectros producidos por su simulador de operación Raman de 532nm utilizado en nuestros análisis.

Los resultados obtenidos en el trabajo demuestran que, como parecía lógico, al tener tres fuentes de datos se mejora la capacidad de identificación de las muestras bajo estudio. Seleccionando unos indicadores condicionados por un previo estudio de los espectros, teniendo en cuenta por separado cada técnica y con la combinación de los 3 indicadores de cada técnica para cada bloque de mezclas se aprecia cómo se incrementa el nivel de rigurosidad en la evaluación. También el trabajo ha servido para complementar una publicación científica actual que aplica métodos analíticos más complejos como análisis multivariantes.

Capítulo 1

Introducción a la espectroscopía Raman

Desde su descubrimiento la espectroscopía Raman ha cautivado a la comunidad científica por la extraordinaria información que proporciona a cerca del material que analice. En ella, la muestra es iluminada con un haz láser que interactúa con las moléculas de la muestra y produce luz dispersada. La parte de esta luz, que tiene una frecuencia diferente a la luz incidente, es la usada para construir el espectro Raman.

Se trata de una técnica no invasiva que se realiza directamente sobre el material, sin apenas requerir preparación previa de la muestra, lo que le otorga una importancia especial de cara a sus posibles aplicaciones. Los espectros Raman pueden proporcionar multitud de información. Principalmente, cada molécula o especie química tiene su propio espectro Raman único, proporciona información estructural, cada pico del espectro está relacionado unívocamente con un modo de vibración, rotación o cualquier otro modo de baja frecuencia, independientemente de la longitud de onda del láser empleado; conceptualmente se asemeja a una huella dactilar de cada compuesto.

En este capítulo se presenta un resumen de los fundamentos de la técnica, así como una descripción de las partes más importantes del dispositivo que pretenden desembocar en un somero estudio de la aplicabilidad de este instrumento y sus aportaciones a nuestro propósito.

1.1. Historia de la técnica Raman

Existe una curiosa anécdota de cómo se motivó el descubrimiento de este fenómeno por parte del indio Chandrasekhara Venkata Raman. Durante el regreso en barco de su primer viaje a Londres, en septiembre de 1921, Raman quedó fascinado por el llamativo color azul del mar Mediterráneo. Durante los 15 días que duró el trayecto

estuvo dándole vueltas, tratando de comprender el porqué de este color puesto que la explicación que se había establecido como correcta en la época, proporcionada por Lord Rayleigh, no le terminaba de convencer. Hasta entonces, Rayleigh había demostrado que cualquier radiación electromagnética es dispersada elásticamente por partículas cuyo tamaño es mucho menor que la longitud de onda de los fotones dispersados (Dispersión Rayleigh).

Con esto Lord Rayleigh, que había explicado anteriormente el color azul del cielo como una consecuencia de la dispersión elástica de la luz visible por las moléculas de la atmósfera, hubo sugerido que la causa del color azul del mar era simplemente un reflejo del color del cielo.

Con un equipo óptico básico que trasportaba en su equipaje, Raman hizo algunos experimentos para tantear el posible origen y en cuanto desembarcó en Calcuta escribió una carta a la revista Nature rebatiendo la afirmación de Lord Rayleigh pero sin una base teórica que lo respaldara.[1]

Al año siguiente, en 1922, Arthur Compton encontró que los rayos-X eran capaces de perder energía en colisiones inelásticas con electrones y así cambiar a longitudes de onda mayores. Raman creyó que algo parecido al Efecto Compton podría demostrarse con luz visible dispersada inelásticamente por moléculas.

Poco tiempo después, en 1923, el físico teórico austriaco Adolf Smekal predijo la dispersión inelástica de la luz. Y aunque en la India C.V. Raman y su ayudante K.S. Krishnan habían estado investigando sobre este proceso desde su regreso, no fue hasta el 28 de febrero de 1928 cuando descubrieron experimentalmente que también era posible que los fotones incidentes de un haz de radiación interactúen con las moléculas de tal manera que ganen o pierdan energía. Así, Raman fue capaz de demostrar que el color azul del mar es el resultado de la dispersión de la luz por las moléculas de agua. Irónicamente, este era el mismo argumento utilizado por Rayleigh como acabamos de ver.[2]

Resultando también llamativo, que el efecto fue descubierto casi simultáneamente y de forma independiente por Grigory Landsberg y Leonid Mandelstam en la Unión Soviética, pero fue publicado posteriormente y no consiguieron el reconocimiento logrado por su colega.[3]

Este reconocimiento se materializó en 1930 al ser galardonado el físico indio con el Premio Nobel por su trabajo en la dispersión de la luz. Concretamente consiguió demostrar que no todos los fotones incidentes eran dispersados con la misma frecuencia, sino que existía una fracción mínima de ellos que perdían o ganaban energía en función de la interacción con las vibraciones intramoleculares, emitiendo radiación a frecuencias características de cada tipo de molécula.

Los años posteriores fueron poco fructíferos para el uso de este efecto como técnica espectroscópica no destructiva puesto que se toparon con grandes problemas aún en vías de mejora como la interferencia producida por la fluorescencia. La falta de buenos detectores y la precariedad de las fuentes de luz también contribuyeron



Figura 1.1: Fotografía retrato de C.V.Raman.

puesto que hasta entonces se utilizaban fotomultiplicadores con una precisión en la detección por debajo de la ideal. No obstante, en nuestro país el primer estudio sobre espectroscopía Raman data de 1933 y fue ejecutado por la investigadora Dorotea Barnes como miembro del Instituto Nacional de Física y Química de Madrid, pero durante la guerra civil se vio obligada al exilio y con ella se perdió una interesante área científica aún por desarrollar.

No fue hasta los años 60, después de una larga sequía científica en este ámbito, cuando se retomó el interés debido al desarrollo de los láseres y los fotomultiplicadores, que posteriormente se comenzaron a sustituir por CCDs. Como consecuencia, en 1986 se materializó el primer instrumento Raman que utilizaba la tecnología de la Transformada de Fourier.

Ya en los 90, se dieron grandes avances en láseres compactos cercanos al infrarrojo (NIR), detectores multicanal y fibras ópticas que permitieron mejorar la instrumentación Raman haciéndola más accesible.

A día de hoy, la técnica no ha dejado de evolucionar a pasos agigantados desde entonces con nuevos tipos de detectores, láseres mejorados y una gran base de datos de espectros de referencia a nivel global. Todo ello ha posicionado a esta técnica en un nivel de versatilidad altísimo, permitiéndola tener aplicaciones en multitud de campos muy diversos como la detección de explosivos y drogas, la biología, ciencias forenses, restauración de arte, arqueología, etc.

1.2. Fundamentos de la técnica Raman

1.2.1. Vibraciones moleculares

Es conveniente introducir algunos conceptos básicos de cómo se comportan las moléculas para facilitar la comprensión del origen y funcionamiento del efecto Raman. Para describir este efecto podemos recurrir a la física clásica y suponer la luz como una radiación electromagnética. Los movimientos intrínsecos a una molécula pueden exponerse fácilmente considerando una molécula diatómica como un muelle con dos masas diferentes en cada extremo. Cada coordenada cartesiana de cada átomo, expresada como una función del tiempo, es una onda seno o coseno cuando la molécula muestra un modo normal de vibración. Seguidamente encontraremos la frecuencia de vibración clásica para una molécula diatómica. Las masas de los dos átomos siguen el modelo de un oscilador armónico en su movimiento al estar unidas por un muelle de masa despreciable.

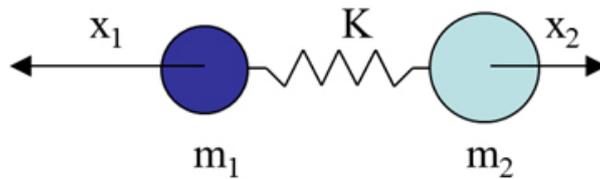


Figura 1.2: Esquema de una molécula diatómica descrita como dos masas sujetas a un muelle.

Donde m se refiere a la masa atómica, x representa el desplazamiento y K la fuerza de enlace. Cada masa recibe la influencia de la constante de fuerza K , bajo la cual la longitud del enlace en cierto momento sufre una distorsión ($x_1 + x_2$). A través de la Ley de Hook podemos cuantificar el desplazamiento relativo de los dos átomos como,

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K (x_1 + x_2) \quad (1.1)$$

Compactamos la expresión introduciendo el concepto de masa reducida, μ , y el desplazamiento total, q ,

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -K q \quad (1.2)$$

Resolviendo la ecuación diferencial obtenemos,

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (1.3)$$

con ν_m la vibración molecular tal que

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1.4)$$

Donde se puede observar que la frecuencia de vibración es independiente de la amplitud.

La vibración de tensión de un enlace aparece en el espectro a una frecuencia determinada, en función de la fuerza de enlace y la relación de masa de los átomos que lo forman, ver *Figura 1.3*. K aumenta al hacerlo el número de pares de electrones compartidos en el enlace, mientras que μ será mayor cuanto más grande sea la masa atómica de los elementos.

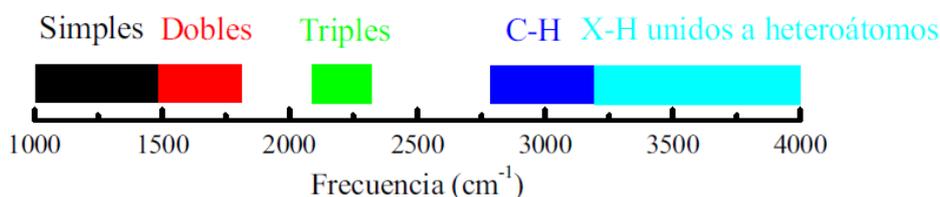


Figura 1.3: Rango de frecuencias a las cuales aparecen en los espectros el modo de tensión de los diferentes tipos de enlace químico. Su posición en el espectro depende del tipo de enlace y de la masa de los átomos. Entendiendo por heteroátomo a cualquier átomo que no sea hidrógeno (H) o carbono (C).

De la expresión del desplazamiento vemos como la molécula se mueve con un patrón coseno y una frecuencia proporcional a la fuerza del enlace e inversamente proporcional a la masa reducida, que equivale al tamaño de las vibraciones moleculares. Esto nos lleva a la conclusión de que cada molécula tendrá su propia señal vibracional que estará determinada por los átomos que la componen y las características de los enlaces individuales entre estos.

Extrapolando, una molécula de n átomos contiene $3n$ grados de libertad, 3 de traslación, 3 de rotación (2 si es lineal), $3n - 6$ de vibración ($3n - 5$ si es lineal). Si nos centramos en los modos de vibración, las moléculas diatómicas tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Pero en moléculas poliatómicas las vibraciones pueden ser más complejas. En el caso de una molécula formada por tres átomos, estos vibrarán de seis formas diferentes, por ejemplo, tensionándose de manera simétrica y asimétrica *Figura 1.4, a y b*, flexionándose simétrica y asiméricamente en el plano, ‘scissoring’ o tijereteo y ‘rocking’ o balanceo, respectivamente *Figura 1.4, c y d*, y flexionándose simétrica y asiméricamente fuera del plano, ‘wagging’ o aleteo y ‘twisting’ o torsión, respectivamente, *Figura 1.4, e y f*. No todas estas vibraciones emitirán radiación Raman al interactuar con un fotón, pero podemos determinar cuáles lo harán gracias las Reglas de Selección.

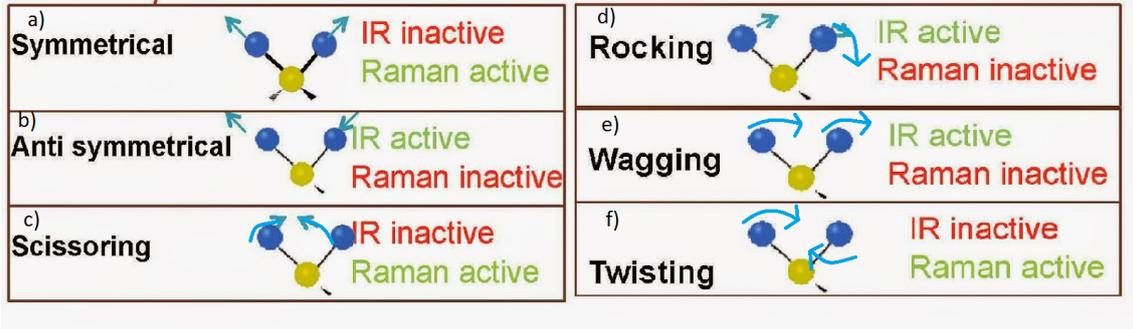


Figura 1.4: Modos de vibración de tensión (a, b), de flexión (c, d) y de flexión fuera del plano (e, f).

1.2.2. Modelo teórico del efecto Raman

La dispersión Raman se basa en una deformación molecular provocada por el campo eléctrico que posee la luz monocromática cuando incide esta sobre una muestra. El haz de luz típicamente utilizado para observar este fenómeno es un haz láser, pudiendo ser desglosado en un campo eléctrico oscilante, que es el que interactúa con la molécula del material dependiendo de su propiedad de polarizabilidad, y un campo magnético. Dicha propiedad cuantifica la habilidad de la nube electrónica que rodea la molécula para interactuar con el campo eléctrico. Bajo estos precedentes Placzek desarrolló una descripción clásica del efecto Raman vibratorio.[4] La deformación es debida a la inducción de un momento dipolar eléctrico sobre la región afectada y las frecuencias vibracionales se pueden medir porque la polarizabilidad de una molécula es una función del desplazamiento entre átomos. El momento dipolar inducido se representa como el producto de la polarizabilidad de la molécula y el campo eléctrico del haz incidente,

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1.5)$$

siendo E_0 la intensidad y ν_0 la frecuencia del campo. Para describir la polarizabilidad como una función lineal usamos la aproximación para pequeños desplazamientos y desarrollamos la serie,

$$\alpha = \alpha_0 + q \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0} + \dots, \quad (1.6)$$

Si sustituimos en la ecuación del momento dipolar y combinamos con la Eq3, obtenemos

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + q_0 \cos(2\pi\nu_m t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0} = \quad (1.7)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q_0 E_0 [\cos(2\pi\{\nu_0 - \nu_m\}t) + \cos(2\pi\{\nu_0 + \nu_m\}t)] \quad (1.8)$$

Donde podemos ver que los dos primeros términos, más relevantes, representan dos efectos resultantes de la interacción. El primer y más dominante término engloba la dispersión Rayleigh, referida cuando no hay cambio en la frecuencia de la luz incidente. El segundo efecto es la componente de la dispersión Raman, que podemos desarrollar como se muestra en el último término. Dentro de la componente de la dispersión Raman se observan con claridad sus dos subprocesos en las respectivas funciones coseno; aquel en que la frecuencia de la onda dispersada es menor a la frecuencia incidente al ceder energía a la red cristalina conocido como dispersión Raman de tipo Stokes, y aquel en el que la frecuencia resultante es mayor que la incidente, aumentando la energía de la onda dispersada, llamado dispersión Raman de tipo Anti-Stokes.

1.2.3. Reglas de selección: Transiciones observables

Las espectroscopías Raman e Infrarroja aportan datos complementarios de las vibraciones moleculares, pero en estas técnicas los mecanismos de interacción del fotón de luz con las moléculas son completamente diferentes.

A escala atómica, la polarizabilidad es isotropa y los átomos actúan como antenas radiando a la frecuencia incidente, lo que solo produce dispersión de tipo Rayleigh. Por otra parte, a escala molecular la polarizabilidad es anisótropa y depende de coordenadas rotacionales y vibracionales, dando la posibilidad de que se produzca dispersión Raman. Gracias a esa dependencia es cuando se proporciona la información estructural de la muestra que produce esta dispersión, relacionando unívocamente una posición del espectro con un modo de vibración, rotación o cualquier otro modo de baja frecuencia, independientemente de la longitud de onda del láser empleado. Entonces se introduce la Regla de Selección General Raman como la necesidad de que la polarizabilidad de la molécula sea anisótropa para que esta sea activa en el espectro Raman. En cambio, la espectroscopia IR exige, para que una vibración sea activa en el espectro IR, que el momento dipolar molecular varíe a causa de la vibración,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0 \quad (1.9)$$

Concretamente, para ver las Reglas de selección específicas en Raman debemos distinguir el Raman rotacional del vibracional. El Raman rotacional es propio de molecular lineales, donde el tensor polarizabilidad es anisótropo. Mientras la molécula

la rota, la polarizabilidad presentada al campo eléctrico cambia. El dipolo inducido esta modulado por la rotación y se originan transiciones rotacionales específicas que dan origen una de las Reglas de Selección Específicas que determinan cuáles y en qué cuantía se dan las transiciones atómicas:

$$\Delta J = 0(\text{Rayleigh}), \pm 2(+\text{Stokes}, -\text{AntiStokes}) \quad (1.10)$$

Así, incluso las moléculas no polares exhiben espectro rotacional Raman.

En el caso del Raman vibracional la vibración molecular solamente puede ser observada en el espectro Raman si hay una modulación de la polarizabilidad molecular por la vibración, es decir

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0 \quad (1.11)$$

Incluso las moléculas diatómicas homonucleares satisfacen la regla de Selección general y exhiben espectro Raman, donde la Regla de Selección Especifica resulta:

$$\Delta v = \pm 1(+\text{Stokes}, -\text{AntiStokes}) \quad (1.12)$$

con v el modo vibracional. En el momento que se tenga moléculas poliatómicas se debe chequear si cada modo normal de vibración cumple la Regla de Selección General. Para el caso concreto de las moléculas centro-simétricas un modo vibracional puede ser o activo Raman o activo IR pero no puede ser ambos. Esto se conoce como Principio de mutua exclusión.

Transiciones observables

En esta técnica analítica, las moléculas son irradiadas con luz procedente de las regiones UV, visible o infrarroja cercana del espectro con fotones de energía $h\nu_0$. Durante el impacto inelástico del fotón de luz con la molécula, la energía de vibración $h\nu_m$ de la molécula puede restarse o sumarse a la energía del fotón incidente, de acuerdo con la relación:

$$h\nu_R = h\nu_0 \mp h\nu_m \quad (1.13)$$

Ayudándonos del diagrama de Jablonski, *Figura 1.5*, que representa las transiciones energéticas de las dispersiones Raman y Rayleigh, podemos explicar cada resultado.

Para el primer caso, se tiene una molécula sin modos Raman activos que absorbe un fotón con una frecuencia particular. La molécula excitada vuelve al estado fundamental de vibración y emite luz con la misma frecuencia que la fuente, misma energía. Este tipo de interacción elástica es conocida como dispersión Rayleigh.

En segundo lugar, un fotón con una frecuencia fundamental es absorbido por una molécula con modos Raman activos, la cual, en el momento de la interacción, se

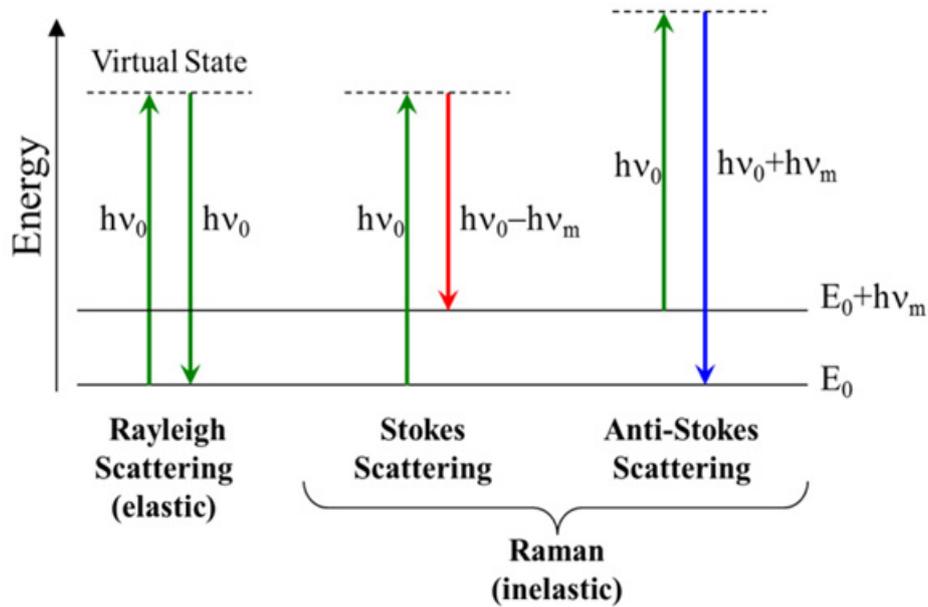


Figura 1.5: Diagrama de Jablonski, representa los distintos niveles energéticos posibles en el proceso de dispersión.

encuentra en el estado vibracional fundamental. Parte de la energía del fotón se transfiere a los modos Raman activos, esto implica que la molécula al abandonar el estado excitado acaba en un estado vibracional real y emite un fotón con menor energía que el incidente, menor frecuencia. Esto es llamado dispersión Raman de tipo Stokes.

Por último, el tercer tipo de potencial se da cuando la molécula se encuentra previamente en un estado excitado y, por ende, es excitada a un estado virtual aún mayor al ser absorbido el fotón por los modos Raman activos. Acto seguido, al relajarse, la molécula desciende al estado fundamental emitiendo un fotón con mayor energía que el incidente, mayor frecuencia. Este resultado se conoce como dispersión Raman de tipo Anti-Stokes.

Los valores absolutos de las diferencias de energías en cada tipo de proceso no dependen del propio proceso seguido (Stokes o Anti-Stokes) puesto que solo la energía de algunos niveles vibracionales tiene cierta relevancia. En consecuencia, el espectro Raman tiene aspecto simétrico respecto de la banda principal Rayleigh. Profundizando, vemos que las intensidades de las bandas de Raman dependen únicamente del número de moléculas que estén en determinados estados de vibración. El número de moléculas en dichos estados sigue una distribución de Boltzmann, siendo

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E_v}{kT}} \quad (1.14)$$

con N_0 el número de átomos en el estado inferior de vibración, N_1 el número en el estado superior, g_0 la degeneración del estado inferior de vibración (número de modos vibracionales de la misma energía), g_1 la degeneración del superior, ΔE_v la diferencia de energía entre estos dos estados vibracionales, k la constante de Boltzmann, y T la temperatura en kelvin.

Como, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann, las moléculas tienden a estar en su estado de menor energía posible a temperatura ambiente, la probabilidad de que un fotón sea dispersado como Anti-Stokes es mucho menor. Lo que implica que el espectro de Stokes sea más intenso que el Anti-Stokes, del orden de 100 veces superior, justificando que muchas medidas Raman se realizan considerando solamente el proceso Stokes.

1.2.4. Espectro de emisión Raman: Fluorescencia y Raman resuelto en tiempo

El espectro Raman se representa en intensidad frente longitud de onda. Los espectros Raman disponen de un rango de $10 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ para ser grabados.[5] Normalmente estos espectros se expresan en número de ondas que posee unidades de longitud recíproca, concretamente de centímetro recíproco cm^{-1} . La relación entre la longitud de onda y las distancias en el espectro Raman se establecen definiendo el desplazamiento Raman como una unidad de longitud absoluta sobre el eje de abscisas del espectro, que permite cuantificar posiciones independientemente de la longitud de onda utilizada.

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (1.15)$$

con $\Delta\omega$ el desplazamiento Raman expresado en número de ondas, λ_0 la longitud de onda de excitación y λ_1 la longitud de onda del espectro Raman.

Es importante conocer que el rango espectral de la emisión Raman de un compuesto depende de la longitud de excitación utilizada y de las limitaciones físicas de su detector CCD. Así, para un mismo valor del rango espectral en cm^{-1} , el tamaño del rango de emisión Raman aumentará proporcionalmente a la longitud de onda de la fuente de excitación. En la *Tabla 1.1* se muestra una relación de estos valores para cuatro longitudes de onda diferentes.

Si continuamos profundizando en la interpretación cuántica del efecto Raman, se puede apreciar que la potencia de la luz dispersada (P_S) es proporcional al producto de la intensidad de fotones incidentes (I_0) y la sección eficaz Raman (σ_R). A su vez, esta sección eficaz es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda del fotón incidente. Esto es importante por varias razones; la principal es que encasilla a la técnica Raman como una técnica espectroscópica débil, por cada

Longitud de onda de excitación (nm)	Ancho del espectro Raman (nm)	Resolución necesaria (nm)
240	25.5	0.06
532	143.8	0.28
785	359.3	0.62
1064	788.4	1.13

Tabla 1.1: Comparativa del rango de emisión Raman para cuatro longitudes de onda muy comunes en esta técnica. Para realizar el cálculo se ha establecido un rango de $10 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ para ser grabados y una resolución de 10 cm^{-1} .

10 millones de fotones que inciden en la muestra, solo uno de ellos será dispersado produciendo efecto Raman.

$$\sigma_R \propto \frac{1}{\lambda^4} \implies P_S \propto \frac{I_0}{\lambda^4} \quad (1.16)$$

Donde la dependencia de la intensidad Raman con la sección eficaz Raman es del tipo

$$I_R = I_0 \sigma_R D \delta z \quad (1.17)$$

siendo $D \delta z$ el número de moléculas. En la *Tabla 1.2* se expresa una estimación del valor de la sección eficaz Raman para cada una de las tres longitudes de onda más relevantes en esta técnica.

$\lambda(\text{nm})$	$\sigma_R(\lambda^{-4})$
532	1
785	0,21
1064	0,06

Tabla 1.2: Valor de la sección eficaz Raman para cada una de las tres longitudes de onda más típicas de la técnica.

También se puede reescribir la intensidad Raman como:

$$I_R = K \cdot N \cdot \left(\frac{\delta \alpha}{\delta q} \right)^2 \cdot \nu_0^4 \cdot (n + 1) \cdot I_0 \quad (1.18)$$

siendo n el factor de Bose-Einstein para la dispersión de tipo Stokes, K un factor dependiente del espectrómetro y las condiciones experimentales, N el número de moléculas involucradas en el proceso de interacción de la sustancia con el láser.[6]

Esta última ecuación vuelve a manifestar que solo los modos vibracionales de la molécula con variación en su polarizabilidad se detectarán, y que un parámetro fundamental en los espectros es la intensidad Raman, incrementándose con menores longitudes de onda. Esto significa que, para una misma muestra, la eficiencia cuando se excita con un láser de 532 nm será aproximadamente 5 veces mayor que si el láser fuera de 785 nm, y 16 veces mayor que si fuera de 1064 nm. Esto es importante cuando se considera la escala de tiempos del experimento, para obtener una señal de ruido controlada deberemos escanear durante periodos 16 veces mayores para el láser de 1064 que para el de 532 nm, motivo que contribuye a la actual selección de la longitud de onda de 532 nm por encima de las demás posibilidades para el instrumento *SuperCam*.

Por otro lado, el calor que adquiere la muestra también condiciona el resultado final. Este parámetro es provocado por la absorción laser, la cual tiene lugar más fácilmente con una mayor longitud de onda. Este calor puede provocar alteraciones en las condiciones del experimento (el espectro vibracional de una muestra a diferentes temperaturas es totalmente distinto). Se puede corregir bajando la potencia del láser, pero obligará a aumentar el tiempo de adquisición para tener una señal decente.

La calidad de un espectro aumenta de forma proporcional a su relación señal-ruido, SNR. Esto significa que la intensidad de la señal buscada debe ser más grande que la del ruido. Sin embargo, esto no es tan sencillo, las complicaciones aparecen cuando tratamos de amplificar la señal recibida, para hacerla más significativa ante la de ruido, puesto que en este proceso se amplifica la señal total donde se incluyen estas dos señales, provocando que la SNR se mantenga constante. Como consecuencia, nos vemos obligados a estudiar la naturaleza y los distintos tipos de ruido que pueden aparecer para prevenir esta contaminación y conseguir una SNR lo mayor posible.

Los distintos tipos de ruidos que aparecen en un espectro pueden clasificarse según su naturaleza determinista o aleatoria. Los aleatorios son diferentes en cada adquisición, pero aumentan en menor proporción que la señal objetivo según se incrementa el número de adquisiciones por lo que se pueden llegar a tratar y minimizar. Por otra parte, los deterministas se pueden aislar de la señal puesto que aparecen siempre en la misma medida. A continuación, trataremos a parte el ruido más relevante en estos espectros y las posibles maneras de mitigarlo.

Fluorescencia

La fuente de ruido más importante que afecta a la mayoría de los espectros Raman es el fenómeno de la fluorescencia. Se trata de un proceso particular de luminiscencia, entendiendo esta como la emisión de luz por parte de una sustancia debido a la proyección de fotones por estados electrónicos excitados. En particu-

lar, el fenómeno de la fluorescencia es la emisión de luz provocada por los estados excitados singletes, es decir, cuando el electrón del orbital excitado está apareado con el segundo electrón del orbital del estado base. Como el regreso del electrón del estado excitado al estado base es una transición permitida, debido a que el espín total del sistema es cero, esto ocurre rápidamente emitiendo a su vez otro fotón. La tasa de emisión de la fluorescencia está en torno a 10^8 s^{-1} , lo que conlleva una emisión de manera constante durante un tiempo de vida que va del orden de 10^{-9} s (nanosegundos) hasta los milisegundos dependiendo del material, tiempo que se invierte entre que el fotón excitado es emitido, luego absorbido y la posterior emisión fluorescente.[7]

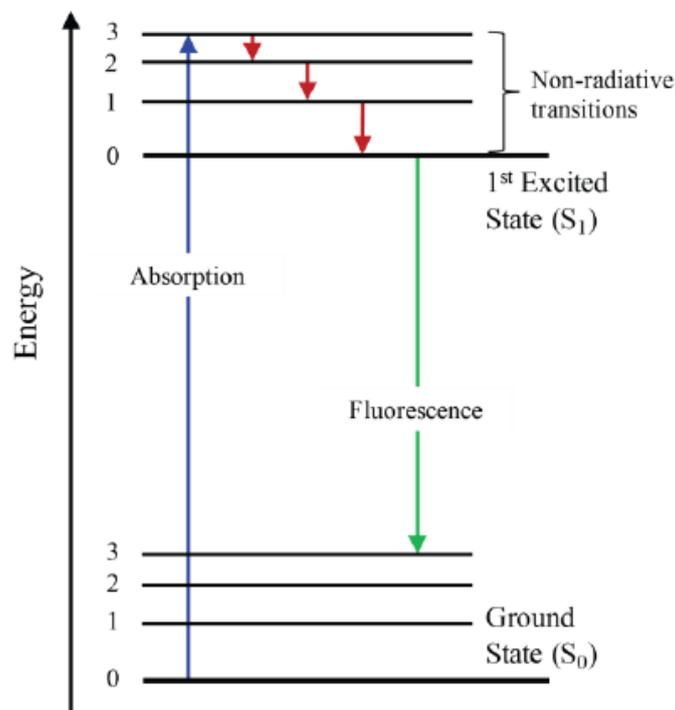


Figura 1.6: Esquema de niveles de energía en el proceso de fluorescencia. Debido a que la fluorescencia implica la excitación a un estado de energía real, S_1 (en contraposición a los estados virtuales que se alcanzan en el proceso Raman), el espectro de fluorescencia depende en gran medida de la longitud de onda de excitación del láser. Con el fin de minimizar la fluorescencia de fondo en las medidas Raman es oportuno utilizar fuentes láser con longitudes de onda mayores puesto que éstas no son capaces de suministrar energía suficiente para excitar hasta el estado S_1 .

El proceso de fluorescencia tiende a ser muy amplio y potente, lo que significa que la fluorescencia de una muestra puede superponerse a la señal Raman. Generalmente, las muestras más oscuras tendrán una contribución de fluorescencia mayor

al espectro, por lo que se debe seleccionar una fuente láser que la minimice en la medida de lo posible. En la *Tabla 1.3* se comparan las distintas intensidades de los cuatro tipos de radiación que pueden aparecer en este proyecto para hacerse una idea de la gran diferencia entre ellas.

<i>Tipo de radiación</i>	<i>Fenómeno asociado</i>	<i>Factor de intensidad</i>
Raman	Dispersión	1
Rayleigh	Dispersión	10^5
Fluorescencia	Emisión	10^6
IR	Absorción	10^8

Tabla 1.3: Comparativa de la intensidad de los cuatro tipos de radiación que pueden aparecer en un espectro Raman.

La región de emisión de fluorescencia va, aproximadamente, desde los 275 a los 975 nm. Esto quiere decir que si excitamos la muestra con alguna longitud de onda dentro de este rango estaríamos promoviendo este fenómeno.

Un proceso básico para reducir de forma no invasiva la fluorescencia es mediante el cambio de la longitud de onda de la fuente láser. Esta reducción se debe principalmente a dos razones; una de ellas es la propia naturaleza del material bajo análisis, cada material emite fluorescencia para un rango de longitud de onda de excitación determinado, emitiendo de forma insignificante si la fuente está fuera de éste. Curiosamente, según aumenta la longitud de onda, el número de materiales fluorescentes a esa longitud se reduce considerablemente, por tanto, si se trabaja en la región infrarroja, la probabilidad de encontrar un material que presente mucha fluorescencia en su espectro Raman es mucho menor.

Una segunda razón por la que se demuestra la reducción de la fluorescencia en los espectros al incrementar la longitud de onda obedece a la ya conocida relación de proporcionalidad inversa entre la potencia de la señal Raman y la longitud de onda de trabajo del láser. Por lo cual, a grandes longitudes de onda utilizadas, menor intensidad del espectro en general y, por consiguiente, menor intensidad de la señal de fluorescencia.

Para lidiar con esto, es oportuno mostrar un ejemplo general en el que se analiza una hipotética muestra con tres longitudes de onda diferentes, las tres longitudes más comunes en esta técnica, 532, 785 y 1064 nm. Paradójicamente, el caso del hipotético espectro con menor longitud de onda, 532 nm, contempla una inmensa cantidad de fluorescencia, permitiendo observar sólo una pequeña parte de la intensidad Raman. Cuando utilizamos una excitación de 785 nm, se obtiene menor cantidad de fluorescencia y se comienza a apreciar con mayor claridad la intensidad Raman en distintas bandas. Por último, al utilizar la de 1064 nm, a pesar de que estaríamos fuera del rango de promoción de la fluorescencia, la cantidad de ésta es perceptible aunque prácticamente ha desaparecido, pudiendo observar por completo

la señal Raman.

En la *Figura 1.7* se ilustra una perspectiva amplia de la relación entre la longitud de onda de emisión de los láseres típicos Raman y la región espectral de fluorescencia, junto con el rango espectral de su emisión Raman.

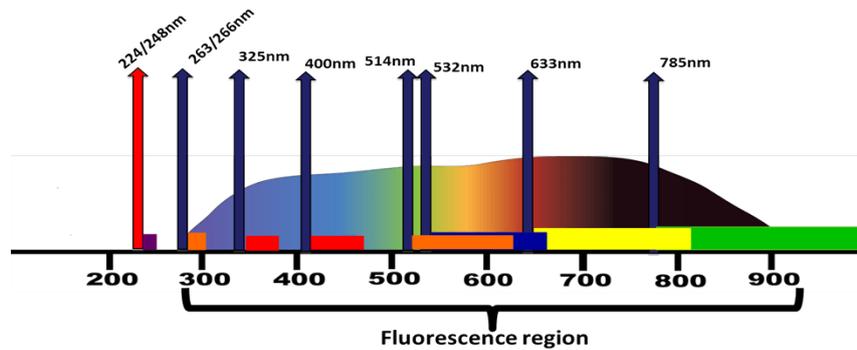


Figura 1.7: Relación entre longitudes de onda de excitación y la regiones espectrales de fluorescencia. Los rectángulos de colores en la base de las flechas verticales representan el ancho espectral de su emisión Raman para un valor del número de onda Raman del espectro total del orden de 3500cm^{-1} . El continuo de fondo representa la región de emisión de fluorescencia, así como su altura la intensidad de dicha emisión.

Cabría pensar en utilizar una longitud de onda menor que 275 nm, pero nos topamos con que los láseres en estas magnitudes son extremadamente energéticos y por tanto se podría dañar o quemar la muestra. Con el mismo razonamiento se tiende a pensar en las longitudes de onda por encima de la máxima longitud en la que aparece fluorescencia, pero es inviable también. A medida que la longitud de onda se desplaza a la región infrarroja del espectro, aumenta la absorción láser y el consecuente calentamiento de la muestra pasa a ser un parámetro a tener en cuenta, también la potencia Raman en estos casos sería insuficiente para producir una dispersión Raman observable.

Se concluye que siempre se debe buscar un equilibrio entre la longitud de onda de excitación, la potencia de dispersión Raman, la absorción láser de la muestra y la fluorescencia emitida, y este equilibrio dependerá siempre del tipo de muestra analizada, ver *Tabla 1.4*.

Raman Resuelto en Tiempo

En la actualidad, una de las alternativas mejor posicionada para mitigar el problema generado por la fluorescencia es la Espectroscopía Raman Resuelta en Tiempo que permite suprimir la mayor parte de este fenómeno en el espectro Raman.

Longitud de onda	Eficiencia Raman	Fluorescencia	Alteración muestra
240nm	Muy alto	Bajo	Muy alto
532nm	Alto	Alto	Bajo
785nm	Medio	Medio	Medio
1064nm	Bajo	Bajo	Alto

Tabla 1.4: Comparativa del grado de los tres conceptos más relevantes en la calidad de un espectro para cuatro longitudes de onda muy comunes en esta técnica.

Para implementar esta técnica son necesarias dos modificaciones respecto al equipo espectroscópico convencional. La primera de ellas es que la fuente de excitación compuesta por un láser de onda continua debe sustituirse por un láser pulsado; y la segunda concierne al cambio del sistema de detección continuo por un sistema de detección controlable en el tiempo.[8]

Como la dispersión Raman es un fenómeno casi instantáneo con un tiempo de vida del orden de los picosegundos, los fotones dispersados durante la señal Raman pueden existir solo durante el tiempo que dure el pulso láser. Por el contrario, la fluorescencia ocurre durante un tiempo que va desde nanosegundos hasta milisegundos. O sea, el tiempo de vida de la señal Raman es tres órdenes de magnitud más pequeño que el tiempo de vida de más corto que puede presentar la fluorescencia. Al tener estos dos fenómenos escalas de tiempo de vida diferentes, si se excita la muestra usando una fuente de luz controlada en el tiempo, aproximándola a un impulso láser, y se sincroniza con el tiempo de adquisición del evento de detección se conseguiría un espectro prácticamente libre de fluorescencia. Desafortunadamente, la intensidad de la señal de fluorescencia que se presente en el mismo tiempo que la señal Raman no podrá suprimirse, pero se estará eliminado el patrón de fluorescencia restante. En la *Figura 1.8* se muestra un esquema temporal de la técnica Raman Resuelta en Tiempo.

A pesar de que, en un primer momento, este proyecto se iba a fundamentar en un experimento Raman resuelto en tiempo como bien dicta el título oficial, las características de las muestras que se decidieron utilizar posteriormente hicieron que fuera innecesario. En las primeras pruebas experimentales se contrastó que su uso no conllevaría ninguna mejora en la calidad de los espectros debido a que ninguno de los componentes bajo estudio presentaba fluorescencia, al menos bajo condiciones terrestres. Por tanto el desarrollo posterior del proyecto experimental se realizó con equipos de espectroscopía normales y con pulsos láser continuos. No obstante, cabe mencionar que el instrumento Raman de *SuperCam* sí contará con este tipo de espectrómetro y un láser pulsado que alcanzará muestras a distancias de máximo 12 m.

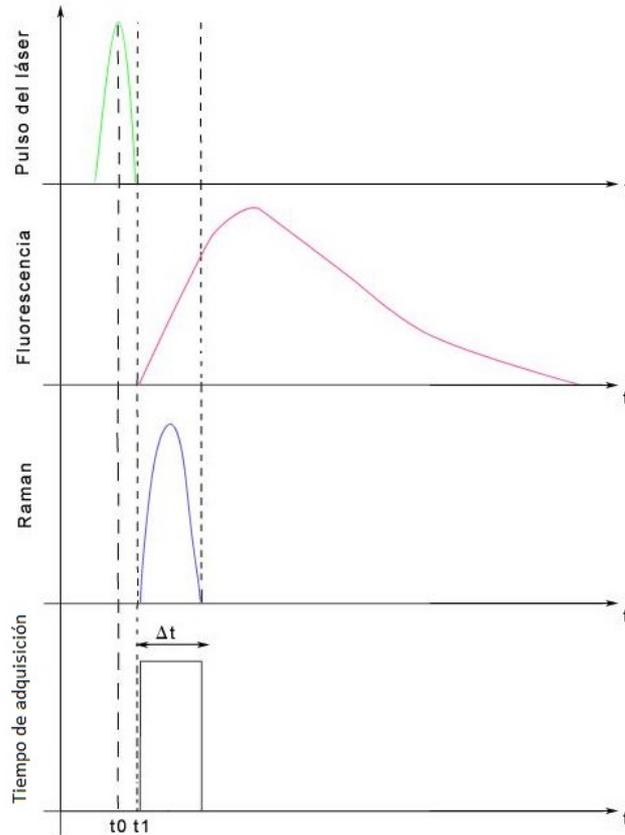


Figura 1.8: Esquema temporal de la técnica Raman Resuelta en Tiempo. Se muestra la evolución temporal de la intensidad de las tres radiaciones fundamentales en esta técnica, junto con el tiempo de adquisición óptimo para la captación de la información relevante.

1.3. Dispositivo experimental Raman

En las últimas décadas los equipos Raman han evolucionado a pasos agigantados, en particular desde el descubrimiento del láser en los años 60, y con la aparición de la fibra óptica y los CCDs en los 80.[9]

La descripción por bloques más típica incluye una fuente de luz láser, un cabezal óptico que incluya la óptica de focalización del haz y la de colección de la radiación, y un espectrómetro, pudiendo aparecer variaciones en función del tipo específico de análisis.

Fundamentalmente, el proceso comienza con un haz láser, transmitido por fibra óptica hasta el cabezal óptico, proveniente de una fuente láser de onda continua (aunque también es posible el uso de láseres pulsados). En el cabezal existe un filtro interferencial, para depurar frecuencias y focalizar sobre el objetivo, y un filtro 'notch' que elimina la frecuencia Rayleigh.

A continuación, la radiación dispersada es captada por el cabezal y se dirige a través de una fibra óptica al espectrómetro atravesando una rendija estrecha de entrada que corta este primer haz. Acto seguido llega al monocromador que se encarga de separar espacialmente todas las frecuencias distintas. En la mayoría de estos aparatos, la luz divergente se colima posteriormente mediante una lente cóncava y se redirige hacia una rejilla. La rejilla separa los componentes espectrales de la luz gradualmente en diferentes ángulos, después estos se reenfozan usando de nuevo otro espejo cóncavo proyectando la imagen en el detector.

Una vez la luz crea imagen en el detector los fotones son convertidos en electrones que son digitalizados y leídos a través de una entrada USB. A continuación, el programa interpola la señal basada en el número de píxeles del detector y en la dispersión lineal de la rendija de difracción para crear una calibración que permita representar los datos obtenidos en función del desplazamiento Raman en todo el rango espectral. Aquí el espectro puede ser comparado con otros espectros de referencia, y también puede ser manipulado y tratado a conveniencia del propósito experimental gracias a softwares específicos.[10]

Óptica de focalización y colección

Coloquialmente conocido como el cabezal óptico o rendija de entrada de la radiación, tiene una importancia soberana en todo el proceso si entendemos un espectrómetro como un sistema de imagen que mapea un gran número de imágenes monocromáticas de la rendija de entrada en el plano del detector. Este cabezal es fundamental en el rendimiento del aparato; su conjunto de lentes internas deben satisfacer la correcta focalización del haz láser así como la correcta recolección de la radiación dispersada, el tamaño de la rendija determina la cantidad de luz (flujo de fotones) que entra en el banco óptico repercutiendo directamente en la resolución del espectro, ver *Figura 1.9*.

Espectrómetro

Durante los últimos 20 años los espectrómetros de fibra óptica han evolucionado pasando a ser el tipo de espectrómetro preferido por los espectroscopistas. El funcionamiento básico de un espectrómetro es recolectar la luz, descomponerla en sus componentes espectrales, digitalizar la señal en función de la longitud de onda, y permitir que un ordenador pueda leer estos datos y reproducirlos en pantalla.

Compuesto por un monocromador, también denominado rejilla de difracción, que determina el rango de longitudes de onda y, de forma parcial, la resolución óptica que el aparato podrá alcanzar. Escogiendo la rejilla adecuada se optimizará el aparato influyendo en la resolución óptica y en la máxima eficiencia de un rango de longitudes de onda. Para completar el espectrómetro es imprescindible el detector. Cuando la luz incide sobre la CCD se rellenan los píxeles, esto representa una parte

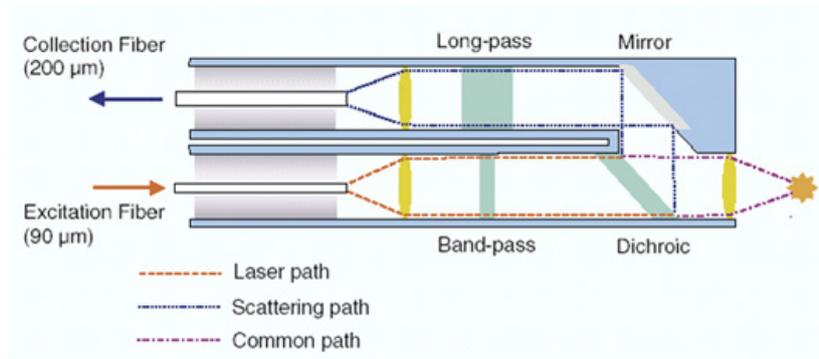


Figura 1.9: Diagrama óptico de un instrumento Raman. En él un filtro interferencial selecciona las frecuencias adecuadas y focaliza sobre el objetivo, y un filtro ‘notch’ elimina la frecuencia Rayleigh.

del espectro que la electrónica será capaz de traducir y representar en una pantalla. Este avance ha permitido a los espectrómetros ser construidos sin necesidad de partes móviles y por consiguiente ha reducido su tamaño y consumo de energía. En la *Figura 1.10* se muestra el esquema de un espectrómetro de transmisión como el utilizado para nuestro equipo de Raman de 532 nm, idéntico al que será usado en la misión *ExoMars*. Mientras que el equipo Raman de 785 nm contará con un espectrómetro de tipo Czerny-Turner, de funcionamiento similar.

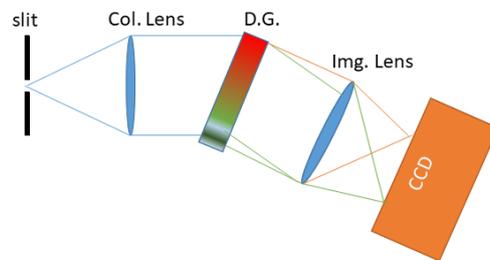


Figura 1.10: Esquema del funcionamiento del espectrómetro de transmisión donde se puede diferenciar una rendija de entrada, una lente colimadora, un filtro dichroico que elimina las frecuencias indeseadas, y una lente focalizadora sobre el detector.

Capítulo 2

Introducción a la espectroscopía LIBS

LIBS ('Laser induced break down spectroscopy') es una técnica de espectroscopia de emisión atómica que usa pulsos láser altamente energéticos para provocar la excitación de la muestra. La interacción que se produce entre el pulso láser y la muestra crea un plasma compuesto de materia ionizada. La luz emitida desde el plasma se trata de radiaciones características de composiciones químicas de cada tipo de material ya se encuentre en estado sólido, líquido o gaseoso.

Por todo ello, la técnica LIBS se ha convertido en un método analítico muy popular en las últimas décadas, donde también han contribuido otras características como la preparación prácticamente nula de la muestra, la capacidad de detección remota, y la rapidez del análisis in situ. Esta técnica tiene un amplio abanico de aplicaciones en diversos campos, y el número de éstas sigue en constante aumento.

En este capítulo se presenta un resumen de los fundamentos de la técnica, así como una descripción de las partes más importantes del dispositivo que pretenden desembocar en un somero estudio de la aplicabilidad de este instrumento y sus aportaciones a nuestro propósito.

2.1. Historia de la técnica LIBS

El láser es la parte fundamental y distintiva del instrumento LIBS. Por lo tanto, la historia de esta técnica pasa inicialmente por la teoría de la emisión estimulada de radiación propuesta por Einstein en 1917, la cual posibilitó la existencia del láser años después.[11] La primera idea de un láser operando en el rango del espectro visible se debe a Shawlow and Townes en 1958 pero tuvieron que esperar dos años hasta que se consiguió demostrar experimentalmente en 1960.[12] Particularmente, el primer indicio sobre la emisión espectral atómica inducida por un plasma láser fue un artículo presentado por Brench y Cross dos años más tarde.[13]

Esta técnica comenzaba a ganar fieles que apostaron por investigar sobre ella dando como resultado el primer análisis espectral directo realizado por LIBS en 1964 que se atribuye a Runge *et al.* [14], y el primer modelo de la ionización láser de un gas un año después por Zel'dovich y Raizer [15]. Fue en 1964 también cuando tuvo lugar la invención del láser Nd:YAG, que actualmente se posiciona como el instrumento de excitación más utilizado en esta técnica.

Durante la década de los 70 se publicaron aplicaciones LIBS al análisis de metales y estudios básicos relacionados con el proceso de interacción láser-materia, campo sobre el cual había un profundo desconocimiento que, en parte, se ha mantenido hasta día de hoy.

Años más tarde, a partir de 1990 con la llegada de láseres más estables con un haz de mayor calidad, y con la utilización de espectrómetros Echelle de mayor resolución y anchura del rango espectral de dispersión óptica, y los detectores de imagen de entrada sensitivos basados en CCDs, se dio un gran impulso a la mejora del LIBS. Tanto fue así, que en el año 1992 quedó demostrado el funcionamiento del análisis LIBS remoto, logrando resultados hasta los 100 metros.

El reconocimiento de esta técnica no se detuvo y, se sentó un precedente cuando en el año 2000 realizaron el primer diseño y, posteriormente, la consiguiente construcción del primer equipo LIBS para la exploración espacial a bordo del rover Curiosity de la NASA, que puso rumbo a Marte 11 años después.[16]

Con la entrada del nuevo milenio, LIBS fue atrayendo más y más atención. La clave recaía en la gran cantidad de aplicaciones del análisis cualitativo y cuantitativo en varias áreas, como el análisis de aleaciones metálicas para la industria metalúrgica y el análisis de piedras preciosas para la joyería, análisis de patrimonio cultural y obras de arte, inspección de muestras medio ambientales como rocas, suelos, sedimentos o agua; medida de elementos dañinos en vegetales o cereales, etc.[17] Resultado de esto surgió un rápido desarrollo de LIBS y las publicaciones científicas al respecto aumentaron de forma exponencial.

Hoy en día, la capacidad del LIBS para proporcionar un análisis multi-elemental de una muestra de manera inmediata sea sólida, líquida o gaseosa, en concentraciones del orden de las ppm con una mínima preparación de muestra ya está sobradamente demostrada.

2.2. Fundamentos de la técnica LIBS

El concepto principal del LIBS, que distingue esta técnica de las otras basadas en la emisión espectral inducida, es que utiliza un láser pulsado para desintegrar una cantidad diminuta de material hasta un estado plasmático. Algunas de las características del LIBS, como su efecto cuasi-no destructivo y su propiedad microanalítica, velocidad, aplicaciones a distancia para tipos de muestras conductoras o

no conductoras, que pueden ser líquidas, sólidas y gaseosas o incluso en forma de aerosoles, le otorgan una versatilidad por encima del resto.

Los fenómenos básicos que tienen que ser considerados para entender y controlar los experimentos LIBS para su evolución como un método analítico exitoso son: primero, aquel relacionado con la interacción láser-muestra; después, la interacción láser con el material ablacionado, y el acoplamiento con la energía del pulso remanente. Son de primordial importancia para alcanzar una condición reproducible y una excitación suficiente que provoque una emisión espectral y se detallarán en los próximos dos apartados.

2.2.1. Ablación láser

La ablación es el proceso de muestreo de la técnica analítica LIBS cuando se aplica a muestras sólidas o líquidas. Este proceso limita la cantidad de constituyente que es analizado y que será expulsado de la pieza inicial por el pulso láser e introducido en el plasma láser inducido, contribuyendo a su formación y expansión.

Para el caso de la ablación de sólidos cristalinos con láseres típicos de longitudes de onda entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano, pulsados o continuos, y con irradiancia menor a aproximadamente $10^{10} W/cm^2$, puede considerarse un proceso mayoritariamente térmico. Lo que ocurre es que la energía de los fotones del láser primero es absorbida por los electrones dentro del material resultando en transiciones electrónicas que provocan una redistribución electrónica fuera del equilibrio. La energía absorbida se convierte en energía térmica a través de la interacción electrón-fonón.

La temperatura superficial del sólido aumenta y tienen lugar transiciones de fase perfectamente definidas, de sólido a líquido, de líquido a vapor y de vapor a plasma. En los materiales sólidos, el tiempo de acoplamiento electrón-fonón τ_{ep} (tiempo de relajación) es del orden de picosegundos, este tiempo es menor que un pulso de un láser de nanosegundos y se explica con que la transferencia de energía del electrón excitado a la red es instantánea con un equilibrio térmico establecido en cada instante de tiempo en la muestra.[18]

Para los pulsos cortos la escala de tiempos se acerca o está por debajo del tiempo de relajación de los fonones. Esto significa que la energía del pulso láser se debe transferir al material antes de que este alcance el equilibrio térmico. El proceso de ablación está más relacionado con la ruptura foto-física del enlace que con la fusión térmica, ebullición y vaporización encontradas en una escala temporal de nanosegundos.

La diferencia entre el comienzo y el fin de los procesos de producción del plasma y de la ablación es muy ambigua, por eso se prefieren tratar como procesos simultáneos en los primeros estadios de tiempo.

Cuando la intensidad de la luz láser alcanza el valor del umbral de vaporización

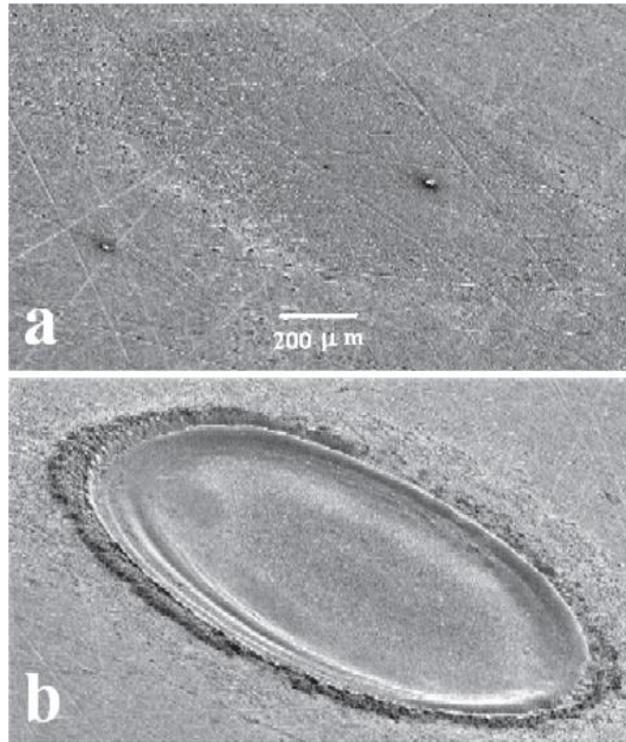


Figura 2.1: Fotografía de una muestra de aluminio mostrando el cráter producto de la ablación láser de (a) un solo pulso (b) mil pulsos consecutivos.

del material, o sea la energía mínima necesaria para comenzar la vaporización, esta causa una nube de vapor sobre el sustrato. Posteriormente, con intensidades de $10^7 - 10^8 \text{ W/cm}^2$, el número de especies en la nube de vapor aumenta y la interacción entre el vapor y el láser toma relevancia y provoca una ionización de las especies, a partir de este punto el vapor ionizado ya puede considerarse como plasma.

A causa de la enorme no linealidad de esta clase de interacción, ligeras modificaciones en los parámetros del láser pueden causar fuertes cambios en el resultado del proceso. No obstante, el tamaño de la zona ablacionada suele seguir una relación de proporcionalidad directa con el número de pulsos incidentes sobre la zona, e inversa con el tamaño del spot láser empleado. Así mismo, el tamaño del spot es directamente proporcional a la longitud de onda de la fuente de excitación, con lo que la ablación será mayor cuanto más energético sea el haz, lo que conlleva una mayor energía por pulso o una irradiancia mayor, pero también se verá afectado por el diámetro de la óptica de focalización. En la *Figura 2.1* se puede ver un ejemplo de esto.

2.2.2. Plasma

Han tenido lugar multitud de estudios para conseguir entender la evolución temporal y espacial del plasma inducido por láser (LIP) durante todos estos años. Pero conviene dejar claro, antes de proseguir en el estudio del plasma, que aún no existe un modelo definitivo que describa rigurosamente la formación y expansión de este, a causa de la alta complejidad de la interacción láser-materia y las ínfimas escalas de tiempo en que se producen. No obstante, esta es la principal razón que mantiene tan alto nivel de interés y compromiso por parte de la comunidad científica a nivel mundial.

Las características del plasma, entendiéndolo como la fuente espectroscópica, son función del comportamiento en el proceso de expansión dentro del medio circundante. Principalmente, las mediciones con LIBS tienen lugar en ambientes con un gas a presión atmosférica que usualmente se trata de aire, argón o helio.

La primera condición necesaria para que este proceso tenga lugar recalca en la densidad de energía mínima requerida que se denomina umbral de descomposición. Las características del láser, de la muestra, del sistema de enfoque óptico, y las condiciones del ambiente determinan el límite o umbral de descomposición. Generalmente se requiere una densidad de energía del láser mayor que 10^{10} W/cm^2 para producir una descomposición en aire usando un pulso láser 'Q switch' Nd:YAG de 10-15 ns de duración. El umbral de desintegración de sólidos y líquidos está normalmente muy por debajo del de los gases.

Para dar una comprensión más general, los procesos principales que intervienen en la creación y propagación del plasma inducido por láser con pulsos de nanosegundos se pueden fraccionar en etapas, ver *Figura 2.2*.

Todo esto comienza en el preciso instante en que el pulso láser alcanza la superficie de la muestra. Primeramente, la energía del pulso incidente es absorbida por el material induciendo cambios microscópicos y macroscópicos. En el momento en que la irradiancia del láser excede el umbral de descomposición tienen lugar transiciones de fase en la zona de impacto. Al concluir esta etapa resulta un vapor de alta presión en la superficie con una temperatura cercana a la temperatura de vaporización del material. Este vapor se compone de conglomerados, moléculas, átomos, iones y electrones. Entonces, comienza a expandirse dentro del ambiente gaseoso y se produce una onda de choque en continua propagación que emite un sonido característico. El plasma inicial (0 – 100 ns) está caracterizado por una alta densidad de electrones e iones ($10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) y temperaturas que pueden alcanzar los 20,000 K.[19]

Cuando se usan pulsos de nanosegundos, la duración del pulso es bastante mayor que el tiempo necesario para iniciar la vaporización del objetivo. Entonces el vapor interactúa sobremanera con el pulso incidente. A causa de la gran densidad, electrones libres y temperatura del vapor, este puede absorber mucha parte de la energía láser obteniendo una gran ionización de los compuestos.

Entonces se forma un plasma sobre la superficie de la muestra, manteniendo el cráter

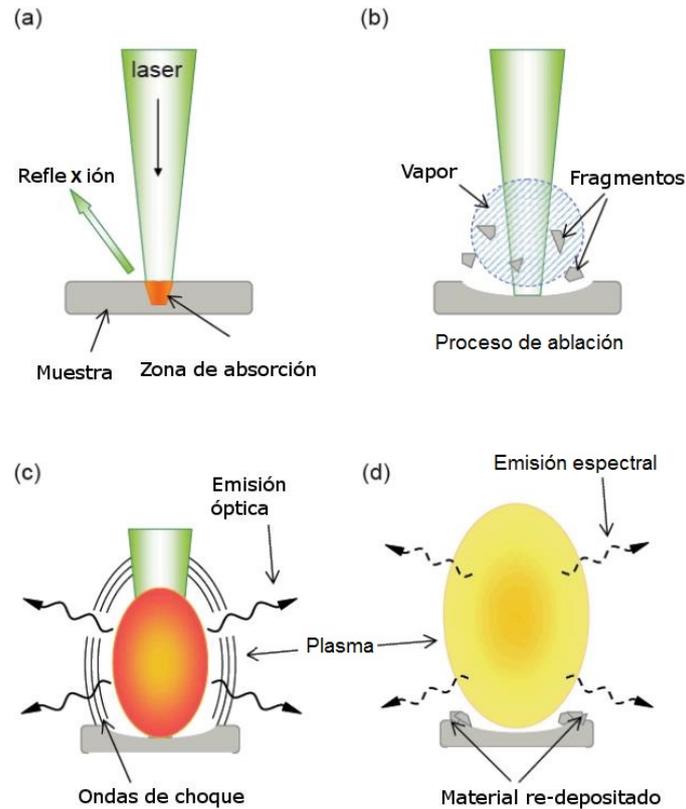


Figura 2.2: Representación gráfica del proceso evolutivo del plasma dividido en cuatro etapas: (a) el láser contacta con el objetivo y comienza la absorción por parte del material, (b) la irradiancia láser excede el umbral de descomposición y tiene lugar la ablación de la superficie de la muestra, (c) expansión del plasma, (d) el plasma continúa su expansión sin la incidencia del láser, los estados excitados decaen y se emite radiación característica de cada elemento implicado.

de la ablación bajo este y evitando que el extremo del pulso láser contacte directamente con el material, este último proceso se conoce como apantallamiento del plasma o ‘plasma shielding’. Con este proceso se consigue convertir directamente la energía del pulso láser en energía térmica en el gas comprimido o plasma. Este apantallamiento mejora su eficiencia en condiciones de presión atmosférica, debido a que ralentiza mucho la expansión y aumenta la frecuencia de colisión. El plasma continúa su expansión mediante potentes interacciones con el gas ambiente circundante.

Cuando acaba el pulso láser, el sistema que resulta sigue expandiéndose, provocando un incremento del volumen plasmático y con ello una reducción de la presión en este espacio. Como consecuencia se producen procesos de relajación que incluyen la emisión espectral del plasma, que es el fundamento de la técnica LIBS.

2.2.3. Absorción de la radiación por el plasma: Bremsstrahlung inverso

Los dos procesos principales en la ionización de especies atómicas y moleculares en la ruptura inducida por láser son la ionización multifotónica (MPI) y el Bremsstrahlung inverso (IB). Estos dependen en gran medida de la longitud de onda de la radiación láser, la intensidad del láser y la densidad del medio donde tiene lugar la ruptura.

Las rupturas dominadas por el proceso de IB son importantes a altas presiones y a longitudes de onda mayores de $1\mu\text{m}$. Sin embargo, la MPI es relevante a longitudes de onda por debajo de $1\mu\text{m}$ y a potencias láser por encima de 10^{10} W/cm^2 . También, adquiere importancia a bajas presiones, donde las frecuencias de colisiones entre especies son menores debido a la pequeña densidad de partículas del medio. En la MPI los átomos o moléculas sufren una absorción simultánea de un número suficiente de fotones para causar la ionización.[20]

Bremsstrahlung inverso

El proceso de IB se refiere a la absorción por un electrón libre ‘semilla’ en el momento en que su trayectoria se modifica por la presencia cercana de una partícula pesada como un ion, átomo o molécula en el volumen focal. La influencia del campo eléctrico creado por la partícula pesada provoca que el electrón se acelere y, siguiendo el principio de conservación del momento, absorba un fotón de energía $h\nu$. La absorción de fotones aumenta la energía del electrón a un estado mayor en el continuo. Una vez la energía de los electrones libres es mayor que el potencial de ionización de las especies neutras, estos pueden ionizar átomos o moléculas chocando con ellas. El aumento en la probabilidad de interacción electrón-fotón y en la población de electrones e iones en el volumen focal dan como resultado la multiplicación del número de electrones y origina una ionización en cascada.

Todo ello origina un aumento de la densidad del plasma de tal forma que el plasma se vuelve opaco. Esto se explica porque el láser no puede propagarse en un plasma que tenga una densidad mayor que la densidad crítica (en la cual la frecuencia del plasma coincide con la frecuencia del láser). En tal situación, la zona focal queda protegido temporalmente del pulso láser y tiene como resultado el mencionado ‘plasma shielding’.[21]

2.2.4. Espectro de emisión LIBS: Efectos de Matriz

La emisión óptica de un plasma inducido por láser ronda un tiempo de vida desde los 300 ns hasta los 40 μs . Durante el primer impacto del plasma la intensidad de emisión va creciendo hasta un máximo alrededor de los 100 ns. Esta intensidad de la etapa inicial queda dominada por una emisión continua.

Esta emisión continua puede ocultar las emisiones de picos atómicos, líneas discretas, que caracterizan el material, y tienen tres propiedades importantes, longitud de onda, intensidad y forma. Cada tipo de átomo tiene unos niveles de energía diferentes que determinan la longitud de onda de la línea de emisión. La intensidad y la forma de las bandas tiene una fuerte dependencia con el medio que rodea al átomo emisor.

Fundamentalmente, el continuo es causado por dos procesos: la recombinación radiactiva, donde los fotones son originados cuando el electrón pasa desde un estado libre hasta los niveles límite superiores del ion y luego decae en forma de cascada hasta el estado fundamental; y el Bremsstrahlung. Este efecto se corresponde a la pérdida de energía cinética por el electrón en el campo de una partícula pesada con el proceso de desaceleración, emitiendo fotones de diferentes longitudes de onda. Conforme se van recombinando estas especies iónicas con los electrones libres, el plasma se expande y se enfría. A partir de aquí las emisiones de las especies atómicas neutras van ganando intensidad en el espectro.

Estas emisiones atómicas se basan en el proceso de absorción de un fotón por un electrón. El electrón alcanza un estado cuántico de alta energía. Como estos tienden a los niveles de más baja energía posible, en el proceso de decaimiento el electrón emite un fotón. Los diferentes niveles de energía de cada tipo de átomo inducen diferentes y únicas energías de los fotones para cada átomo, con líneas de emisión muy estrechas debido a la cuantización, y con una incertidumbre definida por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Estas emisiones son las líneas de emisión espectrales encontradas en el espectro LIBS, y sus propiedades y sus niveles de energía asociados son perfectamente conocidos para cada átomo.[22]

Según se va terminando la expansión del plasma, las transiciones moleculares toman partida en la contribución al espectro y su intensidad pasa a ser discernible.

Efectos de matriz

Se trata de uno de los principales problemas que afectan al análisis cuantitativo de gran parte de las técnicas analíticas. En el caso del LIBS su aparición es más frecuente. La precisión y exactitud en la cuantificación de la concentración elemental a partir de medidas LIBS está muy influenciada por dos factores principales: los efectos de matriz de una muestra determinada y las fluctuaciones en las condiciones experimentales. Los efectos de matriz se pueden catalogar en dos grupos. Por un lado, los efectos de matriz físicos, relacionados con las propiedades físicas de la muestra (e.g., tamaño de grano, conducción térmica, rugosidad de la superficie).[23] Estos efectos se suelen causar fluctuaciones aleatorias en las emisiones del plasma. El otro tipo son los efectos de matriz químicos, relacionados con la composición elemental y molecular de la muestra. Suelen desencadenar un aumento en la emisión proveniente de compuestos fácilmente ionizables y en ocasiones se atribuyen al efecto Stark. Para el plasma de alta densidad, los átomos en él son afectados por campos

eléctricos debidos al rápido movimiento de electrones y el lento movimiento de los iones. Estos campos dividen y modifican los niveles de energía atómicos. Como consecuencia de la perturbación de estos niveles, las líneas de emisión se ensanchan y cambian en intensidad y forma. Esto se conoce como el efecto Stark.

Por otra parte, el ejemplo más típico de los efectos de matriz químicos se da cuando la intensidad de alguna línea de emisión de un elemento se presenta en el espectro sin respetar la proporción con la concentración de ese elemento en el conjunto de la muestra.

Por fluctuaciones de las condiciones experimentales se entienden las variaciones en las propiedades del haz láser entre un pulso y otro (frecuencia, anchura del haz, densidad de energía, etc). Estos efectos pueden jugar malas pasadas y provocan que la fiabilidad para establecer una relación directa entre la intensidad de emisión de un elemento y su concentración no siempre esté garantizada. Para compensar estos efectos nocivos son normalmente empleados procesos de normalización a todo el espectro, como veremos en el tratamiento de los resultados.

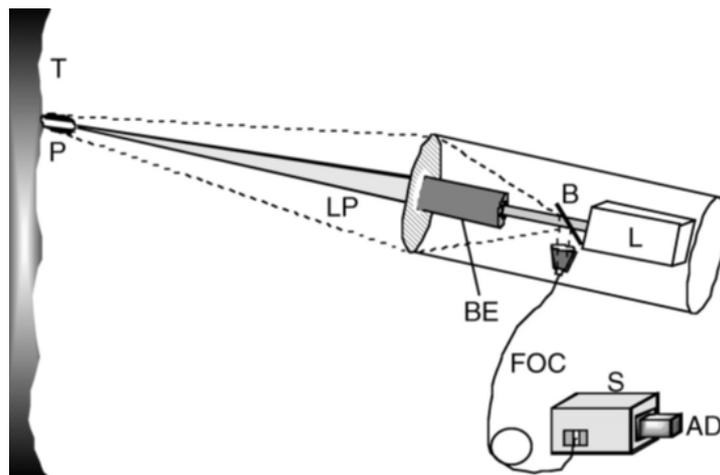


Figura 2.3: Esque experimental de un equipo de LIBS a distancia. L = láser; B = divisor de haz; FOC = cable de fibra óptica; T = objetivo; P = plasma; S = espectrómetro; AD = CCD; LP = pulso láser; BE = bomba de expansión láser.

2.2.5. LIBS a distancia (Stand-off LIBS)

A diferencia del análisis LIBS remoto, donde algunas partes físicas del equipo LIBS, por muy pequeñas que sean, se sitúan cerca de la muestra, el análisis LIBS a distancia no necesita tener cerca el objetivo, ver *Figura 2.3*. En este caso el pulso láser se focaliza sobre la muestra con distancia de por medio haciendo uso de un sistema óptico de larga distancia focal.[24]

La distancia que se consigue alcanzar depende de numerosos parámetros incluyendo la energía del pulso láser y la potencia, la coherencia del haz, y el sistema óptico usado para focalizar el pulso. En el instrumento *ChemCam* del rover *Curiosity* estaba implantado este sistema particular y consiguió operar a distancias de entre 1 y 7 metros.[25] Como parece natural, para estos tipos de espectrómetros, se necesitan sistemas de colección complementados con lentes o espejos para aumentar el ángulo sólido sobre el cual se recoge la radiación del plasma y mejorar la eficiencia de la señal.

2.2.6. LIBS resuelto en tiempo (TRELIBS)

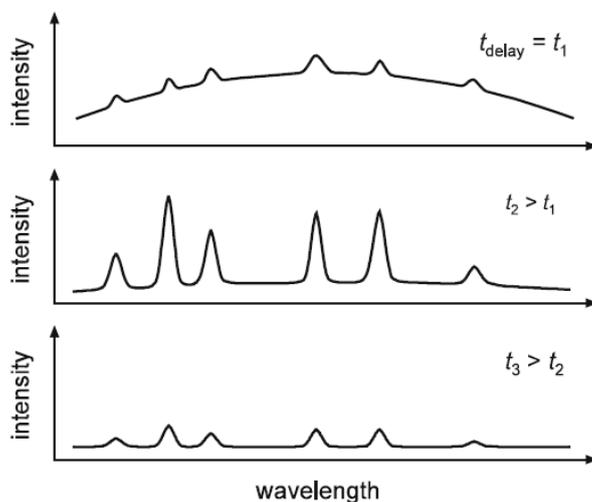


Figura 2.4: Ilustración esquemática de cómo el espectro de emisión del plasma evoluciona en función del tiempo de retardo en la adquisición. Donde t_1 , t_2 y t_3 son diferentes tiempos de retardo.

Esta técnica se conoce como TRELIBS, ‘Time-Resolved Laser Induced Breakdown Spectroscopy’. En realidad, la gran mayoría de los equipos espectroscópicos LIBS son de este tipo, pero la terminología no es muy habitual y se nombran solamente como espectrómetros LIBS. Se distinguen del LIBS básico en que es necesario configurar el espectrómetro para un control muy preciso del tiempo y conseguir evitar algunas fases de la vida del plasma que permita mejorar la señal espectral.

La capacidad de monitorizar la radiación emitida con una resolución de nanosegundos resulta ser un método provechoso para seleccionar el tiempo de adquisición más adecuado de todo el tiempo de vida del plasma.

Los detectores modernos basados en la tecnología ICCD son capaces de conseguir esa resolución temporal y contribuyen a hacer del LIBS una herramienta analítica

de mayor provecho. Con láseres típicos como un Nd:YAG y con duraciones del pulso de unos pocos nanosegundos, TRELIBS se ha convertido en un método muy conocido para mejorar la capacidad analítica de la espectroscopía del láser inducido por plasma.[26]

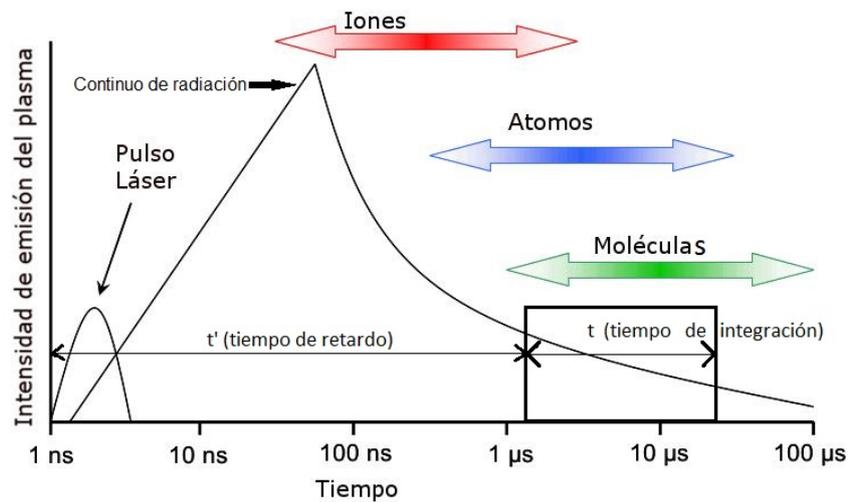


Figura 2.5: Intensidad de emisión del plasma y los tipos de emisiones representados frente al tiempo. También se indica un ejemplo de los tiempos de retardo y de integración recomendables para obtener un espectro con la mayor información posible y el menor ruido; el cuadrado del espectro hace referencia al tiempo durante el cual la radiación es captada por el detector.

Tiempo de integración y retardo

La primera fase del plasma inducido por LIBS está dominada por la emisión de continuo. El tiempo de entrada de esta radiación continua cambia con una amplia gama de parámetros experimentales. Estos parámetros fijos establecen los periodos de emisión atómica, la fase más interesante del plasma LIBS.

La longitud de onda del láser puede afectar la elección del tiempo de retardo de entrada de la radiación y el tiempo de integración y estos parámetros son esenciales para optimizar la relación señal ruido. En la *Figura 2.5* se presenta un esquema básico de los tipos de emisiones que se evitan, o se captan, al poder controlar los tiempos de funcionamiento del espectrómetro; en este trabajo nos hemos centrado en tiempos de integración que captaran emisiones principalmente atómicas. Existen diferentes puntos de vista para optimizar el retraso de entrada y el tiempo de integración, y la gran mayoría de los parámetros experimentales presentes en la evolución del plasma hacen complicada la recomendación de unos valores para estos parámetros. La selección final suele ajustarse caso por caso tratando de buscar el

mejor compromiso entre la línea de más alta intensidad y la menor señal de ruido.[27]

2.3. Dispositivo experimental LIBS

Como veremos a continuación, la descripción por bloques más típica incluye una fuente de luz láser con óptica de focalización, un cabezal óptico con óptica de colección de la radiación, y un espectrómetro, pudiendo aparecer variaciones en función del tipo específico de análisis. Se puede apreciar que el esquema experimental es considerablemente parecido al de la técnica Raman, pero, por lo general, las diferencias las encontraremos en las características específicas de cada parte de este, donde suelen aparecer particularidades en función de cada técnica.

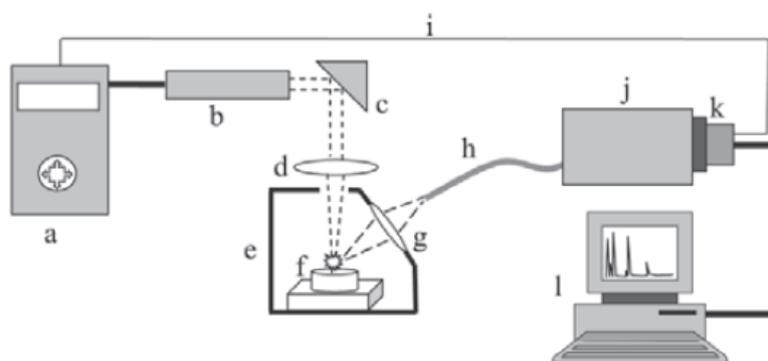


Figura 2.6: Diagrama esquemático de un sistema LIBS simple. (a) fuente y refrigerador láser; (b) cabezal láser; (c) espejo; (d) lentes de focalización; (e) recipiente de seguridad; (f) muestra; (g) óptica de colección; (h) fibra óptica; (i) señal de activación del detector; (j) selector de longitud de onda; (k) CCD; (l) ordenador.

Por otra parte, el proceso experimental es conceptualmente sencillo, da comienzo cuando el láser pulsado de alta energía es focalizado y dirigido hacia la muestra. Como ya se conoce, esta radiación vaporiza la muestra e induce el plasma. La radiación del plasma se debe coleccionar usando dispositivos ópticos apropiados e instrumentos como fibras ópticas con el objetivo de conducirla hasta la rendija de entrada del espectrómetro. El espectrómetro se encarga de difractar la luz captada, con mayor o menor complejidad de sistemas ópticos, para poder separar las componentes espectrales del plasma y obtener una marca espectral característica. Después, la luz se detecta mediante un dispositivo CCD o ICCD. Por último, el espectro adquirido es procesado por un ordenador para un análisis mayor.

<i>Longitud de onda λ(nm)</i>	<i>Energía de un fotón (eV)</i>
1064	1.17
532	2.33
355	3.49
266	4.66

Tabla 2.1: Longitud de onda fundamental y sus armónicos en correspondencia con la energía de los fotones asociados para un láser tipo Nd:YAG.

2.3.1. Láseres: Nd:YAG y láseres pulsados

El láser es el principal aparato de un dispositivo LIBS. Determina casi por completo las características del plasma. Los principales parámetros del láser son el tiempo del pulso, la energía del pulso, la longitud de onda, y el número de pulsos por ráfaga. Mientras que los parámetros energéticos relacionados son la fluencia (energía por unidad de área, J/cm^2) y la irradiancia (energía por unidad de área y tiempo, W/cm^2).

Nd:YAG

El láser de tipo Nd:YAG se trata de uno de los láseres más adecuados para la técnica LIBS a causa de su bajo coste, su fiabilidad y su eficiencia en la ablación de la mayoría de materiales. Su modo fundamental es en 1064 nm y la anchura del pulso suele rondar los 6-15 ns. Este láser puede proporcionar armónicos en 532, 355, y 266 nm, más energéticos y con menores tiempos de pulso, ver *Tabla 2.1*. El modo fundamental y el primer armónico son las longitudes de onda más usadas en LIBS. Estos pueden ser útiles para trabajar con diferentes longitudes en las mismas condiciones ambientales, debido a que se puede utilizar un modo u otro con una modificación instrumental técnicamente sencilla.

La irradiancia típica en LIBS esta en torno a $10^9 - 10^{10} W/cm^2$, que corresponde a una fluencia de aproximadamente $10 J/cm^2$.

Láseres pulsados

El funcionamiento de un láser pulsado se puede conseguir por varios métodos en función del tipo de pulso que se quiere conseguir. En nuestro caso se trata de un láser tipo ‘Q-switch’, donde se conmuta el factor de calidad de la cavidad del láser incrementando sobremanera las pérdidas en la cavidad durante un periodo de tiempo. Esto no es más que mantener bloqueada la emisión estimulada en cadena mientras se sigue bombeando para obtener una inversión de la población sobrada-

mente superior a la que se obtendría normalmente. Si, siguiendo este proceso, se conmuta rápidamente, se puede concentrar en un solo pulso una cantidad enorme de energía. De este modo se pueden obtener láseres pulsados que emiten anchos de pulso del orden de decenas de nanosegundos y permite alcanzar picos de potencia de decenas de megavatios.

Para reafirmar la gran ventaja que supone este tipo de láseres se expone el cálculo de la potencia con que opera el dispositivo LIBS que ha sido utilizado para el desarrollo experimental de este trabajo. Nuestro equipo LIBS suministra una energía de 60 mJ por cada pulso láser y, típicamente, se dispone un ancho de pulso de 8 ns. Entonces, por definición se obtendrá una potencia láser de 7.5 MW, como se puede comprobar en la fórmula 2.1.

$$P = \frac{E}{t} = \frac{60 \cdot 10^{-3} \text{ J}}{8 \cdot 10^{-9} \text{ s}} = 7,5 \cdot 10^6 \text{ W} \quad (2.1)$$

2.3.2. Espectrómetro Echelle

Como la descripción de esta parte del aparataje coincide totalmente con la expuesta para la técnica Raman, directamente pasaremos a centrar la atención en un tipo de espectrómetro en particular.

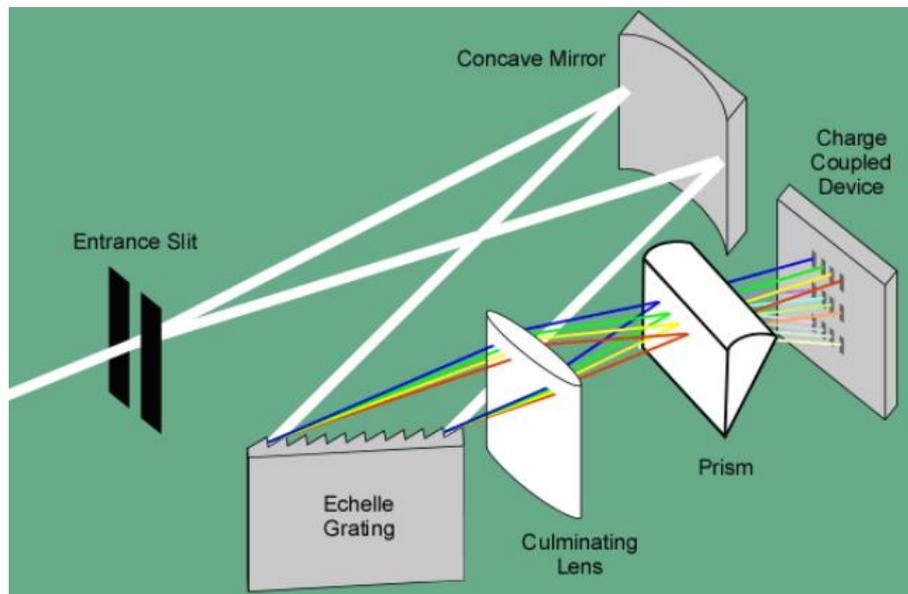


Figura 2.7: Diagrama del proceso de tratamiento de la radiación en un espectrómetro Echelle general.

En los últimos años, un tipo de espectrómetro ya usado en otras técnicas de emisión atómica en los 90, conocido con el nombre de espectrómetro Echelle, ha incrementado muchísimo su uso en LIBS. Este espectrómetro está compuesto de

una rendija de entrada, tres espejos, y una rejilla de difracción. La luz entra a través de la rendija y alcanza el primer espejo y posteriormente el segundo que colima la luz, dirigiéndola hacia la rejilla. Los espectrómetros Echelle, como el usado nuestro experimento con LIBS, utilizan una rejilla de entrada situada a un ángulo muy amplio, provocando una gran dispersión en un rango muy pequeño de longitudes de onda para los distintos órdenes. Como los órdenes están mezclados espacialmente, un prisma se encarga de separarlos. Estos órdenes se apilan verticalmente en el plano focal. Por esta razón, los dispositivos Echelle necesitan un detector de dos dimensiones. Cada porción vertical del detector contiene una parte del espectro y el software se encarga de componerlo por completo.[28] Para estos casos particulares, los detectores más comunes son los dispositivos de carga intensificados, ICCD, que proporcionan una señal de ruido menor mejorando la relación señal-ruido y son mejores para la detección resuelta en el tiempo usando aperturas de unos pocos nanosegundos.

Como consecuencia, la fusión de este tipo de detectores con un espectrómetro Echelle cubre un amplio rango de longitudes de onda (comúnmente desde 200 hasta 1000 nm) con un alto poder de resolución del orden de 0,3 nm. Una de sus mejores cualidades es el no poseer partes móviles, lo que les dota de una enorme robustez y posibilita su utilización en aplicaciones de campo. Son idóneos para experimentos LIBS en los que se trate con muestras desconocidas de las que se requiere obtener la mayor cantidad de información posible. Sin embargo, presentan dos desventajas. Una de ellas es su alto coste, pudiendo llegar a valer hasta 5 veces más que otros tipos de espectrómetros. Por otro lado, el software de control es realmente complejo respecto al resto de equipos, debido a que la información espectral se obtiene a partir de los diferentes órdenes de difracción que son los que tienen distintas intensidades entre sí.

CCD

Se trata de una disposición de píxeles que se incorpora a la salida del monocromador. El dispositivo se encarga de convertir los fotones que inciden en cada píxel en señales eléctricas características que puedan ser leídas y traducidas mediante un sistema electrónico digital. Específicamente, en los espectrómetros de tipo Echelle, la disposición de los píxeles es de tipo matricial, aumentando la complejidad del proceso.

De forma proporcional a los fotones incidentes se van emitiendo electrones que pasan a encontrarse sumergidos en un pozo de potencial. Manipulando este pozo se consigue que transmitan la carga hacia un amplificador. La señal amplificada se envía al ordenador para, mediante el uso del software necesario, visualizar los espectros.

Para el desarrollo experimental se ha utilizado una CCD intensificada (ICCD) con control de apertura, que junto con un sistema digital de gestión de retardos ha

realizado el sincronismo oportuno entre el láser y la adquisición, y además permite realizar tiempos de adquisición muy cortos con un límite de detección muy bajo gracias al intensificador.

Capítulo 3

Combinación Raman-LIBS

En este capítulo del proyecto vamos a exponer de manera deductiva la acertada decisión de combinar ambos experimentos espectroscópicos en uno. Decisión que ya ha sido tomada por numerosos miembros de la comunidad científica para diferentes aplicaciones desde hace más de una década.[29]

Introduciendo de un modo somero las características cualitativas analíticas de cada instrumento espectroscópico alcanzaremos una visión general que nos inducirá a descubrir el carácter complementario de ambas técnicas entre sí. Y ateniéndonos, en segundo lugar, al esquema experimental de las técnicas, demostraremos de inmediato la semejanza en los componentes principales de ambos espectrómetros.

3.1. Complementación analítica

Por una parte, aunque la técnica LIBS posea capacidad para detectar cualquier elemento de la tabla periódica tiene mejor sensibilidad en la detección de elementos metálicos que no metálicos. Además, funciona mejor con especies catiónicas que aniónicas.

Curiosamente, estas deficiencias del LIBS se compensan en gran medida añadiendo las funciones proporcionadas por la espectroscopía Raman. Esta técnica distingue especies aniónicas y la estructura mineral, pero los cationes con enlaces iónicos no son identificados de forma directa porque no están directamente relacionados con los modos de vibración activos Raman. La posición exacta de las líneas Raman sensibles a la composición otorga información del efecto que tienen los cationes en las frecuencias de los iones poliatómicos (cambio en la fuerza del enlace y ángulo de enlace).[30]

Generalmente los modos de la red son mucho más sensibles a la composición y al polimorfismo que los modos internos de vibración. Por ejemplo, la sustitución de cationes con diferentes masas, radios iónicos y, a veces diferente valencia, en los miembros finales de algunos minerales afectan a la fuerza y ángulo de enlace. Estos

cambios en la celda unidad originan variaciones en las frecuencias de muchos modos de vibración Raman.

Por otro lado, el espectro LIBS proporciona la composición sin ambigüedad del elemento mayoritario, de los elementos menores y de las trazas no metálicas en minerales. No obstante, el proceso de inducción de plasma impide la observación de la estructura de la materia analizada. Así, el principal área de aplicación de esta técnica es el análisis de la composición elemental de la muestra, produciéndose ambigüedades al no poder distinguir entre materiales polimorfos, como la calcita o el aragonito (*Figura 3.1*), ni diferenciar el orden estructural en los materiales carbonáceos.[31] Mientras tanto, el espectro Raman permite identificar las formas de los cristales a partir de los modos vibracionales activos Raman de la red. De manera parecida, los compuestos orgánicos proporcionan bandas Raman bien definidas en el espectro, que se resuelven bien a partir de los cambios en frecuencias de los grupos orgánicos.[32]

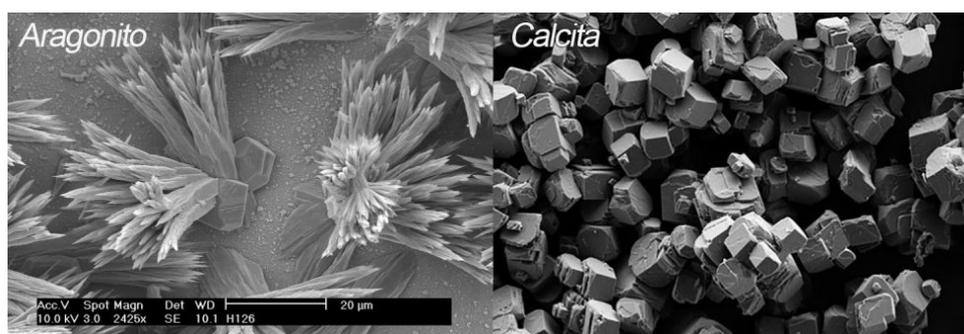


Figura 3.1: Comparativa entre imágenes microscópicas que esclarece la desigualdad estructural de dos de las diferentes formas cristalinas del carbonato de calcio, aragonito (izquierda) y calcita (derecha). Iguales ante un análisis LIBS pero diferentes ante uno Raman.

Desde otro punto de vista, existen muchos casos en el contexto geológico, donde la ablación provocada por el LIBS puede ser de gran ayuda para ‘preparar’ la superficie para ambas técnicas, por ejemplo, donde las capas de barniz natural o restos ambientales, como el polvo, pueden ocultar la verdadera composición de las rocas. Como se puede apreciar en la *Figura 3.2*, donde se muestra una fotografía de las marcas producidas sobre una roca fruto del análisis mediante las tres técnicas espectrales de *ChemCam*. Su modo habitual de operación comienza realizando cinco disparos de los que no mide nada, en ellos la onda de choque láser del LIBS cepilla el polvo de la superficie de la roca sobre un área lo suficientemente grande para las huellas analíticas de todas las técnicas espectrales, proporcionando un acceso único e importante a la superficie de la roca. Como curiosidad de *ChemCam* A pesar de ello, el daño provocado sobre la superficie por la alta intensidad láser,

en algunos casos donde las dos técnicas están focalizadas en puntos muy próximos, llega a modificar la estructura cristalina llegando al punto en que el análisis Raman se dificulta.[33] Por ejemplo, la magnetita puede ser transformada en hematite por las altas temperaturas del plasma LIBS.

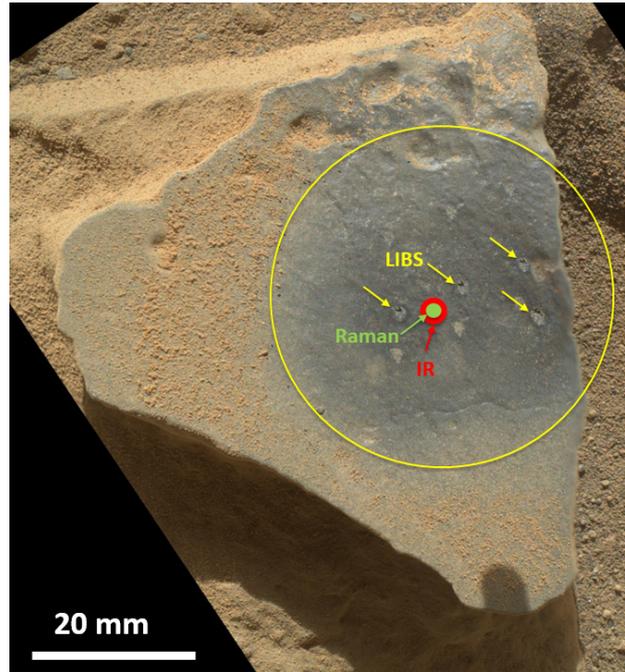


Figura 3.2: Huellas del análisis de las diferentes técnicas espectroscópicas, que se muestran en un objetivo a una distancia de 2,5 m del instrumento *ChemCam*. El círculo amarillo muestra la extensión de la eliminación del polvo mediante el LIBS. Las flechas amarillas apuntan a los hoyos ablacionados LIBS; las huellas de Raman e IR se muestran en verde y rojo.

En consecuencia, el Raman combinado con el LIBS para el análisis de muestras geológicas en un sistema híbrido es ideal. Estas técnicas complementarias proporcionan el espectro de emisión atómica de los elementos en el plasma y los modos Raman activos de la red, así como los modos internos de vibración poliatómica en el espectro vibracional. Por otra parte, el sistema híbrido es capaz, también, de diferenciar entre minerales con la misma composición química pero diferente estructura. Con lo que, combinando la información de ambas se permite la identificación definitiva de la fase mineral con una precisa caracterización química de la mayoría de las especies orgánicas e inorgánicas en mayor y menor proporción, así como de oligoelementos presentes.

3.2. Equipamiento común

A simple vista ambas técnicas tienen un esquema, grosso modo, prácticamente idéntico como ya se comentó en sus respectivas secciones sobre los dispositivos experimentales, basado en la utilización de una fuente láser, seguido de un cabezal óptico de focalización/colección y un espectrómetro encargados de recoger y acondicionar, respectivamente, la señal para una futura lectura del espectro.

Una vez expuesta la similitud de bloques principales en los dispositivos experimentales del Raman y el LIBS lo sensato debe ser comprobar la capacidad de adaptación de estos componentes para la posible utilización mixta.

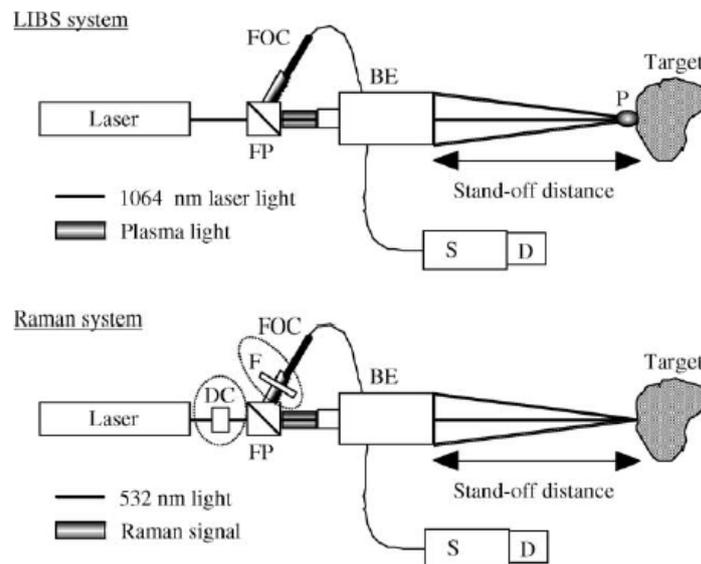


Figura 3.3: Similitudes y diferencias técnicas entre sistemas de LIBS a distancia y Raman a distancia. Los componentes añadidos en el sistema Raman se muestran rodeados en la figura inferior. En este diagrama ambos equipos usan un láser Nd:YAG, con la frecuencia doblada para el sistema Raman. FOC: cable de fibra óptica ; FP: prisma divisor de haz; BE: expansor de haz; P: plasma; S: espectrómetro; D: detector; DC: cristal doble; F: filtro notch para eliminar los fotones de 532 nm.

Profundizando en estos componentes generales seguimos encontrando bastantes características comunes. En primer lugar, en los dos casos se precisa de láseres de alta energía. Ya en los últimos años, aunque muchos espectrómetros Raman usen láseres de onda continua, excitar con un láser pulsado, como el usado en LIBS, es completamente compatible y se ha vuelto cada vez más popular debido a su gran accesibilidad, así como su estabilidad y fiabilidad. La longitud de onda láser no es un factor crítico en LIBS, siempre y cuando esta no interfiera con la propia señal

a analizar; considerando los requisitos del Raman, sería favorable la utilización de longitudes de onda menores a las ideales en LIBS. Como solución se plantea el uso de láseres de tipo Nd:YAG cercanos al infrarrojo, ideales al respetar estas exigencias y poseer una mayor simplicidad de operación respecto del resto. Brindan la capacidad de funcionamiento en su modo fundamental, típicamente 1064 nm, así como en sus sucesivos armónicos, 532 nm el más usado. Y como en ambos casos el espectro de dispersiones y el espectro de emisiones atómicas son relativamente independientes de la longitud de onda láser, terminamos por concluir que una única fuente de excitación láser puede ser utilizada para las dos técnicas.

Como cabría esperar, multitud de estudios han propuesto infinidad de hipotéticos diseños combinados; en la *Figura 3.3* podemos apreciar una comparación entre un espectrómetro LIBS a distancia y otro Raman a distancia, con el mismo diseño y apenas un par de diferencias técnicas.[34]

Comparando con el LIBS, la densidad de energía láser del Raman es mucho más reducida para evitar ablaciones. Entrando en aspectos cuantitativos, la irradiancia del pulso láser debe ser del orden de $10\text{MW}/\text{cm}^2$ o menor para poder determinar la identidad molecular de los compuestos desconocidos en una observación Raman, mientras que para una medida LIBS se requiere una densidad de energía de más de $1\text{GW}/\text{cm}^2$ para producir plasma útil para el espectro LIBS. [35]

La solución a esta discrepancia es técnicamente viable. Ambas técnicas requieren de un sistema óptico para focalizar el rayo láser en un punto diminuto concreto y, a posteriori, colectarla. En contra de lo que ocurre con el LIBS, donde la muestra se sitúa en el punto focal de la lente para producir un plasma intenso, en las medidas Raman la muestra se puede colocar por delante o detrás del punto focal. Así, bajo un mismo equipo experimental podremos conseguir este cambio en densidades energéticas desenfocando o reduciendo la potencia láser.

En lo respectivo a la resolución espectral, estas técnicas requieren aproximadamente la misma, sin embargo, difieren fuertemente en el rango espectral donde trabajan, como se puede comprobar en las especificaciones teóricas de cada una de ellas en los primeros capítulos de este trabajo. En lo respectivo a las ventanas espectrales de ambas técnicas, si consideramos un Raman de 532 nm, la región espectral de interés estará localizada entre 532 y 700 nm. Esta ventana espectral es mucho más amplia en el caso del LIBS, donde se encuentra información desde el rango del UV hasta el IR. Esto lleva al uso de espectrómetros de rango amplio, o al uso de varios espectrómetros donde se separe el rango. Este es el caso del instrumento *SuperCam*, que contiene tres espectrómetros separados, dos de ellos de reflexión diseñados para la técnica LIBS, y otro de transmisión con intensificador para cubrir todo el rango Raman y complementar parte del rango del LIBS.

Por otra parte, basándose en la experimentación se conoce que la sensibilidad

deseada para un sistema de espectroscopía Raman es del orden de varios cientos de veces mayor que para un sistema LIBS. Esta sensibilidad de las medidas LIBS y Raman está muy relacionada con la recolección efectiva de la luz de emisión del plasma y la luz dispersada inelásticamente, respectivamente. Es un hecho que el LIBS a distancia tiende a proporcionar señales relativamente fuertes, gracias a que la chispa producida es fácilmente visible, mientras que el Raman remoto necesita coleccionar el máximo posible de su señal tan débil y manejarla de manera eficiente. Por tanto, un sistema de colección adecuado para la detección del Raman debería ser sobradamente efectivo para la detección LIBS.[36]

Considerando las diferencias entre ambas emisiones, también existen diferencias de tiempo en ellas. Las emisiones de fotones dispersados Raman son un efecto instantáneo, y por consiguiente, este coexiste con la emisión láser, que añadido al problema de la débil emisión, hace que se requiera separar la dispersión Rayleigh de la Raman introduciendo filtros ópticos interferométricos. Estos filtros pueden suponer un problema para el LIBS, pero el desarrollo de filtros notch lo ha evitado; en consecuencia, en el caso de usar un láser Raman de 532 nm no hay una pérdida de información relevante para el LIBS si la región espectral alrededor de 532 nm es sacrificada.

Esta disparidad en períodos temporales introducen discrepancias a tener en cuenta por el detector en el tiempo de adquisición utilizado en cada caso, pero también es relativamente fácil de tratar con generadores digitales de retardos. Y lo que es más, el uso de intensificadores en el detector, ICCDs, permite una gestión de los retardos en el sistema de apertura mucho más minuciosa y es indispensable para obtener diferente información en el sistema conjunto; donde es utilizado por el LIBS para eliminar el ruido del proceso de recombinación electrón-ion, Bremsstrahlung, y, con mayor relevancia, en la detección de señales Raman pulsadas, para eliminar las emisiones de la luz ambiental dispersada junto con otras emisiones originadas como la fluorescencia.

Llegados a este punto, ya se han expuesto los argumentos suficientes para defender el uso conjunto de ambas técnicas espectroscópicas el marco de la mejora de la calidad de los análisis y de la información de estos.

Capítulo 4

Relevancia astrobiológica

El interés que despierta el uso de espectroscopía Raman y LIBS en la exploración espacial no es algo que haya surgido de forma espontánea, sino todo lo contrario. Lo que ha llevado a gran parte de la comunidad científica a fijarse en este par de técnicas para su uso extraterrestre no es más que el resultado de un razonamiento lógico, como explicaremos a continuación.

Desde que comenzó la carrera del hombre en el espacio exterior, se tiene por natural el uso y la aplicación de las más avanzadas técnicas para este propósito. La exploración espacial siempre ha sido un sinónimo de novedad y tecnología punta. El ser humano, en su afán de explorar aquello que se encuentra fuera de su alcance natural, se ha visto obligado a reinventarse y desarrollar un sinnúmero de tecnologías específicas para ello. Algunas de estas tecnologías provienen de técnicas anteriores en otros ámbitos, sin embargo, muchas otras se desarrollan exclusivamente con tales fines. Lo que mantienen en común todas ellas es que su desarrollo ha ayudado, más de lo que se podría imaginar, a la implementación de muchas tecnologías con aplicaciones cotidianas al alcance de cualquiera, sentando las bases de uno de los principales motores de evolución tecnológica, la exploración del universo.

Centrándonos ahora en nuestro caso bajo estudio y conociendo todas las premisas necesarias expuestas en los capítulos introductorios de cada técnica, es fácil deducir el por qué de su uso para estos fines con tal excelencia.

Como se introdujo en el párrafo anterior, los instrumentos a bordo de las misiones espaciales constituyen parte de las mejores y más sofisticadas tecnologías desarrolladas hasta el momento. Y, como uno de los principales objetivos de estos proyectos es poder analizar e identificar cualquier tipo de material con el que se encuentren, por ende, es necesario el uso de las técnicas espectroscópicas más provechosas existentes. Aquí entran en juego todas las características de las espectroscopías Raman y LIBS que hacen de estos métodos espectroscópicos dos de los mejores existentes en la actualidad. Por otro lado, los instrumentos partícipes de estos retos deben conceder un correcto funcionamiento bajo condiciones ambientales realmente severas, lejos de

aquellas a que acostumbran en su uso terrestre. Esto coloca a las tecnologías basadas en los láseres como candidatas ideales puesto que sus propiedades son difícilmente condicionadas, aunque no son imperturbables.

Debido a la infinitud de panoramas diferentes que coexisten en el universo es preciso centrar las exigencias técnicas del equipo a usar en función de las características del terreno a explorar, en nuestro caso el planeta rojo, Marte. Para poner en contexto al lector del proyecto solo he de recordar que por hallarse el planeta marciano mucho más lejos del Sol que la Tierra, sus climas son más fríos, y también, por la tenuidad de su atmósfera retiene poco calor; de ahí que la diferencia entre las temperaturas diurnas y nocturnas sea más pronunciada que en nuestro planeta. A ello contribuye también la baja conductividad térmica del suelo y la dependencia de la temperatura con la latitud y con las estaciones. La temperatura media superficial es de unos 218 K (-55°), pero oscila desde los 293 K (20°) que pueden alcanzarse en verano hasta los 133 K (-140°) de las regiones polares en invierno.[37]

Por otra parte, el factor de la débil atmósfera marciana es verdaderamente trascendente para nuestro proyecto. Se trata de una presión media superficial de 6.1 hPa en contraposición a los 1013 hPa de la atmósfera de nuestro planeta, lo que representa una centésima parte de esta. La presión también varía considerablemente con la altitud, alcanzando los 11.55 hPa en las depresiones de ‘Hellas Planitia’ y hasta 0.3 hPa en la cima del ‘Monte Olimpo’.[38]

Rememorando las primeras misiones soviéticas, todas fallidas, con intenciones de exploración del planeta rojo como son aquellas pertenecientes al *Programa Mars* en la década de 1960 y las procuradas por la NASA correspondientes al *Programa Mariner* durante la misma época, podemos hacernos una ligera idea de la cantidad de tiempo y recursos que se han invertido desde entonces en este fin.

A lo largo de todas esas misiones de exploración de Marte se han utilizado varias técnicas de análisis a distancia. En particular, la espectrometría infrarroja remota de la superficie de Marte ha desempeñado un papel crucial para cartografiar la distribución de minerales y antigua agua, la altimetría láser fue usada para producir mapas topográficos de alta resolución y el radar subsuperficial proveyó datos de la estratigrafía y el contenido de agua inmediatamente por debajo de la superficie marciana. Asimismo, se usaron varias técnicas de medición in situ para proveer datos extra sobre la geoquímica de Marte. Estas incluían la difracción de rayos X y la espectroscopía de fluorescencia de rayos X para la información elemental, y la cromatografía de gases de espectrometría de masas para la identificación molecular y el análisis isotópico.[39]

No obstante, la mayoría de ellas ha presentado dificultades para lidiar con los espectros de mezclas, como es típico en suelos y rocas de superficies planetarias. Por suerte esto no se da ni en la técnica Raman, donde los picos provocados por minerales y enlaces moleculares son muy pronunciados y se encuentran bien separados entre sí,

ni en la LIBS, que se centra en estos casos en detectar el elemento mayoritario y, si la complejidad lo permite, el resto.

En otro aspecto, siguen existiendo un gran número de retos asociados con la construcción de espectrómetros para aplicaciones espaciales, donde se incluyen límite en volumen, especificaciones energéticas y másicas, la necesidad de operar en ambientes extremos y la capacidad de actuar de forma independiente e inteligente durante largos períodos de tiempo debido a las limitaciones en la comunicación. En la medida en que sigue siendo imposible el desarrollo de un instrumento de análisis espectroscópico ideal para la exploración espacial pasaremos a valorar las características que ensalzan las técnicas Raman y LIBS para este propósito.

4.1. Cualidades LIBS

La utilización de láseres de alta energía, como los requeridos para el LIBS, a bordo de vehículos espaciales se comenzó a implantar en dos misiones a Marte lanzadas en 1989. No obstante, no fueron de gran utilidad puesto que ambas misiones fueron fallidas, evitando que el láser pudiera operar mientras la sonda sobrevolaba el satélite marciano Phobos a una altura de 80 m, como era la idea.

En este momento, el uso del LIBS para la exploración espacial ya es una realidad desde hace 8 años, pero resulta cuanto menos curioso que fuera predicho hace más de dos décadas en la literatura de ciencia ficción.[40] El paquete de instrumentos *ChemCam* del *Mars Science Laboratory* de la NASA, enviado al espacio en noviembre de 2011, contenía un instrumento LIBS. Su implementación en el rover *Curiosity* supuso el primer uso de esta técnica en ciencias planetarias. Este instrumento LIBS llevaba consigo el desarrollo de la técnica analítica mediante la utilización de análisis multivariantes para minerales carbonáceos, así como el uso de muestras incorporadas para la auto calibración y una base de datos espectrales creada a partir de ambientes análogos a los marcianos.[41]

A día de hoy, el LIBS continúa siendo una técnica analítica atractiva para la exploración espacial proporcionando una relativa simplicidad instrumental combinada con una gran riqueza espectral. En particular, la utilización del LIBS para la exploración de Marte, incluyendo la mineralogía y la geología planetaria, ha sido el tema principal de numerosos estudios.[42]

Entre las cualidades de un instrumento para la exploración espacial se incluye la capacidad de realizar un número altísimo de medidas por tiempo de vida de la misión y unas capacidades analíticas mejoradas. Estas capacidades pueden resumirse en cuatro propiedades técnicas que optimizan el uso de este tipo de análisis a bordo de una sonda espacial.

La primera de estas es la capacidad del LIBS de realizar análisis a distancia, proporcionando datos de muestras inaccesibles para el rover desde distancias que rondan las decenas de metros. También es capaz de analizar cuerpos que pasen cercanos a la sonda en su trayecto como cometas o pequeños asteroides. Otra de estas propiedades es la rapidez del análisis; el tiempo en adquirir una nueva muestra depende exclusivamente del sistema de apuntado y enfocado, lo cual es mucho más rápido que reubicar el rover. También interviene la buena proporción correspondiente a una medida por pulso láser lanzado, donde el tiempo de análisis total variará en función del número de pulsos láser seleccionado para la integración, mejorando la precisión y exactitud conforme este aumenta. La cuarta propiedad hace referencia a la gran sensibilidad que procura este instrumento; siendo capaz de identificar elementos con altos y bajos valores de Z , con unos magníficos límites de detección en el rango de 1 - 1000 ppm.

Con todo, el sistema LIBS tiene una característica que puede serle desfavorable, o no, dependiendo de las condiciones de operación. Se trata de una especial dependencia con la presión ambiental. En muchos otros métodos analíticos, como la espectroscopía Raman, se opera de igual manera a presión ambiente que en el vacío porque los láseres atacan a la superficie sin provocar ablación o plasma. En el caso del LIBS, en cambio, el punto donde el láser produce la ablación, vaporiza, y luego excita los átomos al estado plasmático, la composición y densidad de la atmósfera en esa zona tienen un efecto significativo en sus capacidades analíticas. En varias publicaciones se ha demostrado la influencia de la presión del ambiente sobre las curvas analíticas proporcionadas por el análisis LIBS. Particularmente, bajo condiciones atmosféricas marcianas, concretamente a 6.66 - 9.33 hPa de presión de CO_2 , las señales del análisis parecen mejorar en comparación con aquellas tomadas a presión atmosférica terrestre debido al incremento que se produce en la ablación y en el volumen del plasma, provocando que las interacciones responsables de las emisiones espectrales continuas disminuyan. En cambio, para otras aplicaciones espaciales donde la presión ambiente es inferior a 1.33 hPa, se da una disminución de la señal analítica, provocando un incremento en los límites de detección.[43]

4.2. Cualidades Raman

Derivando el desarrollo al caso de la técnica Raman cabe situar al lector en su respectivo contexto histórico. De entrada, las primeras intenciones para incluir la tecnología Raman en misiones espaciales no llegaron hasta 1996 cuando se propuso en una reunión de la NASA (Exobiology Instrumentation Workshop). Desde ese momento surgen numerosas iniciativas para construir espectrómetros en miniatura aptos para embarcar en misiones a Marte, pero ninguno de aquellos instrumentos llegó realmente a volar como parte de una misión.[44]

A pesar del gran impulso que experimentó la técnica por entonces, esta seguía sien-

do considerada como una técnica de laboratorio. Sin embargo, en los últimos años muchos de sus sistemas han sido desarrollados para aplicaciones en el exterior. Particularmente este progreso fue gracias a los avances en fuentes láser, elementos ópticos, espectrómetros y detectores, proporcionando un gran impulso al uso de esta espectrometría como parte de la instrumentación de rovers o landers.[45]

No obstante, no fue hasta la aparición de los programas de la Agencia Espacial Europea (*ExoMars* y su carga de instrumentos *Pasteur*) y la NASA (*Mars Science Laboratory-MSL*) cuando resurgió de nuevo el interés en este tipo de aplicaciones. La misión europea, que tiene previsto su despegue en 2020 pocos meses antes que su análoga americana, se convertirá en la primera misión de exploración espacial que cuente con un espectrómetro Raman.

Estos acontecimientos refuerzan la idea de que la simplicidad de los espectros Raman y la no ambigüedad en la identificación de fases son argumentos de peso para su aplicación en exploraciones planetarias. Donde también contribuye la posibilidad de miniaturización del equipo experimental, la capacidad de análisis a distancia y la multitud de privilegios que acarrea esta técnica en cuanto al análisis químico se refiere.[46]

Siendo más específicos, las propiedades del Raman permiten resolver el análisis químico de la composición mineral de las superficies planetarias (con el objetivo de entender la historia evolutiva del planeta), así como la identificación de las principales fases minerales (aquellas que supongan al menos el 90 % del material en suelos y rocas) y la clasificación de rocas junto con el estudio de procesos petrogenéticos. Conjuntamente, ayudará a conocer el estado de oxidación de los elementos del suelo planetario, la cinética de las reacciones, los procesos de oxidación en superficies expuestas y los posibles productos de reacción. Del mismo modo permitirá la identificación de compuestos inorgánicos, orgánicos o biológicos, brindando una importancia especial a la detección de biomarcadores y fuentes biogénicas.[47]

Detección de fuentes biogénicas

Existe una virtud de la espectroscopía Raman que merece un trato aparte al estar íntimamente relacionado con uno de los principales objetivos científicos de la generación actual de misiones espaciales como es la búsqueda de signos de vida extinta o existente. Se trata de la idoneidad de esta técnica para la investigación de los materiales carbonáceos debido a la gran sección eficaz de las configuraciones particulares de enlaces de carbono, la capacidad de discernir sin ambigüedad entre configuraciones de carbono híbrido sp^2 (como el grafito) e híbrido sp^3 (como el diamante) y la riqueza de información estructural que se extrae de un detallado análisis del espectro del carbono. Este espectro en primer orden está dominado por las llamadas bandas Raman D y G, con líneas Raman alrededor de 1350 cm^{-1} y

entre 1580 y 1600 cm^{-1} . Con estos parámetros se puede diferenciar entre distintas poblaciones de carbono de diferente maduración térmica, todas ellas distribuidas a lo largo de la misma región geológica o incluso dentro de una misma roca, utilizando instrumentación similar a la desarrollada para la misión *ExoMars*.

Debido a las duras condiciones actuales del planeta marciano, cualquiera de estas evidencias es posible que se encuentre en forma de restos fosilizados, donde el indicador más probable serán depósitos de carbono reducido o hibridado.[48] Hay, sin embargo, gran número de fuentes abióticas de carbono reducido, incluyendo la actividad meteórica y la volcánica. A pesar de ello, se conoce que la ‘biogenicidad’ de una muestra de carbono no puede ser determinada solamente mediante la labor del Raman. No obstante, la detección de carbono abiótico depositado en la superficie de un planeta extraterrestre sería en sí misma bastante valiosa. El carbono podría actuar como una materia prima metabólica para la vida microbiana, y, por lo tanto, su presencia en un entorno podría ser un indicador de un hábitat viable, destacando una región que debería investigarse más de cerca usando cualquier otro instrumento que un lander o rover tenga a su disposición.[49]

4.3. Cualidades de la combinación

Una vez expuesta la multitud de cualidades favorables para la exploración espacial de ambas técnicas es inevitable acabar comprendiendo cuanto beneficiaría el uso de un dispositivo que combinara los dos sistemas en uno. Concediendo un ahorro en términos de masa y volumen que es trascendental en este tipo de misiones. Y, lo que es más, permitiría una evaluación mineralógica y química muy rápida de la muestra, aprovechando el alineamiento del láser para ambas, que será de gran importancia para seleccionar muestras con propósito de ser retornadas a la Tierra o seleccionar lugares de futuro muestreo.

Aquí, cabe comentar la capacidad de actuación a distancia tanto de la espectroscopía Raman como la LIBS. La adquisición de espectros de forma remota es actualmente considerada una técnica bien asentada para aplicaciones terrestres de cualquier índole y, gracias a los esfuerzos realizados durante la pasada década en la adaptación y miniaturización de los componentes, también se ha logrado su estudio para la exploración espacial donde se consiguieron alcanzar distancias de decenas de metros, entre la muestra y la fuente láser, en LIBS y Raman.[50]

Actualmente, la capacidad de un rover para adquirir espectros de una amplia gama de ubicaciones dentro de su entorno inmediato está limitada por la necesidad de mover y manipular un sistema de espectrómetro/óptica de colección, o extraer una muestra de la superficie y conducirla hasta donde esté localizado el espectrómetro. Mientras que, la posibilidad de realizar espectroscopía Raman-LIBS combinada a

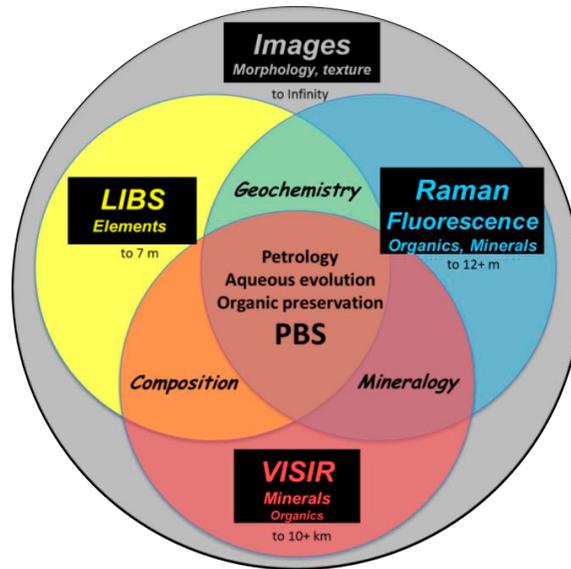


Figura 4.1: Esquema ilustrativo de las áreas analíticas que proporcionan los instrumentos integrados en *SuperCam* así como sus correspondientes usos combinados.

distancias de separación significativas permite un enfoque mucho más eficiente para las operaciones de una misión.

El hecho de captar información desde un sistema remoto no solo elimina la necesidad de reubicación del rover (ahorrando tiempo, energía y otros recursos) sino que permite la exploración de aquellas zonas que normalmente serían unas regiones inaccesibles del planeta.

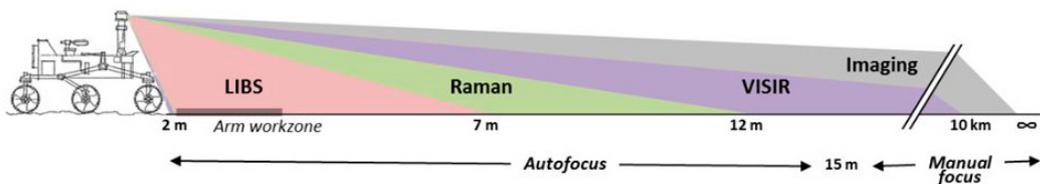


Figura 4.2: Esquema de operaciones a distancia del rover para las diferentes técnicas incluidas en *SuperCam*.

En conclusión, el espectrómetro combinado ideal para estudiar in situ los minerales y compuestos de una superficie planetaria, debería tener un espectrómetro lo

más pequeño posible, robusto y compacto que trabaje de manera remota en el rango de una decena de metros y de forma pulsada.

Capítulo 5

Diseño del experimento

En este capítulo vamos a tratar de resumir y detallar, al mismo tiempo, todo el trabajo experimental que hay detrás de este proyecto.

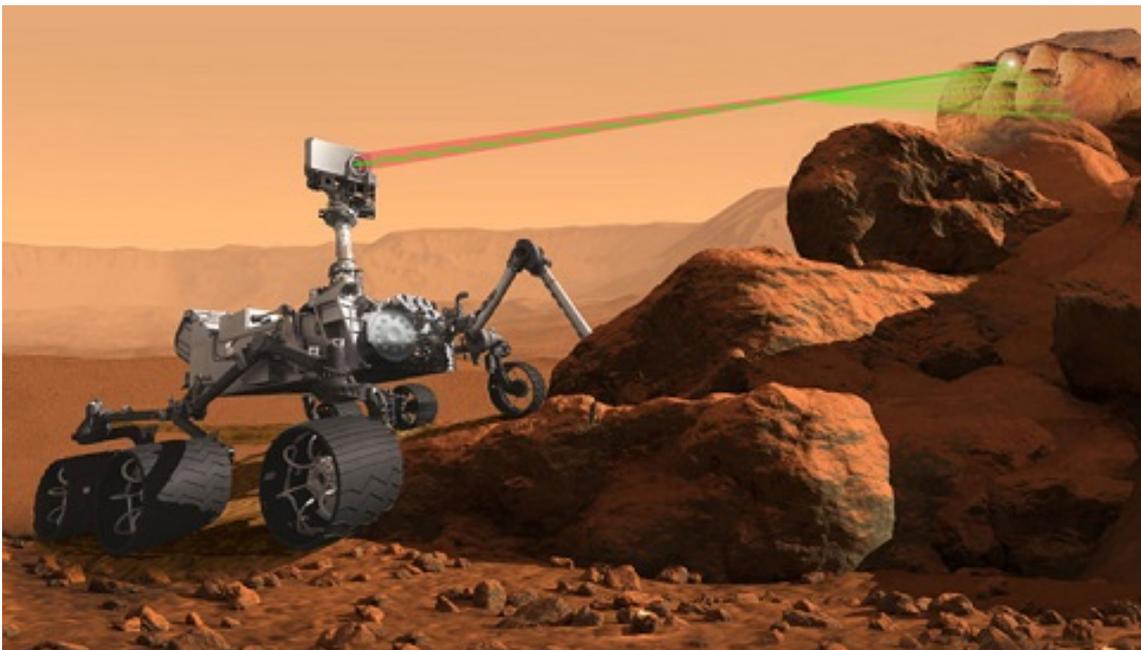


Figura 5.1: Ilustración del rover de la misión *Mars 2020* de la NASA mientras analiza una roca a distancia con *SuperCam*.

5.1. Motivaciones

Este proyecto de investigación se inspira en la necesidad surgida en todas las misiones espaciales analíticas anteriores de, mediante la combinación de distintos tipos de datos proporcionados por los diferentes aparatos analíticos, conseguir una mayor y mejor cantidad de información relevante que permita un conocimiento mucho más amplio que el proporcionado por el análisis individual de datos de cada técnica. Específicamente, nace de las necesidades demandadas por la NASA previas a la puesta en marcha de la misión de exploración del planeta Marte, *Mars 2020*, donde buscan formas de optimizar la información que serán capaces de obtener. Para ello se pretende hacer uso de varias técnicas de fusión de datos para tratar de desarrollar, en un futuro, un algoritmo que permita una identificación analítica de la muestra con un nivel aumentado de precisión y rapidez.



Figura 5.2: Logo del Centro de Astrobiología y de las instituciones participantes en él.

El grupo de investigación de la unidad asociada UVa-CSIC a través del Centro de Astrobiología, perteneciente al Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de esta universidad se sitúa en una posición privilegiada para llevar a cabo este tipo de estudio. Esto se debe a que dicho grupo colabora activamente en dos de las más importantes misiones de exploración del sistema solar que comenzarán a operar en el futuro próximo. En concreto, se habla de la participación como desarrolladores principales del instrumento *RLS* (*Raman Laser Spectrometer*), parte de la carga útil de la misión *Exomars 2020* de la ESA, que se trata de un espectrómetro Raman continuo de 532nm. Y la co-dirección y contribución al instrumento *SuperCam* de la misión *Mars 2020* de la NASA. Este último consiste en varios instrumentos en uno, concediéndole un carácter multianalítico único donde tiene integrado un sistema de LIBS remoto con prestaciones idénticas al usado en *ChemCam* y un Raman resultado en tiempo.

En cualquiera de estas dos misiones, donde los instrumentos serán capaces de reunir información de diferentes fuentes, la ciencia colaborativa entre las distintas técnicas y la fusión de datos constituyen una forma muy interesante de multiplicar el resultado científico de dos mediciones independientes.



Figura 5.3: Logo del instrumento *Super-Cam*.



Figura 5.4: Logo de la NASA.

En lo posterior, se ha centrado la atención en el análisis de la fusión de datos Raman y LIBS, ambos presentes en el equipo analítico de *SuperCam* contribuyendo la investigación para la futura elección de muestras de calibración. Pero sin olvidarse de una contribución a la ciencia de soporte de *ExoMars* al evaluar los diferentes resultados para dos técnicas Raman con distinta longitud de onda, motivo por el cual se utiliza su simulador de operación.



Figura 5.5: Imagen representativa de la aportación del instrumento *RLS* en la misión *ExoMars* de la ESA.

5.2. Planteamiento

La primera parte del proceso experimental comienza con el planteamiento del experimento. Tratamos de decidir que tipo de proceso experimental es más conveniente para el desarrollo del trabajo. La idea central es conseguir detectar patrones característicos en los espectros Raman y LIBS de cada tipo de muestra para contribuir al desarrollo de un algoritmo que mejore la detección de compuestos binarios combinando ambas técnicas.

Necesitamos muestrear varios tipos de mezclas entre compuestos con diferentes proporciones, por tanto, lo inmediatamente claro es realizar muestras separadas e individuales de cada tipo de mezcla, cada una de ellas en una proporción diferente

por mezcla.

Lo que más nos interesaba era la mejora en la detección de compuestos que se encuentran en pequeñas proporciones, pues suele ser siempre lo más complicado. Por tanto, se dio más importancia a las mezclas con proporciones extremas entre uno y otro compuesto. Como base experimental se establecieron las siguientes proporciones entre pares de compuestos: 100-0, 99-01, 90-10, 75-25, 50-50, 25-75, 10-90, 01-99, 0-100 en porcentaje en peso (%/g). Estas se aplicaban a cada uno de los 3 bloques de mezclas diferentes: AB, AC, BC.

Con todo esto se pretendía tener una amplia gama de escenarios diferentes, priorizando aquellos con proporciones muy desiguales entre los compuestos, que pudieran llegar a aparecer en Marte, para ver como se comportaban las técnicas espectroscópicas ante ellos. Información que se considera muy valiosa para saber como tratar los futuros datos que nos lleguen desde el planeta rojo.

5.3. Elección de compuestos:

Los compuestos base utilizados para realizar las muestras a estudiar son el Sulfato de Magnesio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), asignándole la abreviatura de compuesto A, el Sulfato de Sodio anhidro (Na_2SO_4), compuesto B, y el Cloruro de Magnesio hexahidratado, ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), compuesto C.

Cada uno de los tres compuestos aparecen en la naturaleza terrestre en forma mineral, y en la bibliografía pueden encontrarse más comúnmente por sus nombres mineralógicos. El sulfato de magnesio heptahidratado es generalmente conocido como ‘Epsomita’ mientras que el de sodio anhidro se llama ‘Thenardita’, y el cloruro de sodio hexahidratado tiene el nombre, menos usado, de ‘Bischofita’.

Estos tres compuestos no han sido seleccionados al azar sino todo lo contrario, son compuestos con una importancia remarcable en la astrobiología. Siguiendo siempre el rumbo de la misión espacial *Mars 2020*, que tiene como objetivo elevar la capacidad de análisis y el conocimiento sobre el planeta vecino en propósito de varios retos, entre los cuales se halla el descubrimiento de algún resto de vida extraterrestre en el Sistema Solar.[51]

La elección de materiales se atiene al conocimiento previo de la presencia de estos compuestos en cuerpos celestes tales como, el satélite de Júpiter, Europa, de conocido interés astrobiológico. Donde varios estudios han demostrado la existencia de sulfatos de magnesio hidratados y sulfatos y/o carbonatos de sodio [52], la mayoría partiendo de los datos tomados por la sonda espacial *Galileo*, más específicamente por el espectrómetro en el infrarrojo cercano (*NIMS*) que esta llevaba equipado durante su misión (1989-2003).[53] Esta se centró sobre todo en la composición del océano subsuperficial de Europa, donde se mostraba una presencia del 4-3% de

epsomita en los espectros.[54] A pesar de que los sulfatos hidratados de Mg y Na dominaran entre las sales precipitadas, las soluciones restantes se enriquecen en Cl, y las sales de cloruros de K, Na y Mg pueden llegar a precipitarse de las salmueras formadas.[55]

Estos descubrimientos no hacen más que respaldar numerosas hipótesis sobre la composición elemental del satélite, que predecía la estabilidad de la epsomita frente a la irradiación y la deshidratación previsibles en la superficie de Europa [56], y sobre la búsqueda de vida, dado que iones de sodio, magnesio, azufre, carbón, y oxígeno son nutrientes indispensables para los organismos vivientes.[57]

Sin embargo, el mayor peso en la selección de los compuestos bajo estudio recae sobre los conocimientos previos del planeta rojo. Ya desde la misión *Viking* de 1976, se ha predicho la existencia de sulfatos de magnesio en la superficie de Marte. Las medidas orbitales recientes, de hecho, sugieren que los sulfatos de magnesio son bastante abundantes en la superficie marciana. Por otro lado, los análisis químicos realizados por módulos de aterrizaje respaldan la conclusión de que los sulfatos de magnesio hidratados pueden ser una fuente de las cantidades significativas de hidrógeno ecuatorial cerca de la superficie observadas por los espectrómetros de neutrones y de rayos gamma en la nave espacial *Mars Odyssey*. [58]

Ahora, la evidencia de las sales de sulfato hidratadas es particularmente fuerte puesto que se basa en un robusto y diverso conjunto de datos adquiridos por espectroscopia de rayos X y de partículas alfa (*APXS*, *Pathfinder* y los MER [*Mars Exploration Rovers*] rovers *Spirit* y *Opportunity*), y por espectrometría de rayos ultravioleta-visible (UV-vis) tomados por el espectrómetro *Omega* de la misión *Mars Express* de la ESA. [59] En particular, la presencia de cantidades significativas de sulfatos de magnesio en sólidos y sedimentos ha sido demostrada [60], así como la existencia de sulfatos de magnesio con grados de hidratación superiores a la ‘kieserita’ ($MgSO_4 \cdot H_2O$) en regiones ecuatoriales de la superficie.[61]

Todo esto refuerza el objetivo de la identificación in situ de los estados de hidratación de los sulfatos de magnesio que será crucial en las futuras misiones superficiales en Marte con el fin de avanzar en nuestro conocimiento de la historia hidrológica del planeta vecino, así como el potencial para albergar vida en él.[62]

5.4. Equipo y parámetros técnicos

5.4.1. Equipo instrumental

Los equipos espectroscópicos de que se ha dispuesto para la realización de este proyecto destacan por su alto grado de complejidad y calidad. Todos ellos son equipos relativamente nuevos y en estado óptimo para su utilización. A continuación se expondrán las especificaciones técnicas de los distintos dispositivos que los

componen.

Equipo de espectroscopía Raman de 785nm

- Láser BWTEK BRM-OEM-785, con un tamaño de spot de 80 micras.
- Sonda focalización/colección BWTEK BAC100-785E, enfoque con una lente de aproximadamente 20x .
- Espectrómetro BWTEK Prime T BTC661E-785CUST.
- CCD Hamamatsu S10141-1107S.



Figura 5.6: Fotografía del equipo de espectroscopía Raman de 785 nm. Se trata de un equipo portátil para el uso en aplicaciones de campo desarrollado por los investigadores de la unidad asociada UVa-CSIC.

Equipo de espectroscopía Raman de 532nm

- Se trata del simulador del RLS original, desarrollado por la Unidad Asociada UVA-CAB y el INTA.

Este instrumento imita el modo operativo del instrumento RLS de Exomars, lo que resulta en una adquisición automatizada utilizando los mejores parámetros posibles, considerando las restricciones del instrumento RLS. Utiliza componentes desarrollados de forma exclusiva bajo las exigencias de la misión, como un espectrómetro de transmisión con una CCD acoplada y un láser CW con un tamaño de spot de 50 micras.[63]

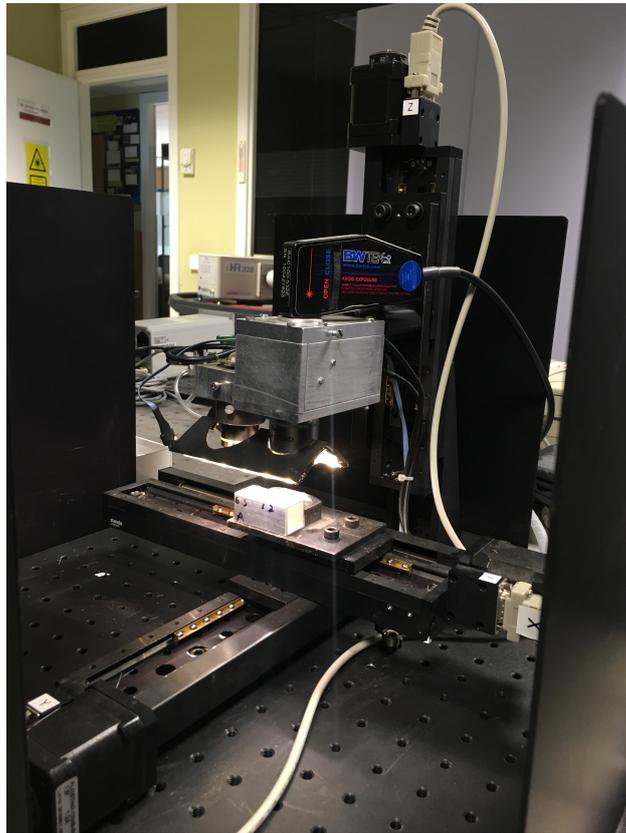


Figura 5.7: Fotografía del equipo de espectroscopía Raman de 532 nm. Se trata de un simulador con raíles para el movimiento automático del cabezal óptico.

Equipo de espectroscopía LIBS

- Láser pulsado Nd:YAG, usando su segundo armónico (532 nm), con una longitud de pulso de 6 ns y 60 mJ de energía. El área de análisis es del orden de unos pocos cientos de micras.
- Enfoque con una lente de 50 mm.

- Espectrómetro Andor Mechelle500.
- Cámara colectora iStar Andor iCCD con DDG integrado. Donde un Digital Delay Generator es esencialmente un generador de retardos para sincronismo.

5.4.2. Elección de longitud de onda

Otro de los factores que debe ser evaluado por su elevada complejidad es la diferencia provocada en los espectros Raman por el uso de diferentes longitudes de onda en la fuente láser. La mejor opción para la exploración planetaria ha sido un tema ampliamente discutido en la bibliografía sin llegar a un acuerdo mayoritario.

Para este proyecto se decide trabajar con dos tipos de longitudes de onda para la técnica Raman con el objetivo de estudiar sus ventajas e inconvenientes en el tratamiento de datos. Aunque, bajo la opinión del gran conjunto de expertos que componen la unidad asociada UVA-CSIC al centro de Astrobiología se consolidó la fuente de excitación de 532 nm como aquella que proporciona mejores resultados cuando se busca buena resolución, límites de detección bajos, detección de biomarcadores y capacidades mineralógicas. [64]

Los motivos de esta elección final atienden a varios aspectos analíticos. Uno de los más fundamentales es el relacionado con la intensidad Raman que, como ya explicamos en la introducción teórica se incrementa con menores longitudes de onda, proporcionando una eficiencia cinco veces superior para el láser de 532 nm frente al de 785 nm. Repercutiendo de forma análoga en la escala de tiempos del experimento, donde para obtener una señal adecuada deberemos escanear durante periodos menores, lo que supone un ahorro fundamental en recursos para las aplicaciones planetarias.

En entornos tan inhóspitos como Marte se tiene que estar preparado para encontrarse con una gama de materiales extremadamente amplia para ser abarcada por una sola técnica, por ello el tamaño del rango espectral proporcionado por la longitud de onda seleccionada es trascendental. Aquí se vuelve a presentar otra ventaja clara del Raman de 532 nm frente a sus competidores (ver *Tabla 1.1*), ofreciendo una compresión del rango mucho más amplio pero sin llegar a poseer una frecuencia tan alta como para poder dañar las muestras durante el análisis. Entonces al proyectar todo este espectro en una CCD con un tamaño físico determinado (1.5 - 2 cm) si se utiliza un láser de 785 nm no cabría el rango de emisión del ‘stretching’ del agua aunque tenga una mejor resolución, por ejemplo. Pero al usar el de 532 nm, como la compresión de los 4000 cm^{-1} es mayor, el espacio físico de la CCD es suficiente para abarcar y representar mayor rango, a cambio de que se pierda resolución. Así se consigue explicar también los futuros efectos en los espectros debidos a la sensibilidad de ambos equipos.

Quizá la desventaja más importante de la longitud de onda de 532 nm frente a la de 785 nm es el aumento de la probabilidad de aparición de la fluorescencia que pueda llegar a provocar una muestra.

Finalmente, la conclusión más clara que se saca después de haber planteado infinidad de situaciones en que una u otra longitud de onda proporciona más o menos ventajas, es que no existe un láser determinado que sea la receta perfecta para todo. Cada elección conlleva sus pros y sus contras, por lo que lo mejor que se puede hacer es tratar de conocer las exigencias a las que se va a enfrentar el instrumento en la mayor medida posible.

Teniendo esta premisa clara, en computo global el Raman de 532 nm está en el punto intermedio entre un instrumento con una buena resolución que me permite hacer buena mineralogía, pero además tiene un límite de detección lo suficientemente bajo como para ver orgánicos a una concentración de ppm. Y fundamentalmente, esto es el principal motivo para su elección por parte de *SuperCam* y *ExoMars*. Motivo por el cual, en los resultados finales del proyecto, tendrán más valor aquellos obtenidos por el instrumento con esta longitud de onda.

5.5. Fabricación de muestras y toma de espectros

Una vez establecido el formato del experimento, la clase de los compuestos a estudiar y los aparatos experimentales para llevarlo a cabo, se presentó el proceso de fabricación del tipo de muestras que mejor satisficiera las necesidades experimentales. Desde un principio se tuvo clara la importancia de crear unas muestras a partir de las mezclas de los compuestos base con el mayor grado posible de homogeneidad. Para conseguir esta propiedad en su grado más alto cuando se trata de la mezcla de varios compuestos minerales lo más recomendable es trabajar con disoluciones en líquidos disolventes. Sin embargo, ciñéndonos a la realidad con la que se topará el instrumento *SuperCam* sobre la superficie marciana, se trató de buscar una solución que respetara el estado completamente sólido de las muestras minerales. Entonces se tomó la decisión de mezclar las distintas muestras binarias de forma manual.

Se hicieron, en un principio, 2g de muestra por cada tipo de mezcla para cada uno de los tres bloques de mezclas binarias. Haciendo el sencillo cálculo estequiométrico para cada valor del porcentaje en peso de cada mezcla, se determinaba cuanta masa de cada tipo de compuesto emplear. Con la ayuda de una balanza de precisión se adquiría la cantidad requerida en cada caso por separado. Acto seguido, para incrementar todo lo posible la futura homogeneidad de la muestra se vertían los dos componentes sobre mortero de mármol, previamente lavado a conciencia con un disolvente potente para eliminar cualquier restos de impurezas externas, y se mezclaban entre sí de forma arbitraria. Pero no solo eso, sobre el mortero, los compuestos se mezclaban y también se machacaban a la vez, durante varios minutos, hasta que

se consiguiera un tamaño de grano lo menor posible que otorgara otro plus de homogeneidad al proceso. Una vez conseguido el estado deseado, se encapsulaban las mezclas en pequeñas pipetas y se clasificaban.

A pesar de haber realizado los procesos de fabricación de las muestras de la mejor manera posible, se empezaron a notar alteraciones en la composición de ciertas mezclas poco tiempo después dentro de las propias pipetas cerradas herméticamente. Las mezclas iniciales tenían un aspecto muy parecido a un polvo blanquecino, sin embargo, posteriormente comenzaban a adquirir un aspecto granulado y a precipitar pequeñas cantidades de lo que después se supo que era agua. Este proceso se explicó por el marcado carácter higroscópico que poseían los compuestos B, sulfato de sodio anhidro, y C, cloruro de magnesio. La higroscopicidad se trata de una capacidad de los materiales para absorber la humedad de la atmósfera e hidratarse, y ha supuesto en el desarrollo completo de este trabajo una gran fuente de errores, modificaciones, y comeduras de cabeza.

5.5.1. Elaboración de las mezclas en pastillas

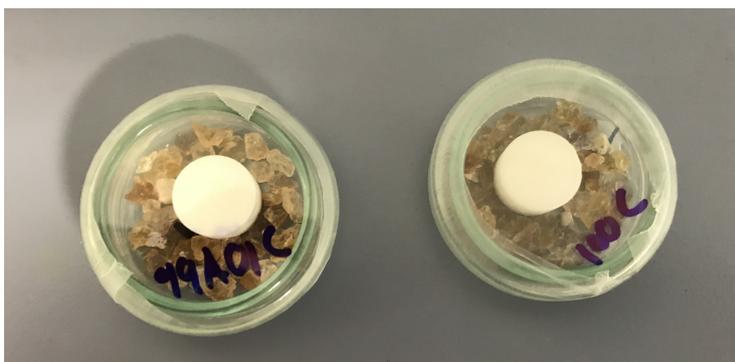


Figura 5.8: Fotografía de dos de las pastillas fabricadas almacenadas en capsulas de vidrio petri con cierre hermético y agente desecante para evitar la absorción de humedad atmosférica inducida por el carácter higroscópico. Como se puede llegar a observar, se trata de las pastillas 99%A-01%C y 100%C.

Aunque las tecnologías espectroscópicas que entran en juego son prácticamente no destructivas, el uso del potente láser del LIBS sobre las mezclas en su estado molido era completamente inviable porque producía una ablación desmesurada. Para atajar este fenómeno se propuso la fabricación de pastillas lo más compactas posible. Con este propósito se hizo uso de una prensa de acero de 10 toneladas, con un molde en forma cilíndrica de 1.5 cm de diámetro. El grosor de las pastillas variaba en función de la cantidad de mezcla introducida en el molde; para optimizar los recursos se trató de buscar un compromiso entre un mínimo grosor y una robustez adecuada. Pero como esta robustez dependía mucho de que compuestos base se mezclaran y

en que proporción, se presentaron infinidad de momentos durante la toma de los espectros en que la ablación láser provocaba la fractura de las pastillas y tocaba volver a rehacerlas repitiendo todo el procedimiento explicado. Concretamente, durante la técnica LIBS en muchas ocasiones el haz perforaba por completo la pastilla impidiendo la formación de plasma.

Al final del experimento, se habían realizado más de 24 pastillas: 3 de los componentes puros y 21 de las distintas mezclas, más todas aquellas que tuvieron que rehacerse.

5.5.2. Proceso de adquisición de espectros

Para poder emprender esta investigación, previamente se tuvieron que adquirir los conocimientos prácticos necesarios para el correcto manejo de estos equipos espectroscópicos tan complejos. También se realizó un proceso supervisado de calibración de cada uno de los instrumentos mediante el uso de lámparas espectrales de He-Ne y de Hg como referencias. Aun con eso, la variabilidad en el aspecto de los espectros para un mismo bloque de mezclas con diferentes proporciones era bastante alta y, por muy metódico que se pretendiera ser, era necesario un ajuste prácticamente personalizado de ciertos parámetros de los láseres y de los espectrómetros. Este ajuste personalizado se realizaba sobre todo durante las mediciones con el LIBS, mientras que cuando se tomaban espectros con el Raman de 785 nm la labor más tediosa consistía en el enfoque individual de cada muestra, que se debía realizar manualmente antes de cada adquisición.

<i>Componente</i>	<i>Parámetros modificables</i>
Litron Laser	Repetition Rate (<i>Hz</i>) Laser Energy (%)
Andor Solis Spectrometer	Delay (μs) Width (μs)

Tabla 5.1: Esquema de los parámetros ajustables en cada medición para los dos componentes principales del equipo LIBS. *Repetition Rate*: frecuencia de los pulsos; *Laser Energy*: porcentaje de la energía máxima (60 mJ) por pulso láser; *Delay*: tiempo de retardo; *Width*: tiempo de integración.

Todos los espectros que se tomaban manualmente tenían que validarse para ser guardados y contabilizados para el análisis de datos. Este control de calidad se basaba en compararlos con un espectro modelo que se consultaba en la bibliografía, pues podían darse alteraciones debidas a muchos factores como la cantidad de ruido captado, aparición de rayos cósmicos (muy inusual), saturación del detector y fallos

en el enfoque.

Cuando se utilizaba el Raman de 532 nm, al tratarse de un simulador automático, cuenta con un complejísimo algoritmo de comportamiento que elegía los mejores parámetros para cada medición particular del Raman de *ExoMars* desarrollado por miembros de esta unidad asociada.[65][66]

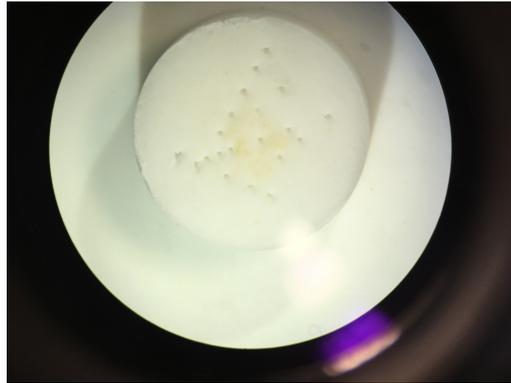


Figura 5.9: Fotografía del estado de una pastilla después de realizar las mediciones con LIBS. En este caso particular la ablación era discreta.

Para el tratamiento, se recopilaron 20 espectros por cada tipo de muestra para cada bloque de mezclas con el Raman de 785nm, originando un total de 480 espectros. Lo mismo ocurrió para el caso del LIBS donde se tomaron 480 espectros válidos, más todos aquellos defectuosos incontabilizados. Esto supone un total de 960 espectros adquiridos de forma manual por el autor de este proyecto, invirtiendo aproximadamente 20 días de dedicación exclusiva.

A todos estos hay que sumarles los 60 espectros por cada tipo de muestra para cada bloque de mezclas que se tomaron con el Raman de 532 nm de forma automática con el simulador, que se traduce en otros 1440 espectros válidos.

Todo esto supuso un total de 2400 espectros para garantizar un análisis de datos riguroso.

Capítulo 6

Evaluación de los espectros

Antes de emprender esta evaluación de los espectros obtenidos, es conveniente advertir varias características de la propia naturaleza de los compuestos y del equipo utilizados que serán trascendentes a la hora de comprender los espectros y analizarlos.

6.1. Consideraciones previas

Cuando se pretenden analizar diferentes escenarios para cuantificar muestras con Raman y LIBS, se deben tener siempre presentes las limitaciones de cada una. Es necesario conocer previamente los casos en que LIBS pueda tener problemas caracterizando una muestra o aquellos en los que la técnica conflictiva sea el Raman. También debemos preguntarnos si estos casos aparecerán de manera alterna, o si existirán situaciones en que ambas técnicas sean poco provechosas. La aparición de este tipo de situaciones en un contexto analítico como el de este proyecto es inevitable y tendremos que lidiar lo mejor posibles con ellas. Para ello hemos tratado de exponer a continuación aquellas características o situaciones que puedan desencadenar cualquiera de los escenarios.

Si comenzamos con la técnica Raman, los espectros de sulfatos con diferentes cationes van proporcionar escenarios donde las mezclas intermedias sean difíciles de distinguir. Por eso el compuesto C se seleccionó para obtener diferentes características Raman a los de A y B. El cloruro hidratado, aunque el cloro sea invisible en Raman, proporcionará las características del agua y servirá para ese propósito. También se darán efectos en cualquiera de los elementos debidos a la simple presencia del agua, que tenderán a ensanchar las bandas y difuminar los multipletes.

En condiciones terrestres y con nuestra configuración experimental, el cloro o el azufre no pueden ser detectados por el LIBS. Dicho esto, la mezcla AC entre un sulfato y el cloruro, al tener el mismo catión magnesio proporcionará un escenario

donde el LIBS no podrá detectar ningún otro elemento para comparar, dando malos resultados para los cálculos quimiométricos.

Otro de los principales problemas para la cuantificación con datos LIBS es la alta variabilidad de los resultados de un espectro a otro, incluso en la misma muestra. Las diferencias en la energía del pulso, los efectos de la matriz, las fluctuaciones de las condiciones del plasma, conducen a un enfoque complicado cuando se intenta realizar una quimiometría basada en los espectros LIBS. Tratando de superar este problema se promediando un mínimo de 20 disparos por tipo de muestra.

6.1.1. Higroscopicidad

Por otro lado, una de las principales consideraciones con las que deberemos trabajar y que afecta a las dos técnicas espectroscópicas es el carácter higroscópico que presentan el sulfato de sodio anhidro (B) y, con mayor trascendencia, el cloruro de magnesio hexahidratado (C). Particularmente, el caso del cloruro de magnesio es el que más problemas nos ha presentado durante todo el experimento.

Ya desde los primeros estadios del proyecto, la propiedad de higroscopicidad del cloruro ha condicionado cambios y provocado muchos problemas. Desde el momento de la realización de las pastillas se tuvo que tener gran cuidado con el trato de cualquier mezcla que contuviera cloruro, puesto que un contacto directo con el ambiente de pocos minutos era suficiente para que la mezcla comenzara a hidratarse y posteriormente a precipitar pequeñas gotas de agua sobre su superficie al saturarse. Por tanto, se decidió almacenar todas las pastillas, introducidas cada una en una bolsita de plástico a su vez, en un recipiente desecador del laboratorio.

Más concretamente, las pastillas de las mezclas BC tuvieron que rehacerse en muchas ocasiones hasta que detectamos este comportamiento porque se degradaban demasiado rápido en contacto con el ambiente y dejaban de ser aptas para el estudio, puesto que, durante los análisis con LIBS la gran potencia láser producía una zona ablacionada demasiado profunda que impedía la salida de toda la emisión radiactiva útil y los espectros eran demasiado débiles. Para combatir este efecto no quedó más remedio que jugar con las variables del equipo técnico del LIBS, como el tiempo de integración, la tasa de repetición del pulso y el tiempo de apertura del detector para conseguir mejorar los resultados y reducir el daño superficial sobre la muestra.

Con el Raman el problema venía de la gran cantidad de agua que se detectaba, enmascarando el resto de emisiones interesantes. Como solución se propuso encapsular todas las muestras BC en pequeños recipientes de vidrio, compuesto que es invisible al Raman.

En consecuencia, como las medidas con el simulador eran las que más tiempo requerían, para realizarlas se decidió rehacer todas las mezclas que contuvieran el compuesto C y encapsularlas en pequeños recipientes de vidrio para aislarlas por

completo del ambiente.

6.1.2. Inhomogeneidad

Al observar los diferentes tamaños de spot láser en las tres técnicas, podemos ver que pasamos de un diámetro de 50 micras del Raman de 532 nm a 80 micras en el Raman de 785 nm y varios cientos de micras para LIBS. Esta diferencia se puede observar en los resultados, ya que las mezclas se hicieron utilizando muestras sólidas en polvo que, incluso con un tamaño de grano pequeño, pueden conducir a la presencia regiones heterogéneas. Siendo esta pérdida de homogeneidad espacial más evidente a medida que disminuimos el tamaño del spot láser. Este efecto debe tenerse en cuenta cuando se comparan los resultados de una técnica con otra y, en general, cuando se intenta fusionar los datos de dos instrumentos que ven diferentes áreas de la muestra.

Se comprobará posteriormente, pero la existencia de regiones de granos heterogéneas en las muestras es una evidencia. Estas se atribuyen al proceso de fabricación de las muestras, donde se han podido agrupar unos sulfatos con otros y en el proceso se hayan extendido en granos de tamaños mayores a las 100 micras.

6.2. Espectros Raman

6.2.1. Espectros Raman AB

En este caso se tiene una mezcla de dos sulfatos, donde el sulfato de magnesio está hidratado con 7 moléculas de agua. Para chequear ambos compuestos puros de forma independiente y estudiar su espectro se han utilizado los 60 espectros totales que hay por cada muestra, 40 con el Raman de 532 nm y 20 con el de 785 nm. Y si, antes de entrar en el estudio de las muestras mezcladas, dejamos claros algunos aspectos de ambos espectros puros, después será más fácil para el lector la comprensión de los espectros mezcla. Se toma esta decisión porque los sulfatos, en general, muestran espectros prácticamente inalterables con la naturaleza de cada catión que los complete, y son considerados un conglomerado de bandas perfectamente utilizable como patrón identificativo de cualquier tipo de sulfato. Ambos compuestos serán detectados en Raman únicamente por las bandas correspondientes a las vibraciones del ion sulfato con los respectivos metales, sodio y magnesio. También la epsomita proporcionará ciertas bandas o desplazamientos de bandas ya existentes a causa del agua con que está hidratada.

Las bandas que aparecen son el simple resultado de diversas formas de vibrar del ion sulfato. Las vibraciones metal-sulfato deberían aparecer a bajas frecuencias. Para el sulfato se conoce que tiene 9 modos normales de vibración ($3N - 6 = 9$),

donde el primer modo es el modo principal ν_1 que se trata de una elongación simétrica, o ‘stretching’, sin degeneración. Este modo principal se presenta en torno a 984 cm^{-1} para la epsomita. El segundo modo normal ν_2 es debido al movimiento de deformación simétrica, o ‘bending’, del ángulo de enlace con degeneración doble, lo que implica que aparezcan dos bandas en el espectro. Este doblete correspondiente al segundo modo normal se sitúa en, aproximadamente, 450 cm^{-1} y 465 cm^{-1} cada banda respectivamente. La aparición del tercer modo normal de vibración es debida al movimiento de elongación antisimétrica que conlleva un triplete en torno a 1100 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} . Para completar los 9 modos normales de vibración del sulfato sólo falta un cuarto modo de vibración debido a la deformación antisimétrica del ángulo de enlace que conlleva una degeneración triple reflejando un triplete de bandas en 620 cm^{-1} , 630 cm^{-1} y 645 cm^{-1} , ver *Figura 6.1*. Como se puede comprobar de forma gráfica, las elongaciones conllevan un desplazamiento Raman más alto, lo que implica un uso mayor de energía y por consiguiente una mayor intensidad Raman en el espectro.

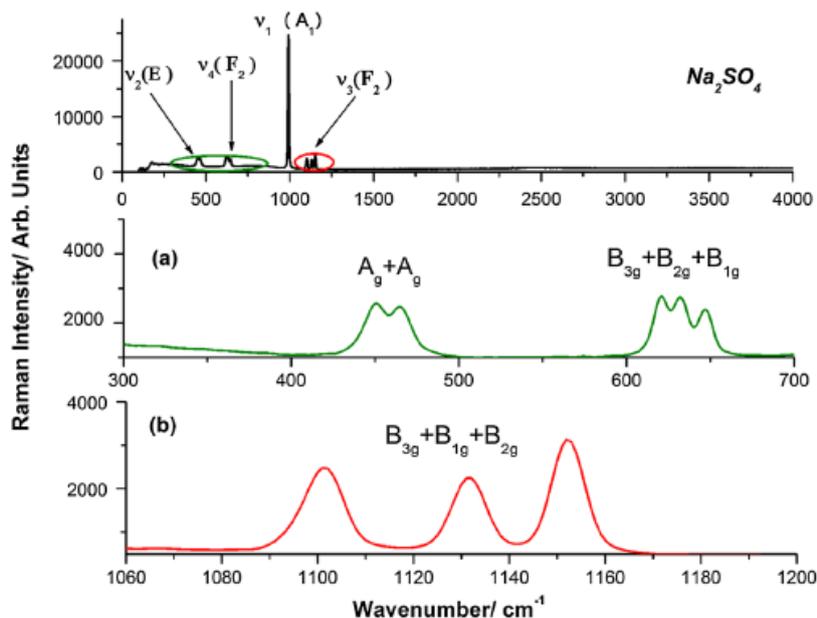


Figura 6.1: Bandas Raman del ion sulfato (SO_4^{2-}) y su correspondencia con los modos normales de vibración de este.

Este análisis de las bandas del ion sulfato en la epsomita satisface también la explicación del espectro completo del sulfato de sodio anhidro, compuesto B, excepto por una única discrepancia. En el espectro del sulfato de sodio la banda principal Raman correspondiente al primer modo normal de vibración del sulfato se encuentra desplazada hasta la posición de 993 cm^{-1} a longitudes de onda menores. En la bi-

biografía se ha contrastado que en general estas dos bandas principales en realidad son subdivisiones de la banda principal del sulfato, y su intensidad se centra en uno u otro punto en función de la cantidad de iones asociados o no asociados que se encuentren en la muestra.

Además, cualquiera podría percatarse, comparando estos dos espectros puros que también se da una diferencia en la forma de las zonas correspondientes a los dobletes y tripletes de los modos normales. En el espectro de la epsomita, estas degeneraciones son prácticamente imperceptibles y se vislumbran casi como un único pico más ancho, sin embargo en el caso del sulfato de sodio estos picos están perfectamente definidos. La deformación de los multipletes de estas regiones se atribuye a la reducción de la simetría que experimentan los iones sulfato, y esta reducción se produce por coordinación con el agua, captada nuevamente por su propiedad higroscópica, ver *Figura 6.2*.

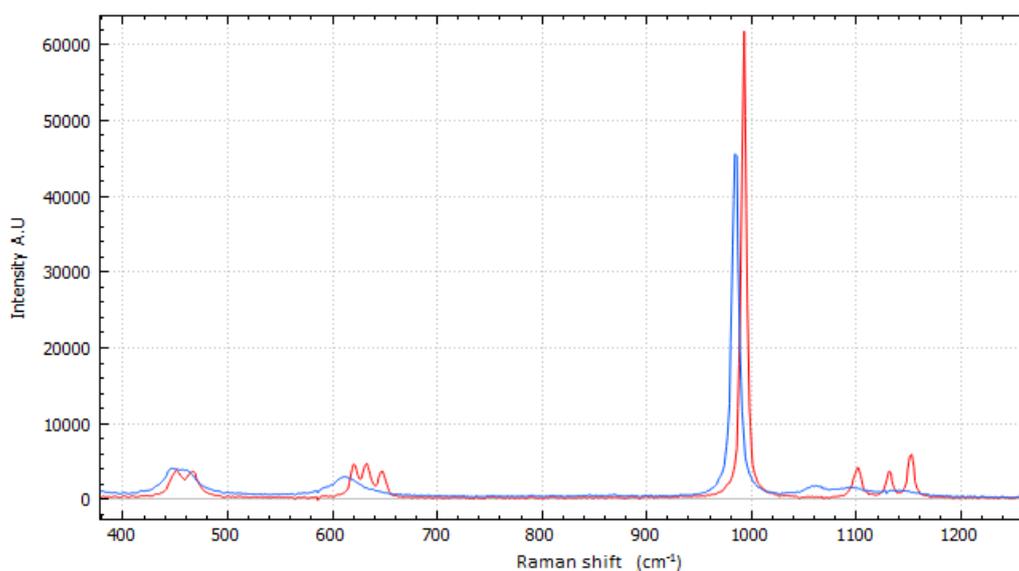


Figura 6.2: Fracción del espectro sin normalizar donde se comparan las formas de los picos debidos al sulfato para las muestras 100 %A (azul) y 100 %B (rojo), así como el desplazamiento del pico principal del sulfato.

Retomando el estudio del espectro de epsomita puro, debemos mencionar un par de bandas débiles pero perceptibles en torno a 250 cm^{-1} y 370 cm^{-1} que se corresponden a las perturbaciones que producen en el modo de vibrar los enlaces del magnesio cuando se unen a moléculas de agua.

Todo este análisis también es aplicable a los espectros de epsomita y sulfato de sodio adquiridos por el equipo de 532 nm , pero se debe tener en cuenta que se dan

algunos corrimientos en las posiciones de los picos aunque se trata de diferencias menores a 5 cm^{-1} , con lo que se podrán identificar de manera automática, acarreado estas desviaciones a errores desencadenados por la pérdida de resolución de este aparato frente al de 785 nm . No obstante, en los espectros tomados por el simulador, como su longitud de onda es menor proporciona un rango espectral bastante mayor provocando la aparición de una nueva banda de dimensiones a tener en cuenta para la epsomita. Esta banda de anchura considerable se sitúa en torno a 3000 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} , y es el resultado de una superposición de bandas fundamentales debidas al movimiento de elongación simétrica o ‘stretching’ del enlace O-H, causadas por la presencia de agua en la molécula de epsomita, ver *Figura 6.3*. No es de extrañar que la existencia del catión sodio no esté representada en ninguna parte, puesto que, como ya vimos en el estudio de la técnica analítica Raman, esta no detecta los cationes con enlaces iónicos de forma directa puesto que no están relacionados con los modos activos Raman.

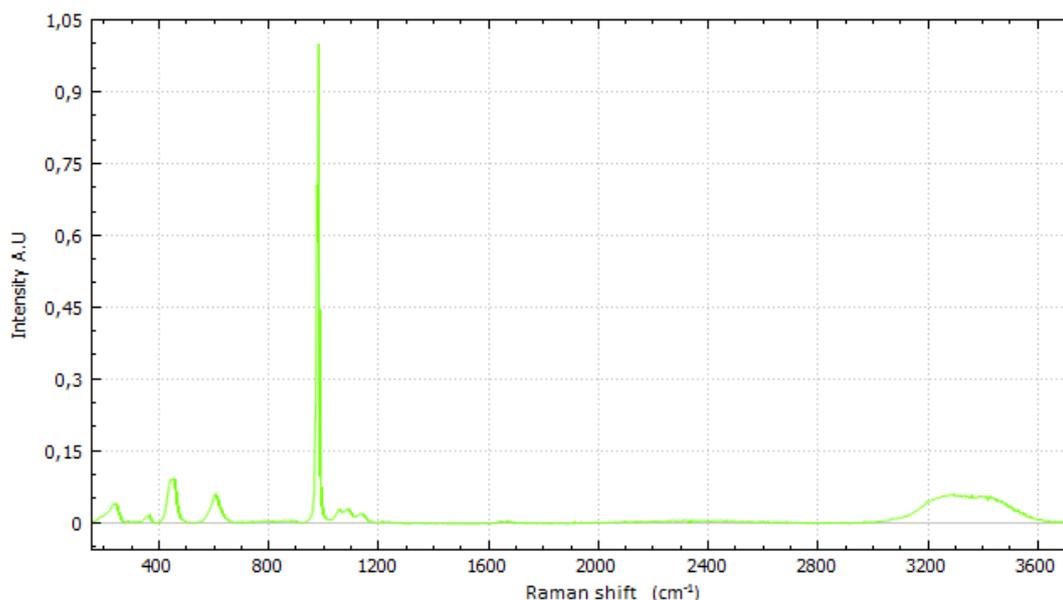


Figura 6.3: Espectro de 100%A tomado por el Raman de 532 nm normalizado por intensidad donde se aprecia la banda del ‘stretching’ del agua ($3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$). Agudizando un poco más la vista, también se pueden ver al comienzo del espectro las bandas débiles en torno a 250 y 370 cm^{-1} de los enlaces de magnesio con el agua.

En el momento en que se produce una mezcla de estos dos compuestos su espectro también se “mezcla” con un peso mayor de aquel compuesto que predomine. Para

las mezclas intermedias, cuando se representan los diferentes ratios de porcentaje en peso, se puede observar un punto de equilibrio entre las bandas principales de ambos sulfatos, sobre el cual va oscilando la población de especies hacia un lado o el otro en función de la concentración en peso, ver *Figura 6.4*. Este punto de equilibrio será de gran ayuda en lo posterior cuando se pretenda el análisis de datos univariable.

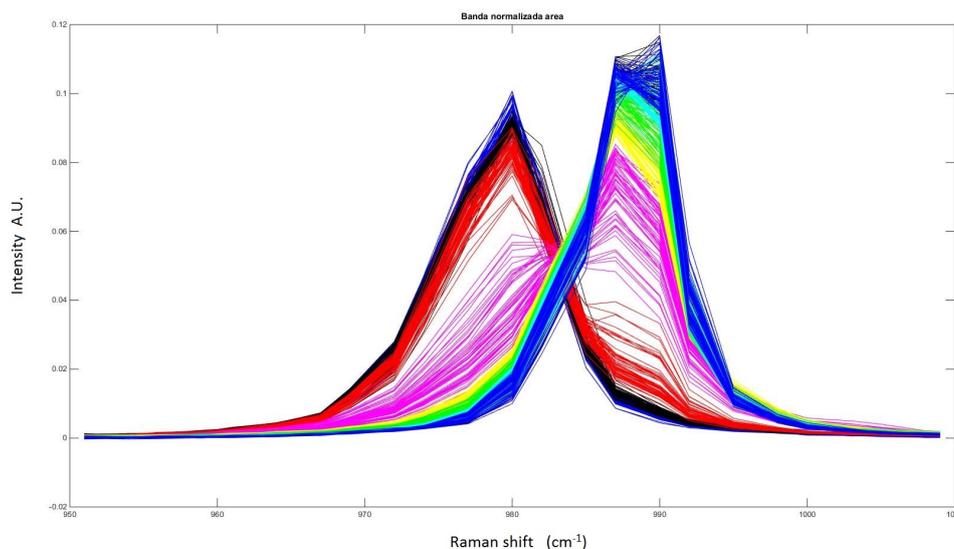


Figura 6.4: Región del espectro tomado por el Raman de 532 nm normalizada por área donde se comparan las zonas de los dos picos de referencia del sulfato para el set completo de mezclas AB. Los diferentes colores representan distintas concentraciones. Se observa claramente el punto de equilibrio y también la tendencia de cambio entre las poblaciones de sulfatos durante las mezclas intermedias.

6.2.2. Espectros Raman AC

Como ya se conocen todos los picos con mayor relevancia del espectro de la epsomita, se pasará directamente a evaluar el espectro del cloruro de magnesio hexahidratado puro. En él, nos topamos con una ausencia muy clara de picos predominantes por lo que tendremos que lidiar con un estudio muy minucioso, ver *Figura 6.5*. En orden de apariencia, nos topamos con un doblete poco marcado en 190 cm^{-1} y 210 cm^{-1} que se puede atribuir a las vibraciones entre el magnesio y el cloro; a continuación se aprecia otra pequeña banda en 365 cm^{-1} producto de la mezcla del ‘stretching’ con el ‘bending’ del enlace Mg-OH por la coordinación experimentada

alrededor del ion Mg^{2+} con las moléculas de agua, compuesto que proporciona la mayor aportación al espectro de este cloruro. Es también la responsable de la aparición de una banda bastante ancha entre 490 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , que se atribuye una combinación de picos de los elementos distintos, una contribución del triplete debido al Cl en 539 cm^{-1} , 547 cm^{-1} y 554 cm^{-1} más la superposición de dos bandas en 430 cm^{-1} y 650 cm^{-1} de dos modos ‘libracionales’ del agua pura. Además, el pico situado en 1600 cm^{-1} se debe al segundo modo normal de deformación simétrica o ‘bending’ del enlace O-H.

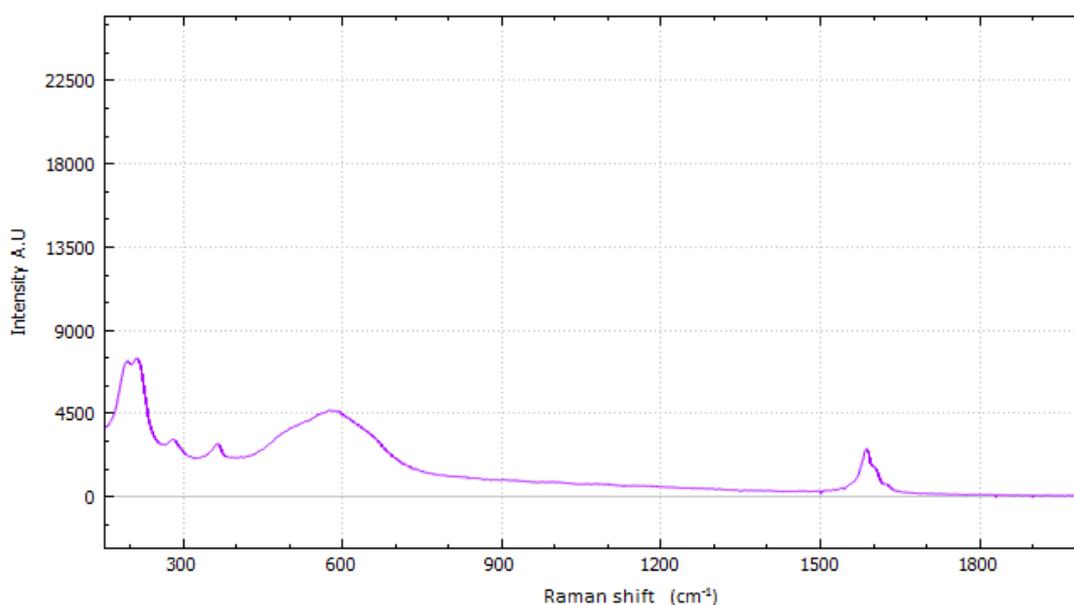


Figura 6.5: Espectro de 100 %C sin normalizar tomado por el Raman de 785 nm.

Fuera del alcance del 785 nm, se vuelve a apreciar un banda de anchura considerable que se sitúa en torno a 3100 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} , y es el resultado de una superposición de bandas fundamentales debidas al movimiento de elongación simétrica o ‘stretching’ del enlace O-H, únicamente apreciado en los espectros del simulador. Sin embargo, con el equipo de 532 nm se presenta muchísimo ruido en los espectros, lo que supone la aparición de multitud de picos pequeños que deforman el aspecto del espectro total, ver *Figura 6.6*. Este ruido inesperado tiene mucho que ver con gran interacción de la longitud de onda de excitación Raman con los enlaces derivados del agua, dotando de mucha más intensidad todas aquellas bandas relacionadas con estos enlaces.

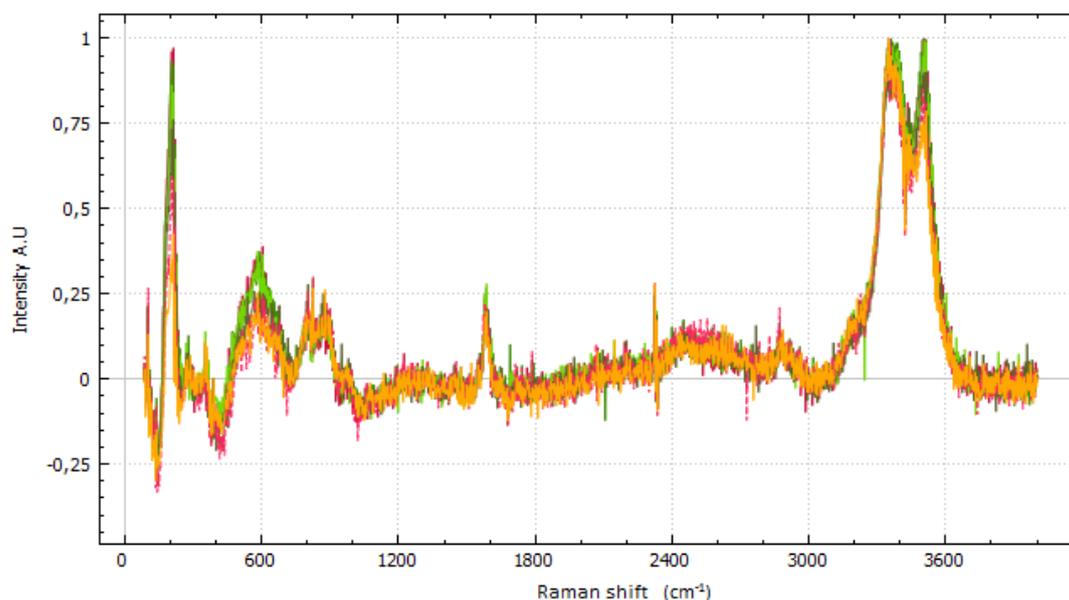


Figura 6.6: Espectro de 100 %C tomado por el Raman de 532 nm.

Cuando se analizan los espectros de las muestras con distintas proporciones AC, es fácil caracterizar cada una de las bandas presentes, que no son más que la suma de las bandas de los espectros puros. Sin embargo, en algunas zonas, hay varias bandas de ambos compuestos que coinciden y se superponen, en estos casos la mayor contribución a ellas es proporcional al grado de concentración de uno u otro compuesto. Normalmente, cuando existe una cantidad considerable de epsomita, la banda principal del sulfato es tan intensa que hace que el resto de picos pierdan importancia en una evaluación global si no fuera por las bandas debidas al agua que experimentan una ganancia de protagonismo respecto a los espectros puros al existir una doble contribución de este elemento por parte de ambos tipos de compuestos, ver *Figura 6.7*.

6.2.3. Espectros Raman BC

Este análisis se puede conocer viendo las discusiones anteriores sobre los espectros B y C puros. No obstante, cuando se pretende analizar los espectros de las muestras con diferentes proporciones nos topamos con una atenuación generalizada de las bandas que se habían identificado anteriormente como predominantes. Esta atenuación en todas las bandas dificulta muchísimo el análisis riguroso y la única explicación que se le puede atribuir es debida a la presencia tan exagerada de

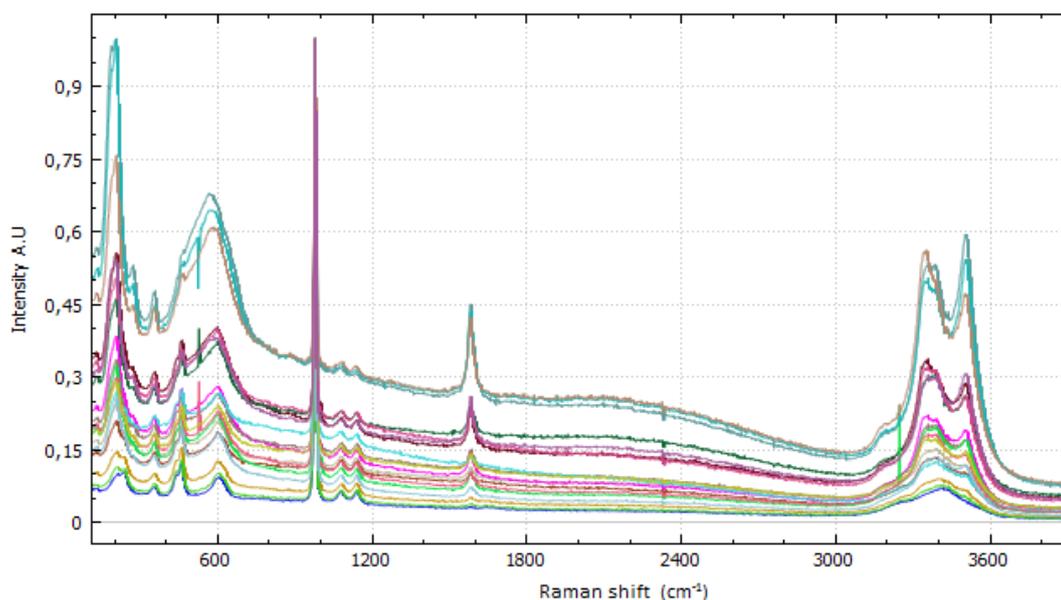


Figura 6.7: Espectro de 50%A-50%C tomado por el Raman de 532 nm. En él se pueden identificar cada uno de los picos caracterizados para los componentes puros, y con la relación entre sus intensidades nos podemos hacer una idea del cambio proporcional a la concentración que han experimentado.

moléculas de agua en la muestra.

Por otro lado, examinando simplemente los 20 espectros proporcionados por el equipo de 785 nm se han detectado graves efectos de la falta de homogeneidad en las pastillas. Como vemos en la *Figura 6.8*, se diferencian claramente dos tipos de espectros que mediante un análisis rápido se pueden identificar como los correspondientes a los compuestos B y C puro respectivamente, sin embargo se trata de las muestras 10%B-90%C en la que ambos compuestos están en proporciones muy diferentes.

Para poder sacar estas conclusiones de manera rigurosa se pasó a examinar muy exhaustivamente los 540 espectros proporcionados por el aparato de 532 nm para las diferentes proporciones. Desafortunadamente, la hipótesis de la falta de homogeneidad en la pastilla no hizo más que reforzarse. Como podemos ver en la *Figura 6.9* se vuelven a distinguir de forma clara los dos tipos de espectros de los compuestos puros aunque en realidad estos pertenezcan a la pastilla 50%B-50%C. Pero no solo eso, sino que cuando se ve el orden de captura de los espectros, se detecta que justo todos los espectros representados en rojo que refieren al B puro han sido adquiridos

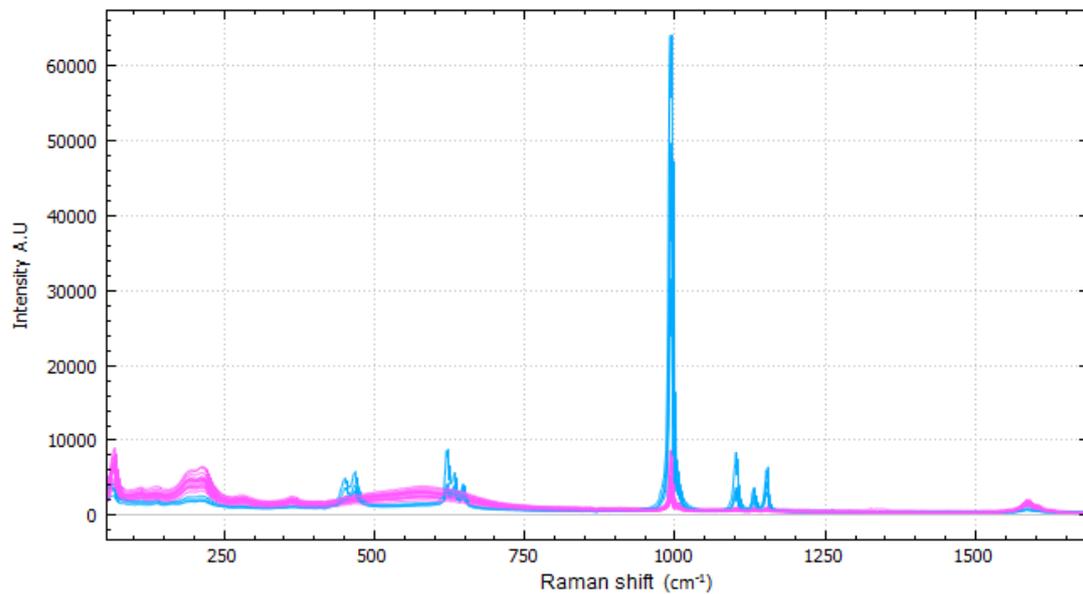


Figura 6.8: Espectro de 10%B-90%C tomado por el Raman de 785 nm. En él se pueden identificar los espectros de los componentes puros perfectamente definidos y separados. Como parece lógico, los espectros de lo que parece C puro se dieron para 16 de los 20 espectros totales, mientras que los 4 restantes se identifican claramente con el espectro B puro.

de manera consecutiva correspondiéndose con los espectros de 10 al 15 y del 40 al 44. Si tenemos en cuenta que el algoritmo con el que funciona el simulador de 532 nm establece mediciones consecutivas distanciadas 100 micras, es inmediato demostrar que durante esas medidas el spot láser estaba enfocando sobre zonas de B puro y que la mezcla no podría tratarse como homogénea. Es posible que se estuviera enfocando sobre granos de los compuestos puros que se hubieran formado durante la fabricación de tamaños de cientos de micras.

6.3. Espectros LIBS

El análisis e identificación de las bandas en los espectros LIBS sigue una metodología que difiere con la utilizada para el mismo propósito en Raman. Aquí, la base del posicionamiento de las bandas no posee ningún fundamento mecánico predecible como pasaba con los modos normales en Raman. Simplemente se basa en la contrastación de los resultados obtenidos frente a los espectros recopilados en grandes bases de datos LIBS creadas por organismos independientes en la comunidad científica a

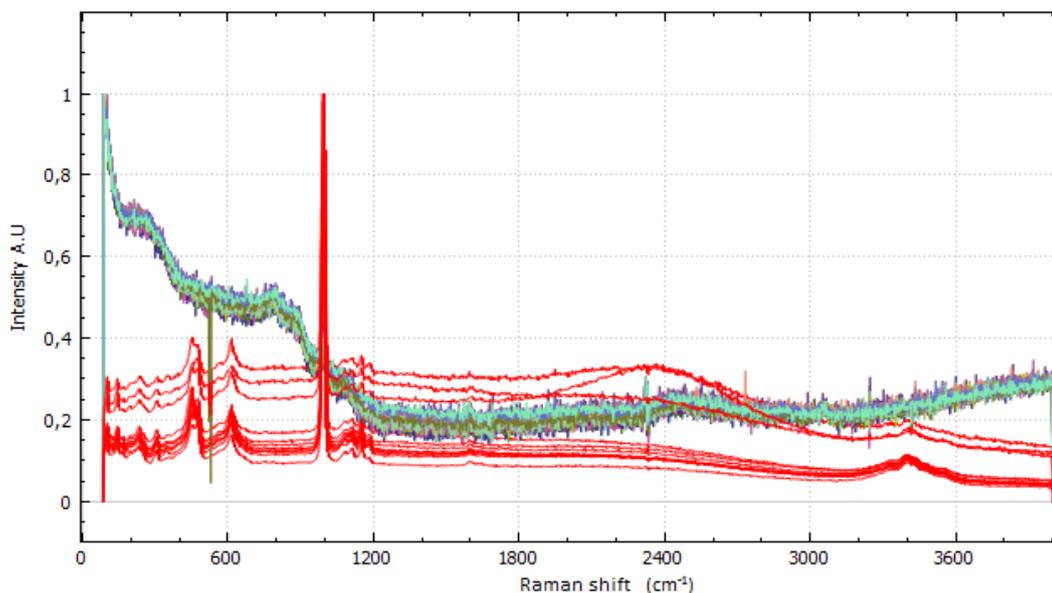


Figura 6.9: Espectro de 10%B-90%C tomado por el Raman de 785 nm. En él se pueden identificar los espectros de los componentes puros perfectamente definidos y separados. Como parece lógico, los espectros de lo que parece C puro se dieron para 16 de los 20 espectros totales, mientras que los 4 restantes se identifican claramente con el espectro B puro.

lo largo de toda la historia de la técnica. Estos espectros únicamente reflejan las bandas que provocan los elementos de que están constituidas las moléculas, pero no aparece ni rastro del tipo de molécula.

Como se lleva haciendo durante todos los análisis de espectros, lo más sencillo es estudiar primeramente los espectros de las sustancias puras por separado y después evaluar si existen modificaciones en los espectros mezcla. Y debido a las fluctuaciones de las intensidades de las bandas para espectros de compuestos idénticos se toma la decisión de evaluar únicamente las 3 regiones de picos más intensas de cada compuesto con el fin de evitar lo máximo posible ser confundidos por los efectos de matriz típicos de la técnica, que empeorarían los posteriores análisis quimiométricos.

6.3.1. Espectros LIBS AB

Centrándonos primero en el espectro LIBS de la epsomita, vemos que destaca claramente por encima del resto de bandas un triplete situado en 516.7 nm, 517.2 nm y 518.3 nm, que, contrastando con bases de espectros, se han identificado con

bandas secundarias del magnesio. Remarco el adjetivo secundarias, porque lo habitual en los espectros identificados del Mg es la supremacía de una banda en 285.5 aproximadamente; sin embargo, en nuestros espectros esta banda no tiene apenas relevancia debido a que nuestro equipo LIBS no capta con fidelidad las emisiones de rango ultravioleta por cuestiones de sensibilidad instrumental. En segundo lugar por intensidad, se sitúa otro triplete, en este caso en 382.9 nm, 383.2 nm y 383.8 nm, que también se identifica con el Mg. Y por último, la tercera región con mayor intensidad espectral se corresponde con un doblete en 766.6 nm y 770 nm, debido al oxígeno, ver *Figura 6.10*.

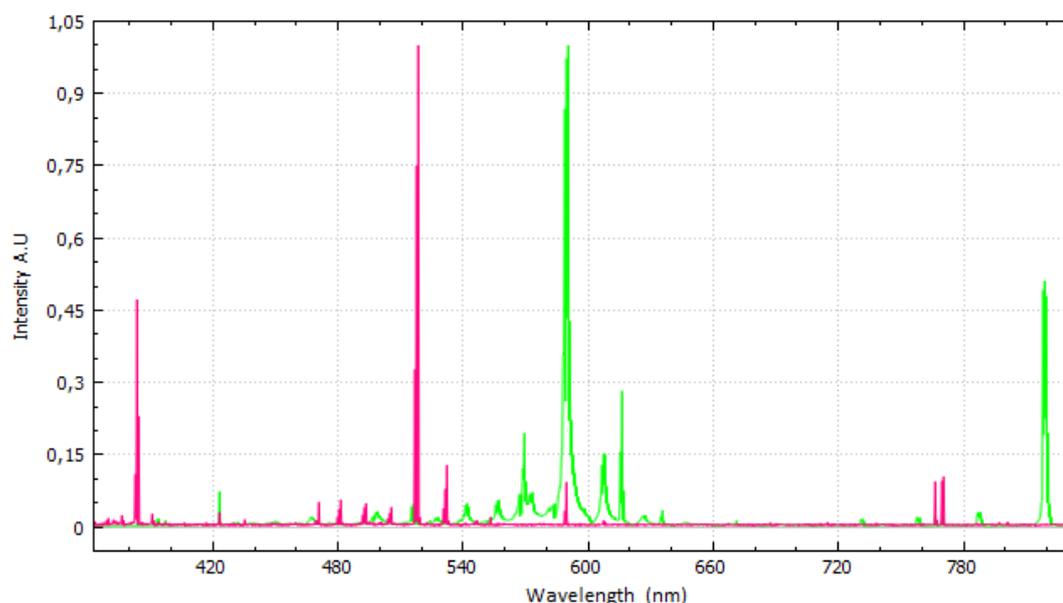


Figura 6.10: Comparación de la zona relevante de los espectros normalizados por intensidad de 100%A (rosa) y 100%B (verde) tomados con el LIBS. En ellos se pueden identificar todos los picos principales comentados en el análisis.

Si pasamos a evaluar el espectro del sulfato de sodio, lo más llamativo a primera vista es un triplete entre 588.8 nm y 589.8 nm identificado como el producto de la autoabsorción de la banda principal del sodio que presentaría un doblete en 589 nm y 589.6 nm. Este fenómeno tiene lugar porque su intensidad es tal que colapsa el detector y la lectura está sobresaturada. Entonces, en este tipo de situaciones lo más recomendable es tratar como pico principal aquel que esté lo suficientemente alejado de esta zona conflictiva y ofrezca también una gran intensidad. Para nuestro caso se seleccionó un doblete situado en 818.4 nm y 819.6 nm, también debido al Na.

Finalmente, cabe señalar que la tercera región en intensidad se identifica con un doblete situado en 615.5 nm y 616.1 nm que no pudimos contrastar con la bibliografía porque su aparición se cree debida al efecto anómalo de la autoabsorción de la banda principal del sodio, ver *Figura 6.11*. Tal será el efecto de la gran intensidad LIBS proporcionada por el sodio que, lo que constituía la tercera banda más relevante en el espectro de la epsomita, el doblete debido al oxígeno en este caso aparece con una intensidad realmente despreciable.

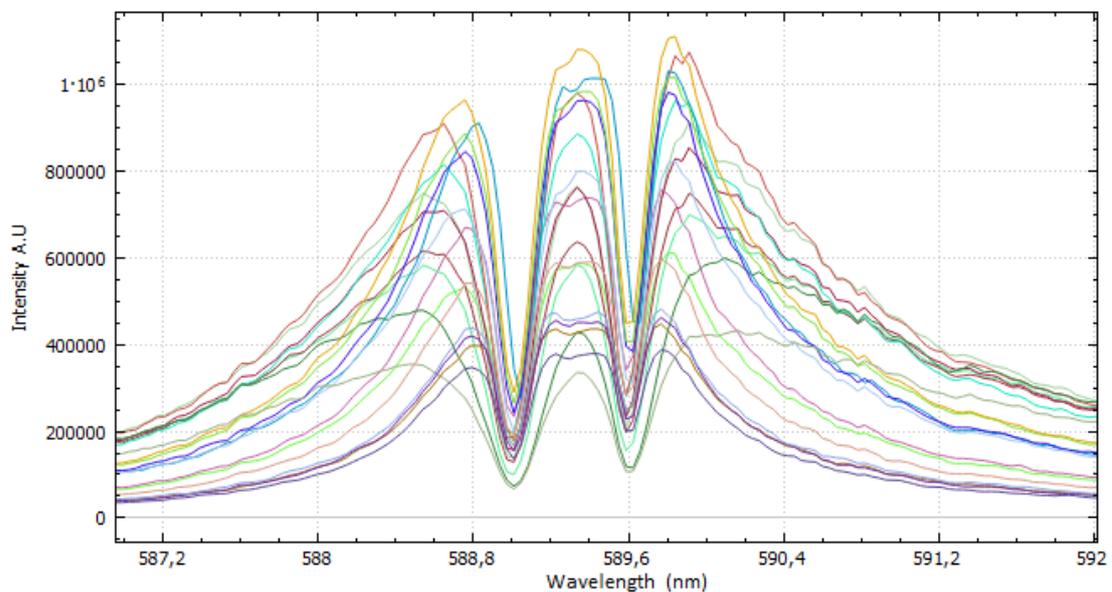


Figura 6.11: Representación de la autoabsorción del sodio en la muestra 100%A para los 20 espectros tomados con el LIBS. Se aprecia que es un fenómeno totalmente determinista, sin variaciones.

Siguiendo la línea de comportamiento ya conocida, los espectros de las mezclas con diferentes proporciones presentan una variabilidad en la intensidad LIBS de los picos característicos directamente proporcional al porcentaje en peso de la muestra respectiva. El espectro pasa a ser una mezcla de los espectros de las sustancias puras a grandes rasgos, obviando pequeñas bandas que pueden llegar a aparecer debidas a interacciones entre ambos compuestos.

6.3.2. Espectros LIBS BC

Conocidas ya las tres bandas principales del espectro del sulfato de sodio (B) sólo queda evaluar el del cloruro de magnesio (C). Para este compuesto existen tres regiones con intensidad máxima en el espectro y la elección de banda principal no podrá atenerse exclusivamente a la relevancia en intensidad, sino que habremos de valorar a qué elementos se corresponden y, con ese criterio, seleccionarla. En orden de aparición en el espectro están, primero, un conglomerado de picos entre 279 nm y 280.3 nm que la explicamos como consecuencia de la banda principal del Mg en LIBS mencionada anteriormente. A continuación, se aprecia un pico solitario y bien definido en 532.1 nm. Esta banda tiene una procedencia curiosa y hasta ahora obviada; se trata de la propia longitud de onda del haz láser incidente que, debido a gran reflectancia mostrada por el compuesto cristalino, es captada por el detector y contribuye con mucha influencia en el espectro. Y después observamos el triplete situado en 516.7 nm, 517.2 nm y 518.3 nm, que, como era de esperar, se debe al elemento Mg, ver *Figura 6.12*.

Para seleccionar una de las bandas más intensas que mejor se comporte, como referencia de la proporción de compuesto, se estudiaron los espectros mezcla BC en sus distintas proporciones. Así, se pudo apreciar claramente que, de estas 3 bandas más intensas, la única que mantenía su aparición en cualquiera de los espectros e iba moderando su altura en función de disminución del porcentaje en peso del compuesto C era la banda del triplete del Mg en 516.7 nm, 517.2 nm y 518.3 nm. Las otras dos bandas, conforme disminuía la proporción de C desaparecía de manera totalmente repentina pasando a tener intensidades despreciables respecto al resto de picos. Este proceso de observación hizo que se estableciera de manera unívoca esta banda como banda de referencia del compuesto C en sus mezclas con el B. Sin embargo, esta referencia no es válida en los espectros de mezclas AC puesto que ambos compuestos poseen Mg, y la presencia de este elemento en el espectro ya no reflejaría una proporción directa de la presencia de ninguno de los dos compuestos, sino solo una mezcla de la contribución de ambos.

Ahora, como nuestro dispositivo LIBS no es capaz de detectar el cloruro, se podría esperar que entonces los espectros de las mismas proporciones entre AB y BC mostraran bandas principales idénticas. En ambos casos lo único que será representado en el espectro de LIBS son las bandas del ion magnesio (para A y C) y las bandas del ion sodio (para B). Pero cuando comparamos, por ejemplo, los espectros de la muestra 50 %B-50 %C con los de 50 %A-50 %B, nos topamos con diferencias significativas entre sus respectivas bandas principales. Como podemos observar en la *Figura 6.13* donde se muestran el triplete principal del Mg, las bandas del Mg proporcionadas por el compuesto C (verde) se encuentran menos definidas y con mayor intensidad relativa que las proporcionadas por el compuesto A (amarillo).

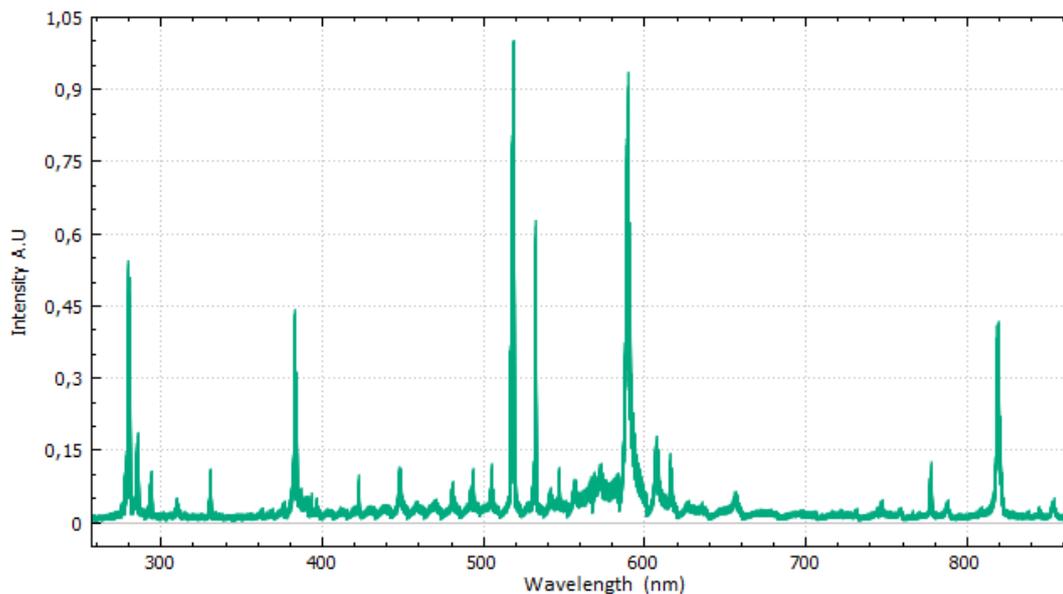


Figura 6.12: Espectro tomado con LIBS de la pastilla 50%B-50%C. En él se pueden ubicar de forma intuitiva todos los picos principales comentados.

También se aprecia un ligero desplazamiento de la posición de los picos menor a 0.2 nm, pero se puede atribuir exclusivamente a los límites en la sensibilidad del aparato. Sin embargo, los dos primeros efectos tienen hipótesis mucho más interesantes.

La diferencia en intensidades relativas, teniendo ambos espectros normalizados por intensidad, puede ser una consecuencia inmediata del fundamento de la técnica LIBS que relaciona la intensidad de las bandas con la concentración del elemento. A pesar de que para ambos compuesto una molécula contenga un solo átomo de Mg ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) y ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) la proporción en peso del Mg en cada molécula es distinta. La molécula de epsomita tiene un peso atómico de 246.48 u, mientras que la del cloruro pesa 203.30 u. Recordemos que el átomo de Mg tiene un peso atómico de 24.31 u. Por tanto, como las muestras se habían mezclado en función del porcentaje en peso sobre 2g, para la misma proporción de ambos compuestos el compuesto C tiene un 11.96% de Mg mientras que el A solamente un 9.86%. Con esto se justifica el por qué del valor superior en intensidad de un compuesto respecto del otro.

El efecto en el ensanchamiento de las bandas del C puede explicarse remitiéndose a efectos de matriz, y más concretamente al efecto Stark. Como el cloruro es un compuesto mucho más ionizable que el sulfato, durante la formación del plasma existirán muchos más iones de este. Entonces cuando un electrón sea recapturado por el Mg y emita su señal característica, se topará con un montón de iones cargados

positivamente del cloro que produzcan un campo eléctrico relativamente potente que perturbe los niveles exactos de esas transiciones resultando en un ensanchamiento de las bandas detectadas.

La detección de estos posible efectos de matriz y estequiométricos no aportan grandes ventajas a la hora de realizar un análisis univariante. Pero en el caso de análisis multivariantes como los que se desarrollan en el paper consecuente de este trabajo tomarán una relevancia mayor para cuantificar como parte de la información.

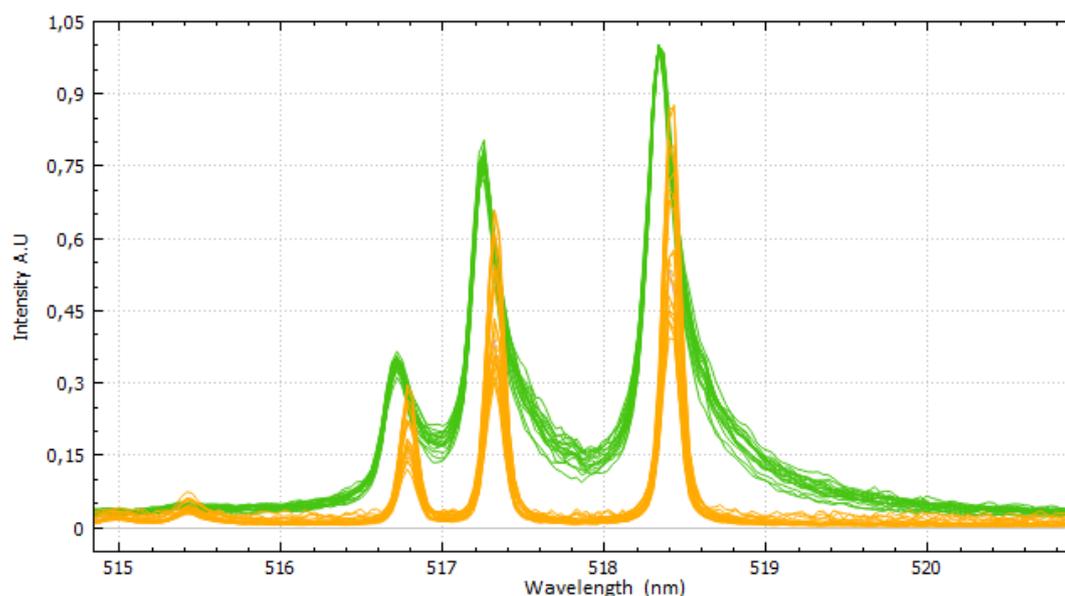


Figura 6.13: Comparación de las bandas principales del Mg de las muestras 50 %B-50 %C (verde) y 50 %A-50 %B (amarillo). Ambos espectros se encuentran normalizados por intensidad.

6.3.3. Espectros LIBS AC

Este análisis se puede conocer viendo las discusiones anteriores sobre los espectros A y C puros. Sin embargo, cuando se pretende analizar los espectros de las muestras con diferentes proporciones nos encontramos con que la concentración de Mg es tan grande, siendo proporcionado por ambos compuestos, que sus emisiones enmascaran a cualquiera de las emisiones debidas a otros elementos atómicos en los espectros puros. Como se puede observar en la *Figura 6.14*, a pesar de que el A es el compuesto mayoritario, el doblete correspondiente al O que se presenta de forma muy clara en el espectro puro, aquí pasa a ser prácticamente despreciable. Mientras que el pico del Mg en 280 nm, que solo tenía protagonismo en el espectro

C puro, ahora pasa a ser muy relevante, aunque este pico quede excluido de la zona de interés debidas a las limitaciones técnicas ya comentadas de nuestro equipo LIBS en esa región.

También se observa que el carácter traslúcido del compuesto C proporciona una relevancia mayor del pico correspondiente a la radiación láser directamente proporcional a la concentración de este compuesto.

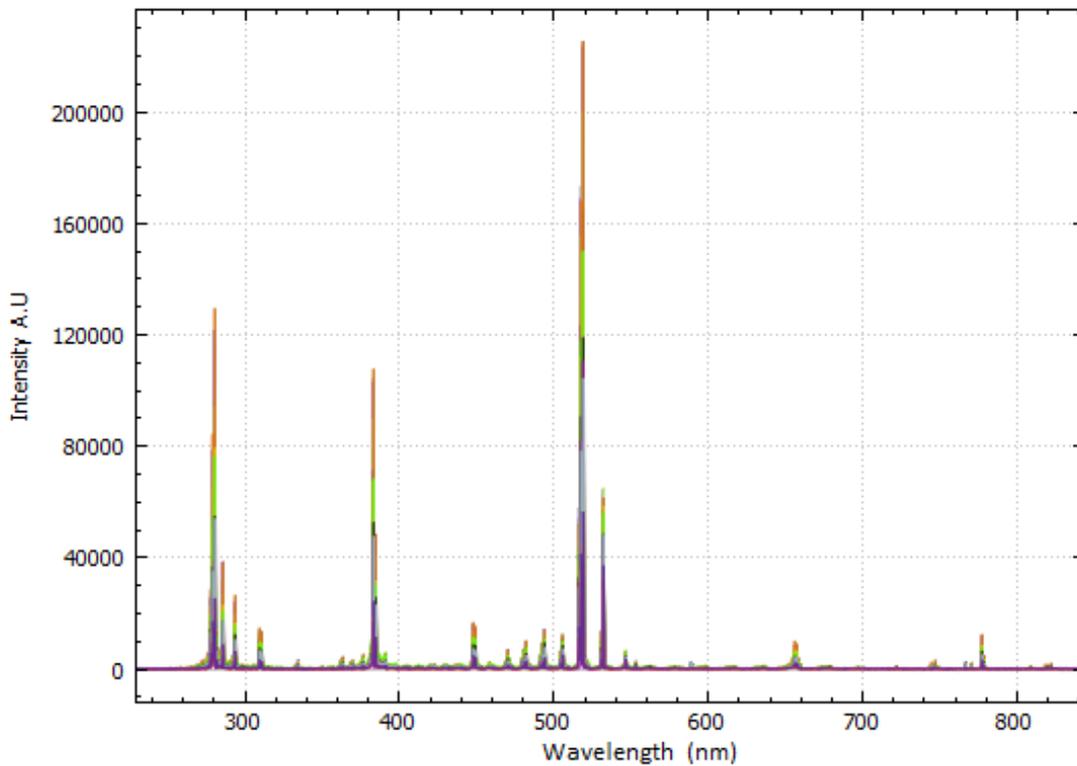


Figura 6.14: Espectro de las bandas principales de la muestra 75 %A-25 %C sin normalizar.

Como los únicos cambios cuantificables durante la evolución en proporciones de estos dos compuestos se asignan a bandas exclusivamente del Mg, se puede anticipar que su análisis univariante simple será totalmente inviable y el complejo dará malos resultados, puesto que resulta imposible seleccionar bandas que aparezcan en los espectros de todas las proporciones y sean características exclusivas del compuesto A o del C.

Capítulo 7

Análisis de datos univariante

En este capítulo se presenta un tratamiento de los datos obtenidos a través del análisis de los espectros de las diferentes combinaciones de muestras.

Este análisis lleva un marco común para todos los tipos de mezclas bajo estudio. Este marco se centra en un estudio de los indicadores de cada compuesto. Con indicador me refiero a una variable del espectro relacionada unívocamente con cada tipo de compuesto en la muestra y que se puede utilizar para realizar un seguimiento de alguna de sus propiedades. En este caso se buscaba encontrar un indicador que apareciera siempre en cada uno de los espectros y que variara de forma proporcional a la concentración del material con que estuviera relacionado. Así, se tendrá localizada y controlada una variable que nos informe sobre si, en la muestra analizada, existe o no presencia de alguno de los compuestos utilizados y, en función del valor del indicador, en cuanta proporción se encuentra. La elección del tipo de indicador para cada compuesto variará en función de qué compuestos formen la muestra, y de si el espectro es Raman o LIBS.

7.1. Análisis Univariante Simple

Este tipo de análisis univariante se caracteriza por estar fundamentado en operaciones simples de manipulación de espectros con software y, recopilación y tratamiento de datos de forma manual. Sus resultados nos sirvieron para atisbar un correcto encauzamiento de la idea analítica, permitiendo sentar las bases para el análisis univariante complejo desarrollado posteriormente.

Este tipo de procedimiento solo se aplica a las muestras tomadas con el equipo Raman de 785 nm y con el LIBS, los datos obtenidos con el Raman de 532 nm no son tratados. La exclusión de datos procedentes del simulador Raman se justifica por la gran variabilidad que presenta la intensidad en todos sus espectros. Como se ha podido comprobar en el capítulo anterior, los datos obtenidos con el simulador tienen comportamientos muy específicos dependiendo de la proporción de la mezcla y de los efectos de inhomogeneidad por lo que pretender un análisis tan simple se

consideró una mala idea por los resultados tan poco rigurosos que mostraba y la relación nula de proporcionalidad encontrada en los indicadores comprobados.

Por otro lado, durante el desarrollo de este trabajo se trató de aplicar este análisis también a los espectros de las mezclas AC y BC. Aunque para los espectros BC del LIBS si que se obtuvieron buenos resultados definiendo el indicador de igual manera que en el caso AB, la inhomogeneidad presentada por las pastillas y reflejada en los espectros Raman de 785 nm, así como la falta de bandas relevantes para relacionar alguno de los compuestos a un supuesto indicador (la banda del ‘bending’ del C era demasiado débil) hicieron que se decidieran no exponer este trabajo al considerarlo inútil. Lo mismo ocurrió para el caso de las mezclas AC, donde ni siquiera el LIBS pudo obtener un indicador, debido a que en condiciones terrestres nuestro aparato no es capaz de detectar ni el Cl ni el S, problema que desaparecerá en condiciones atmosféricas marcianas permitiendo sacar más jugo a este tipo de compuestos.

7.1.1. Mezcla AB

Datos Raman 785 nm

Para esta primera combinación, los compuestos que entran en juego son dos tipos de sulfatos, la elección del indicador, debido a la buena definición de los espectros Raman de cada uno de ellos, es relativamente intuitiva y sencilla. Como se pudo observar cuando se estudiaron los espectros Raman de la epsomita y del sulfato de sodio anhidro por separado, cada uno de ellos poseía un pico claramente predominante. La parte más positiva de esto no es sólo que los picos sean claramente discernibles y siempre estén presentes, sino que están situados en un área del espectro muy reducida sin más picos que pudieran variar de forma anómala de por medio. Conforme se va reduciendo y aumentando la proporción de uno y de otro compuesto, los picos iban reduciendo y aumentando su intensidad Raman proporcionalmente. En la *Figura 6.4*, donde se han representado las zonas donde aparecen ambos picos para cada tipo de proporción entre compuesto, se aprecia claramente la tendencia. Como se advirtió anteriormente, existe un punto de equilibrio bien definido entre estas dos bandas principales, y lo utilizaremos como punto limítrofe que separe el área del espectro que se contabilizará para uno u otro compuesto. Para el espectro Raman de los compuestos AB este punto de equilibrio se sitúa en 987 cm^{-1} .

En una primera evaluación, se propuso para el análisis un indicador muy simple basado en la división de la intensidad del pico de la zona del sulfato de sodio, situado en 993 cm^{-1} , entre la intensidad del pico de la zona de la epsomita, en 984 cm^{-1} .

$$\xi_1^{Raman} = \frac{I_B}{I_A} \quad (7.1)$$

Los resultados posteriores obtenidos con este tipo de indicador eran aceptables, pero, a raíz del posterior estudio de los espectros LIBS, se decidió cambiarlo por otro

que proporcionaba mejores resultados así como ventajas. Se planteó un indicador basado en la división de la intensidad del pico de la zona de la epsomita, en 984 cm^{-1} , entre la suma de las intensidades de los picos de la zona del sulfato de sodio, situado en 993 cm^{-1} , y de la epsomita. Este cambio aporta una normalización de los posibles indicadores entre 0 y 1, facilitando su estudio y reduciendo la contribución de los posibles errores aleatorios de los espectros, así como la evasión de problemas cuando alguna de las intensidades de estos picos se acerque al valor cero.

$$\xi_2^{\text{Raman}} = \frac{I_A}{I_A + I_B} \quad (7.2)$$

En consecuencia, mediante el uso del software *SpecPro-IDAT* se miden los valores de intensidad Raman relativa de cada pico. Para ello previamente se manipulan los espectros. Se selecciona una región de interés, que en este caso abarca desde 960 cm^{-1} hasta 1020 cm^{-1} , donde solamente aparecen estos dos picos. La zona relacionada con la epsomita será la Zona A, que va desde el principio de la región de interés hasta el punto de equilibrio, de 960 cm^{-1} a 987 cm^{-1} . Mientras que la Zona B, relacionada con el sulfato de sodio, va de 987 cm^{-1} hasta 1020 cm^{-1} . Se cortan los espectros y nos quedamos exclusivamente con la región de interés, a continuación, se deben normalizar todos ellos sobre esta zona para que sea rigurosa su comparación. Para normalizarlos se hace uso de la herramienta de normalización tipo *MaxMin* del software; esta se encarga de restar en cada punto el menor de los valores de toda la zona a la intensidad de ese punto, con esto se consigue corregir la línea de base, y luego divide esta intensidad de cada punto por el mayor valor de la intensidad en toda la región. De esta manera el menor valor posible será 0 y el mayor 1, es decir, el espectro estará normalizado de 0 a 1 en intensidad y nunca tendrá valores negativos.

Posteriormente, se contabiliza el valor de intensidad máxima de los picos para cada una de las dos regiones. Esto se traduce en ir posicionándose sobre el punto más alto de cada región de forma exacta, ayudándose de la herramienta *Cursor Behavior* que se posiciona de forma automática sobre la línea del espectro en cada pixel ofreciendo sus coordenadas. Como parece intuitivo, la coordenada del eje de ordenadas en el espectro se corresponde con el valor de la intensidad, mientras que la del eje de abscisas con los números de onda del desplazamiento Raman (cm^{-1}). Entonces para cada espectro se obtiene un valor del indicador. Teniendo en cuenta que por cada proporción se tienen varios espectros, 20 para el caso del Raman de 785 nm , se hace una media aritmética de los 20 indicadores que resultan. Así se obtiene un indicador promedio para cada proporción de la mezcla AB, o sea, un total de 7 indicadores; más los dos correspondientes al caso de las muestras puras que, por definición, tendrán valores cercanos, uno de ellos, al 0 y, el otro, al 1. Se puede comprobar la tendencia de estos valores en la *Figura 7.1* observando que cumple la relación lineal esperada.

Lo que es más, estos indicadores nos permitirán distinguir perfectamente entre mues-

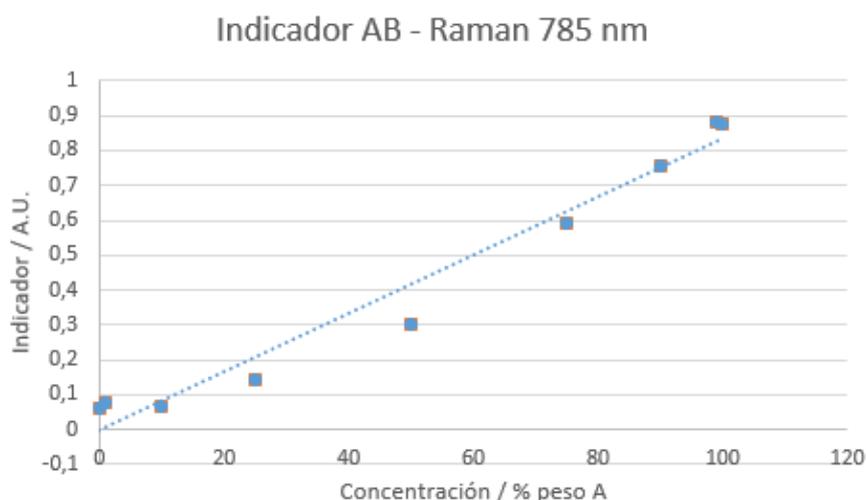


Figura 7.1: Tendencia de los indicadores promedios de las diferentes mezclas AB en Raman de 785 nm, en función del porcentaje en peso del compuesto A.

tras con un gran rango de proporciones intermedias de epsomita o sulfato de sodio. En cambio, aparecerán problemas cuando se trate de diferenciar muestras con pequeñas proporciones de ambos compuestos base.

Datos LIBS

La idea central del análisis, por mucho que cambie el tipo de técnica analítica, es la misma que para el Raman. Se trata de, primero seleccionar una variable gráfica por tipo de compuesto que se modifique de manera directamente proporcional a la cantidad de dicho compuesto en la mezcla. Sin embargo, cuando se plantea esto en LIBS se debe tener mayor precaución que en Raman puesto que, debido a la variabilidad en las intensidades relativas de los picos que producen los indeseables efectos de matriz, el trabajar con alturas (intensidades) de los picos predominantes en los espectros las relaciones pueden ganar un mayor grado de aleatoriedad y su utilización introduce graves errores quimiométricos.

Como ya comentamos, debido a la falta de sensibilidad instrumental en la región ultravioleta, la banda principal de la epsomita se asignó a una de un triplete de Mg, concretamente en 518.3 nm, donde se encontró un buen nivel de intensidad para poder usarla de referente proporcional a la presencia de este elemento. Para el sulfato de sodio, la elección del pico de referencia se decidirá para cada espectro de manera individual, seleccionando el pico más alto del doblete situado en 818.4

nm y 819.6 nm. Esta selección con carácter indistinto entre uno y otro pico del doblete se debe a la variabilidad existente en estas dos intensidades por los efectos de matriz, que en cada caso particular otorga mayor intensidad a uno u otro de manera impredecible. Llegados a este punto, el planteamiento del tipo de indicador se vio muy condicionado también por aleatoriedad detectada en las intensidades de los picos predominantes de cualquiera de los espectros LIBS. Aunque el orden de importancia en intensidades de las bandas se mantenía mayoritariamente constante, la aparición de picos espontáneos y la variación desproporcionada de las intensidades sin explicación razonable en la región entre las bandas de referencia de cada compuesto obligó a introducir alguna medida que lo contrarrestara y disminuyera. Fue entonces cuando se planteó un indicador basado en la división de la intensidad del pico de la zona de la epsomita, en 518.3 nm, entre la suma de las intensidades de los picos de la zona del sulfato de sodio, 818.4 - 818.6 nm, y de la epsomita. De esta manera se conseguía una normalización de los indicadores entre 0 y 1, que mejoraba la relación de proporcionalidad de las intensidades y reducía la contribución de los posibles errores aleatorios de los efectos de matriz.

$$\xi^{LIBS} = \frac{I_A}{I_A + I_B} \quad (7.3)$$

Con el mismo software utilizado para Raman, *SpecPro-IDAT*, se trataron los espectros. Comenzando con el establecimiento de una región de interés dentro de la cual estén las dos bandas de referencia. Como en este caso las bandas seleccionadas están bastante distantes y tienen de por medio la zona de la autoabsorción del sodio, que infiere grandes fluctuaciones, se entendió recomendable trabajar con una región de interés amplia en la que entraran todos los picos más intensos de cada compuesto; para que, con la posterior normalización de la región por intensidad, se fueran compensando las posibles fluctuaciones en intensidades de los picos entre sí. Acordando, finalmente, una zona de interés desde 370 nm hasta 830 nm por donde se corten todos los espectros. De nuevo, se utiliza el tipo de normalización *MaxMin*, explicado anteriormente, para mitigar, en la medida de lo posible, los errores causados por la línea de base y, de manera reiterada, los debidos a la variabilidad de intensidades por los efectos de matriz. Después, se contabiliza el valor de intensidad máxima para cada uno de los dos picos seleccionados como referentes. Posicionándose sobre el punto más alto de cada banda de forma exacta, ayudándose nuevamente de la herramienta *Cursor Behavior*. De manera análoga a lo ocurrido en Raman, la coordenada del eje de ordenadas en el espectro se corresponde con el valor de la intensidad de emisión atómica, mientras que la del eje de abscisas con las longitudes de onda de las emisiones atómicas correspondientes (nm).

Entonces para cada espectro se obtiene un valor del indicador. Teniendo en cuenta que por cada proporción se tienen 20 espectros, se hace una media aritmética de

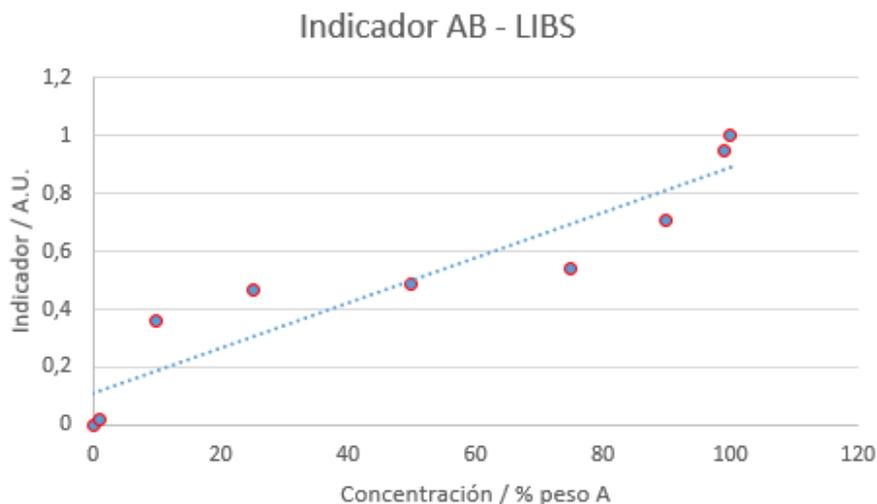


Figura 7.2: Tendencia de los indicadores promedios de las diferentes mezclas AB en LIBS, en función del porcentaje en peso del compuesto A.

los 20 indicadores que resultan. Obteniendo un indicador promedio para cada proporción AB, o sea, un total de 7 indicadores; más los dos correspondientes al caso de las muestras puras que, por definición, tendrán valores cercanos, uno de ellos, al 0 y, el otro, al 1.

Así, podremos comparar estos valores en la *Figura 7.2*, donde apreciamos una mayor capacidad de distinción para las pequeñas concentraciones, tanto de epsomita como de sulfato de sodio.

Felizmente, podemos concluir después de este análisis básico con los espectros Raman y LIBS que la complementariedad en las informaciones obtenidas de cada técnica queda sobradamente demostrada. Mientras que el Raman tiene problemas para las concentraciones muy bajas o muy altas de epsomita, y funciona correctamente en las intermedias, el LIBS proporciona buenos resultados para concentraciones muy bajas o altas del compuesto A y flaquea para las intermedias. El uso de ambas informaciones nos permite distinguir las concentraciones de estos compuestos en cualquiera que sea su proporción.

Esto marca el camino para el siguiente tipo de análisis univariante más complejo.

7.2. Análisis Univariante Complejo

Se podría identificar este segundo análisis como el resultado de una evolución logística en el procedimiento. En el sentido de que el procedimiento se va desarro-

llar de manera automática con un software propio desarrollado en *Matlab* por los investigadores de la Unidad Asociada CSIC-UVa. Los precedentes obtenidos en el análisis univariante simple sirvieron para rediseñar cada proceso en función de las características de cada tipo de mezcla.

7.2.1. Mezcla AB

Datos Raman

Después de representar toda la serie de espectros y ratificar la posición del punto de equilibrio entre las bandas principales de los sulfatos de magnesio y sodio, se encontró que la mejor opción era rediseñar este indicador. Ahora, después de haber probado los indicadores definidos como en el análisis simple, se han obtenido mejores resultados de correlación entre componentes utilizando el área de los espectros como variable asociada.

Entonces se acuerda el uso del área bajo el espectro en la región de cada compuesto, ya que la integración del espectro tiene una relación directa con la población de osciladores. El cálculo de este indicador se realizó con un proceso automatizado de *Matlab*.

Los procesos básicos que tiene lugar sobre los espectros para este caso particular son:

- Corte del espectro para trabajar solo con la zona de interés. Para ello se define la zona de interés entre los mismos puntos que para el análisis simple, de 960 cm^{-1} a 1020 cm^{-1} en el caso del Raman de 785 cm^{-1} , donde se encuentran las bandas principales de los sulfatos. Pero se define ahora el punto de equilibrio entre las dos zonas en 989 cm^{-1} .
- Corrección de la línea de base mediante una línea recta entre el punto inicial de la zona y el punto final. Lo que haya por debajo de esta línea se elimina del espectro. Con esto se consigue trabajar únicamente con valores positivos de la intensidad relativa de los picos.
- Normalización por área del espectro resultante, haciendo el área total comprendido por las líneas espectrales igual a la unidad.
- El indicador se define como la integral del área de la zona del sulfato de magnesio (A) exclusivamente,. Este indicador equivale a dividir la integral en el área de la zona B entre la integral total de las dos bandas de los sulfatos (zona de interés), porque como está normalizado a la unidad el resultado es el mismo. El área de cada zona, A y B, tiene una relación directa con la población de osciladores provenientes de cada sulfato.

$$\xi^{Raman} = Area_A = \frac{Area_A}{Area_A + Area_B} \quad (7.4)$$

con $Area_A + Area_B = 1$.

- Todos estos valores del indicador se van acumulando en una matriz de datos ordenados en función de la proporción en masa del compuesto A.

El procedimiento para los espectros del Raman de 532 nm es completamente idéntico, con la única variación de los valores de la zona de interés y el valor del punto de equilibrio. En este caso la zona tratada va de 950 a 1010 cm^{-1} y el punto de equilibrio se fija en 984 cm^{-1} como punto de separación de las bandas principales.

Con la multitud de indicadores obtenidos se representan gráficamente en formato de ‘boxplot’. Para cada concentración en porcentaje en peso de A se representan los valores de los indicadores.

Las cajas de los ‘boxplot’ representan la posición del 50 % de los valores del indicador más cercanos entre sí. La línea roja hace referencia a la mediana. Por encima de ella se encuentra el primer cuartil, el segundo cuartil por debajo. Fuera de ella, los segmentos verticales por arriba y por debajo hacen referencia a la posición del resto de valores del indicador. Por último las cruces rojas son los valores atípicos o ‘outliers’, que son valores exóticos que se han quedado muy alejados de la mediana.

Para todas las mediciones hechas con el Raman de 532 nm aparecen en sus respectivos ‘boxplots’ muchos valores atípicos debido a que el procedimiento experimental estaba automatizado y además entraban en juego muchas más mediciones, lo que implica inevitablemente mayor probabilidad de aparición de estos puntos indeseables.

Cuando estudiamos los espectros Raman de la mezcla de los dos sulfatos, la primera conclusión que se obtiene es que el límite de detección varía en función de la longitud de onda de la excitación, y también varía a lo largo de las diferentes concentraciones evaluadas. Se puede observar una pequeña diferencia para bajas concentraciones de sulfato de magnesio, componente que tiene menor sección eficaz de dispersión respecto al sulfato de sodio, donde el Raman de 785 nm no puede distinguir de forma efectiva entre las mezclas del 0, 1 y 10 %, estableciendo el límite de detección por encima de ese 10 %. En estas situaciones, el espectro estará copado por la emisión de las bandas del sulfato de sodio lo que provoca que las emisiones correspondientes a la epsomita sean despreciables, ver *Figura 7.3*. Mientras el instrumento de 532 nm parece tener una ligera ventaja alrededor de ese 10 %, posiblemente atribuible a la mayor variabilidad que experimentan sus espectros, y desde esa concentración en adelante goza de mejores resultados, ver *Figura 7.4*.

Con este tipo de representación se observa como el Raman es una buena técnica para distinguir entre componentes con concentraciones intermedias. Esto está claro viendo como las cajas de las concentraciones intermedias están perfectamente posicionadas sin solaparse unas con otras para los mismos valores del indicador.

Mientras que para las concentraciones extremas, la capacidad de diferenciar unas de

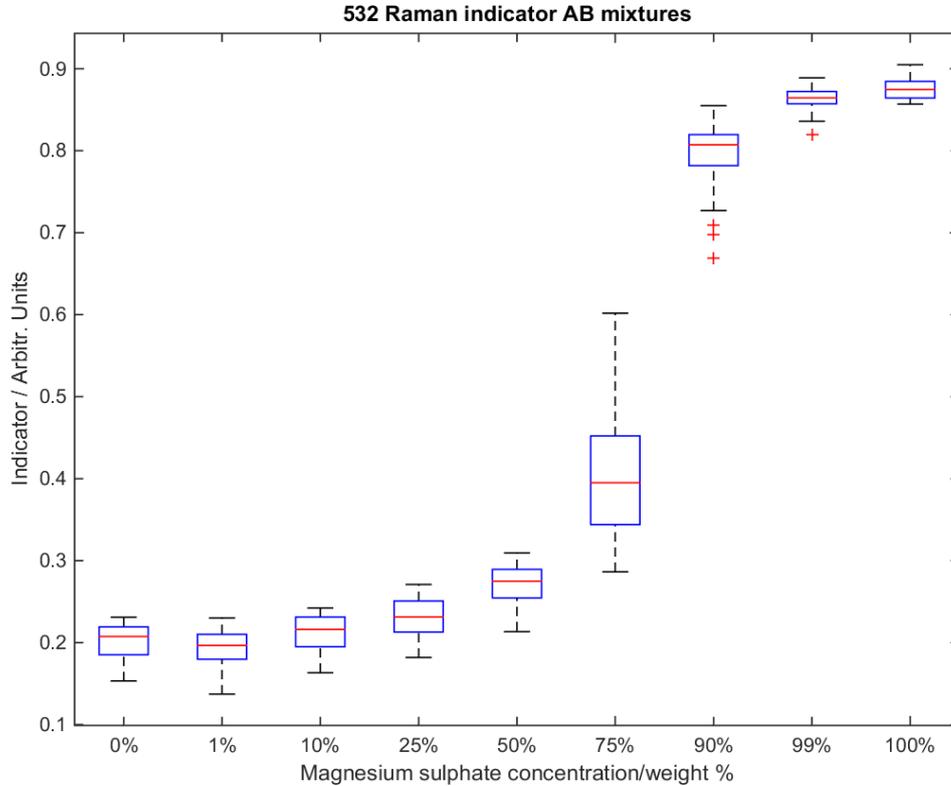


Figura 7.3: Boxplot indicadores AB con 532 nm .

otras es más reducida, puesto que la posición de las cajas se solapa para los mismos valores del indicador, impidiendo una clasificación rigurosa de estos en función del porcentaje en peso.

Datos LIBS

Para los espectro LIBS el código difiere un poco respecto al utilizado en Raman. Ahora los procesos básicos que tiene lugar sobre los espectros son:

- En este proceso no se corta por una zona de interés para el posterior tratamiento, sino que se trabaja con el espectro total.
- Corrección de la línea de base mediante líneas poligonales rectas que pasan por los puntos de la siguiente lista: [382.7, 384.2, 516.5, 519.3, 815.5, 822.5 nm]. Lo que haya por debajo de estas líneas se elimina del espectro. Con esto se consigue tener solamente valores no nulos de la intensidad en las posiciones de los picos

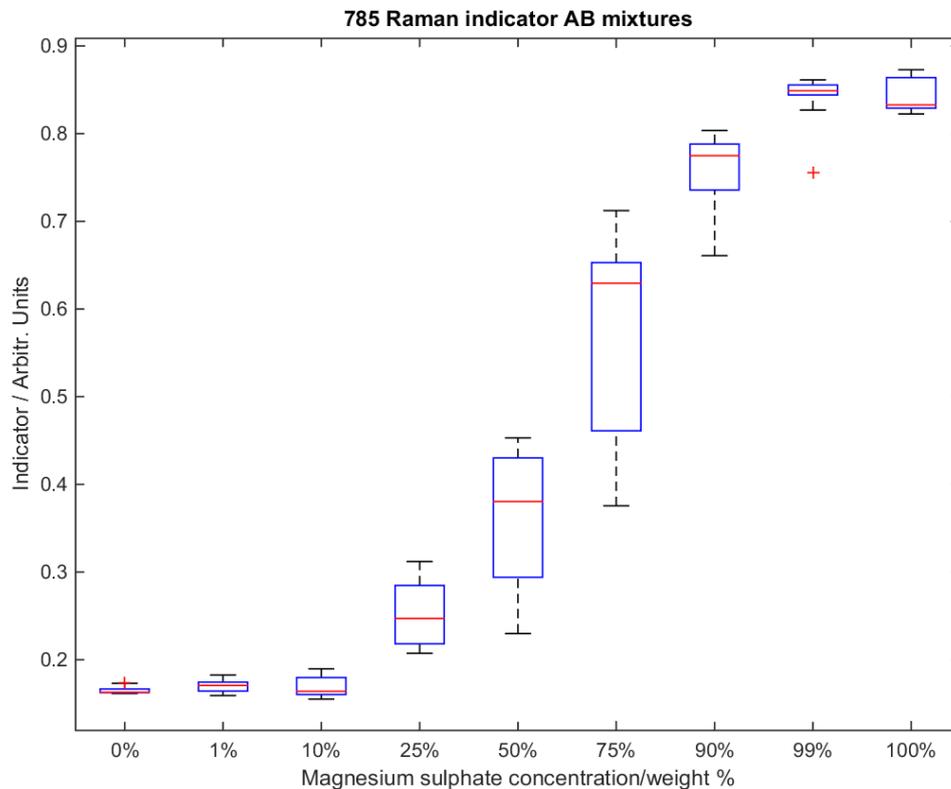


Figura 7.4: Boxplot indicadores AB con 532 nm .

que nos interesan como referentes, el resto del espectro para a tener intensidad nula para que no interfieran otros picos en la posterior normalización.

- De las dos zonas de líneas correspondientes con el magnesio [382.7, 384.2 y 516.5, 519.3 nm] se determina la zona más intensa para la mayoría de los espectros que resulta ser la de [516.5, 519.3 nm] y se elimina la otra.
- Normalización por intensidad en el espectro total, igualando a uno el máximo valor en intensidad de entre las líneas del sodio y del magnesio.
- De la zona del magnesio se toma el valor máximo en intensidad. Y se procede de igual manera para la zona del sodio.
- Con los dos valores máximos de cada zona característica el indicador se define como el máximo de la zona del sulfato de magnesio (A) dividido por la suma del máximo de la zona del sulfato de magnesio (A) más el máximo de la zona del sulfato de sodio (B).

$$\xi^{LIBS} = \frac{Max_A}{Max_A + Max_B} \quad (7.5)$$

Con esta fórmula se evitan posibles problemas cuando alguno de los valores de la altura en el espectro se acerque a cero que se darán sobre principalmente en las mezclas extremas.

- Todos estos valores del indicador se van acumulando en una matriz de datos ordenados en función de la proporción en masa del compuesto A.

Con todos los indicadores obtenidos se representan gráficamente en formato de 'Boxplot'. Para cada proporción en peso de A se representan los valores de los indicadores. Igual que para el Raman, la caja representa la posición del 50 % de los valores del indicador más cercanos entre sí. Fuera de ella, el segmento vertical hace referencia a la dispersión existente del resto de valores.

En el caso de LIBS, la representación muestra cómo esta técnica tiene un mejor rendimiento cuando identifica las mezclas con concentraciones más bajas de cada miembro, con un límite de detección del orden del 1 % para este ejemplo, donde los valores del indicador están muy bien definidos unos respecto de otros puesto que las cajas se reducen en tamaño y no se solapan con las correspondientes a proporciones contiguas.

Mientras que para las concentraciones medias, al poseer ambos compuestos picos característicos tan intensos se pierde la capacidad de diferenciar entre los indicadores basados en ellos. Entonces las cajas sufren un aumento de su tamaño y se llegan a producir solapamientos de los valores del indicador. Ver *Figura 7.5*.

A primera vista, parece un buen ejemplo de un caso en el que la fusión de datos debería mejorar las capacidades analíticas, tener una técnica (espectroscopia Raman) con un mejor rendimiento en el rango intermedio de concentración pero con un límite de detección más alto, y otra técnica que tiene un comportamiento opuesto, menor límite de detección en concentraciones extremas (LIBS).

Combinación

Como los puntos para cada mezcla en estas series son limitados, con 60 en el mejor de los casos (532 nm Raman). Un enfoque para visualizar la mejora de la introducción de más entradas provenientes de diferentes mediciones podría ser aumentar los puntos bajo análisis combinando los cálculos para las tres técnicas.

Este análisis de combinación de datos lo que pretende es básicamente aumentar el campo estadístico de una forma artificial, no se trata una fusión de datos como tal. Ni siquiera se combinan los datos en bruto, sino que se combina un producto de estos datos, los indicadores.

Para ello lo que se ha hecho es hacer una combinación lineal de los indicadores

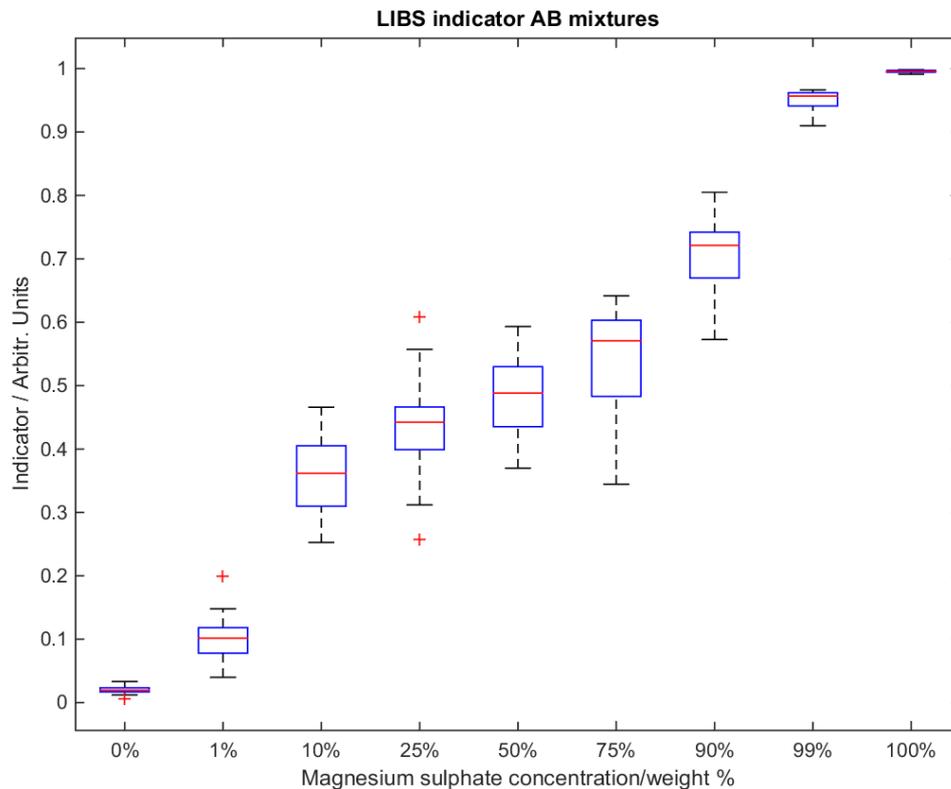


Figura 7.5: Boxplot indicadores AB con LIBS.

univariantes para fusionar los datos de los tres orígenes después de un análisis previo que conllevaba un procesamiento de estos datos.

El nuevo ‘boxplot’ para el nuevo indicador se calcula como la suma de los tres indicadores normalizada. Este nuevo indicador se calculó para cada combinación posible de las 20 medidas con LIBS y Raman de 785 nm, y las 60 medidas con Raman de 532 nm, generando 24000 combinaciones posibles de un sólo indicador que va del valor 0 al 3. Como se puede apreciar, no es accesible para hacerlo a mano o con Excel.

$$\sqrt{(\xi_{LIBS})^2 + (\xi_{R,532})^2 + (\xi_{R,785})^2} \quad (7.6)$$

Evidentemente no se trata de una fusión de datos al uso, puesto que se están sumando los valores atípicos también, pero lo llamativo es el ver como cuando sumas los 3 indicadores normalizados, el 50% de la población se agrupa muy bien.

Se observa una dispersión muy elevada porque hay atípicos que se reproducen,

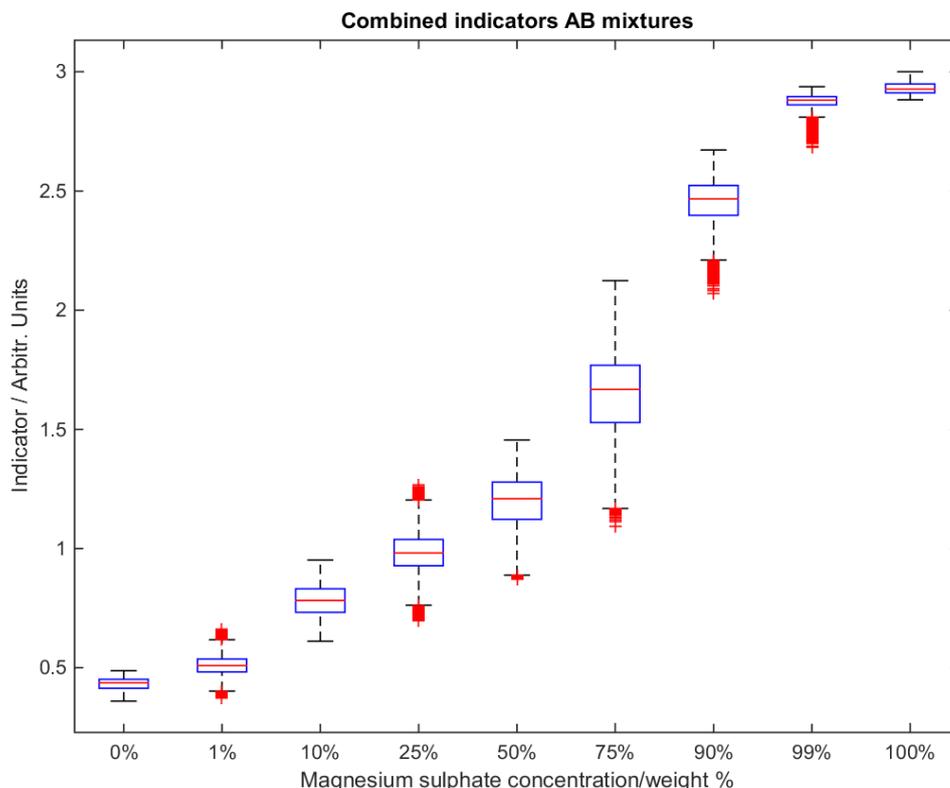


Figura 7.6: Boxplot indicadores combinados AB.

pero se obtiene una concentración de la población más marcada en unos valores centrales que además están más separados entre diferentes mezclas. Todo esto permite hacernos una idea más intuitiva, sin haber hecho un análisis de datos multivariante, de que la fusión de estas dos técnicas funciona.

Un problema importante que aparece en este proceso, es que cada uno de estos puntos 'outliers' del Raman de 532 nm se suman 20 veces con los 20 espectros del LIBS y otras 20 veces con los 20 espectros del Raman de 785 nm, con lo que se está multiplicando el número de atípicos en el diagrama.

Así, en la *Figura 7.6* se ponen de manifiesto todas aquellas características ventajosas que hemos enunciado. Los datos parecen concentrarse más y en mejores posiciones para nuestro propósito analítico. Permittiéndonos visualizar una posible caracterización más óptima de estas mezclas de compuestos.

7.2.2. Mezcla BC

Datos Raman

Raman 785 nm

Aquí los procesos que aplicamos sobre los espectros son:

- Corrección de línea de base automática. Para eliminar el ruido de base.
- Normalización a la unidad por el máximo automática. Para tener valores comparables entre todos los espectros.
- El indicador se define como la intensidad del pico máximo del sulfato de sodio (B) dividido entre la suma de la intensidad del pico máximo del sulfato de sodio (B) más la intensidad del pico máximo del ‘bending’ del agua:

$$\xi^{Raman} = \frac{Max_B}{Max_B + Max_{Bending}} \quad (7.7)$$

Para el caso del 785 nm, nos podemos aprovechar de su mayor resolución respecto del otro equipo Raman, para basarnos en las intensidades que estarán mejor definidas. Sin embargo, se pagará el precio por tener una banda ‘bending’ tan ínfima provocado por el acaparamiento del espectro por parte del sulfato en este tipo de análisis.

En la *Figura XXX* se muestra el diagrama ‘boxplot’ resultante de este indicador

Como se pueden apreciar, la fusión de datos en este caso acarrea un montón de dispersión en los datos de los indicadores para las bajas concentraciones de sulfato de sodio, ver *Figura 7.7*.

Lo que realmente ocurre es que, como el sulfato posee una sección eficaz mucho mayor que la del agua, aunque se tengan cantidades alrededor del 1 % de sulfato su banda Raman adquiere una intensidad comparable a la del ‘bending’ del agua. Como el indicador que se ha utilizado en este caso implica justamente a estas dos bandas, se ha detectado la variabilidad adecuada entre los indicadores de las bajas proporciones facilitando una distinción adecuada entre ellas.

Y en el caso de tener concentraciones superiores al 10 % de sulfato, su gran sección eficaz produce una intensidad Raman tan alta que o satura el espectro, impidiendo ver cualquier otra banda de otro elemento, o aparece la banda del agua pero con intensidades ligeramente superiores al ruido de la línea de base, o sea, despreciable. Resultando en unos indicadores completamente deformados por el sulfato.

Con lo que se demuestra la inviabilidad para detectar concentraciones medianas y altas de sulfato mediante el método de referenciar el indicador en la banda del ‘bending’ del agua. Lo mismo ocurre para concentraciones muy bajas, donde se podría considerar que se obtiene un mal resultado en la caracterización.

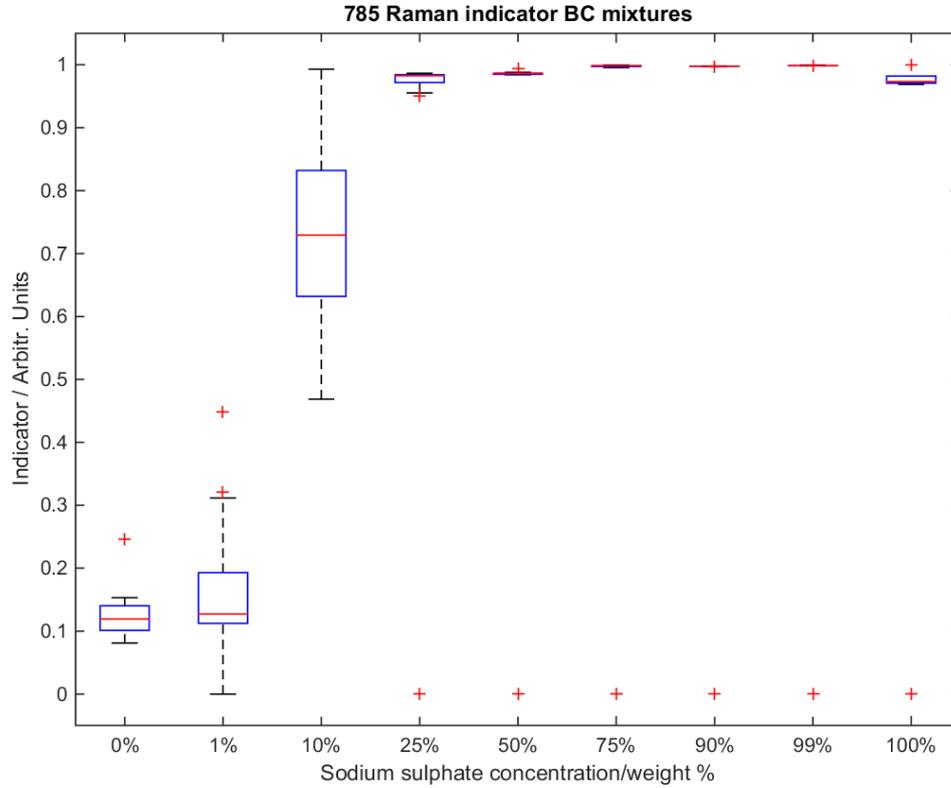


Figura 7.7: Boxplot indicadores BC con 785 nm .

Raman 532 nm

Los procesos básicos aplicados a los espectros son:

- Corrección de línea de base automática. Para eliminar el ruido de base.
- Normalización a la unidad por el máximo automática. Para tener valores comparables entre todos los espectros.
- El indicador se define como el área de la banda principal del sulfato de sodio (B) dividido entre la suma de las áreas de la banda principal de B, de la banda del ‘stretching’ y de la banda del ‘bending’ del agua. El área de cada zona, como ya hemos dicho, tiene una relación directa con la población de osciladores provenientes de cada tipo de enlace.

$$\xi^{Raman} = \frac{Area_B}{Area_B + Area_{Bending} + Area_{Stretching}} \quad (7.8)$$

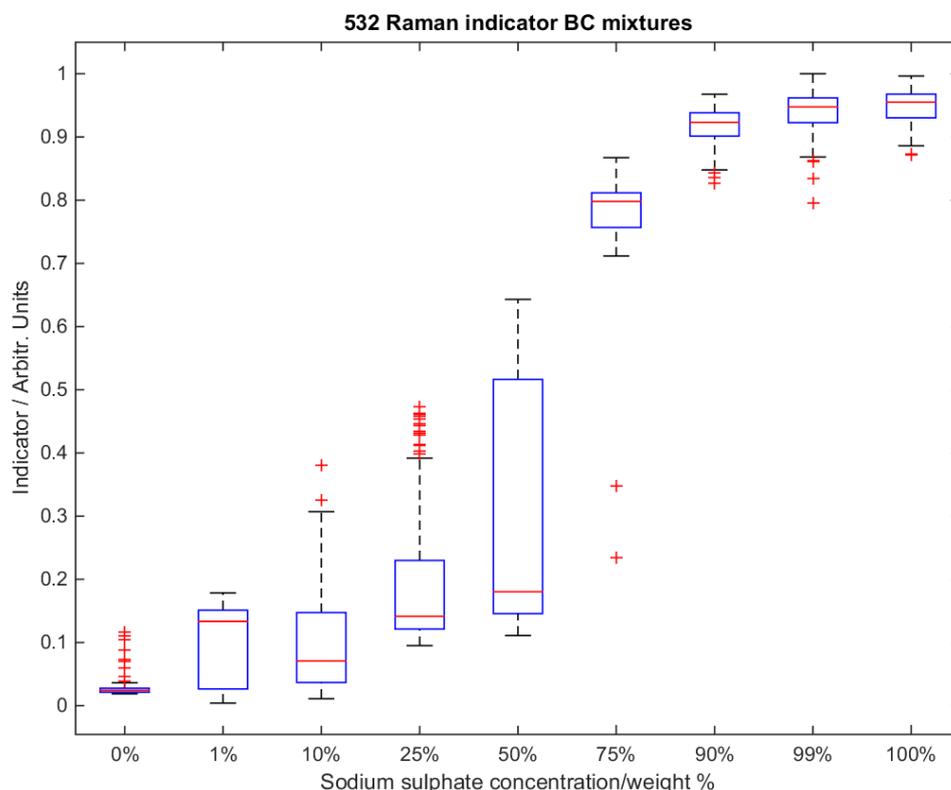


Figura 7.8: Boxplot indicadores BC con 532 nm .

Ahora, comparando con el Boxplot proporcionado por el Raman de 785 nm podemos analizar cómo cambia la figura. Este cambio en la mejora de la concentración de los 'Boxplots' a altas concentraciones de sulfato se debe a que ahora el espectro tiene una banda de referencia adecuada, la banda 'grande' del agua, o sea la correspondiente al 'stretching'. Al disponer en los espectros de un pico referente al agua más intenso y, sobre todo, con mayor área, los indicadores asociados conllevarán menor dispersión en sus cajas de valores medios mejorando la distinción.

Y en las concentraciones más bajas, nos encontramos con una banda tan ancha del agua, que tiene tanto área que el indicador correspondiente apenas experimenta variaciones cuantitativas, puesto que el sulfato pasa ahora a ser prácticamente irrelevante. Lo que produce un deformación de los valores de los indicadores dominada por la banda del 'stretching' que dificulta altamente su aprovechamiento. Resultado que va en contra de las predicciones que hubiéramos esperado, ver *Figura 7.8*. Sin embargo, en esta situación, un cálculo similar al realizado para el caso del Raman de 785 nm, relacionando, exclusivamente para estas bajas concentraciones, un indicador con la banda del 'bending' del agua nos permitiría obtener mejores resul-

tados que los actuales. Pero ya entraríamos en un tipo de análisis más complejo, con distintos indicadores para las mismas mezclas que varían en función de la concentración (a conveniencia). Volviendo a seleccionar el indicador dependiente de la banda del ‘stretching’ para concentraciones altas.

Se puede concluir de este análisis que no se encuentra un procedimiento ideal para cuantificar la presencia de ambos compuestos. Pero se extrae una posible solución para proyectos futuros basada en la implementación de diferentes indicadores para distintas concentraciones de este elemento.

LIBS

Concretamente para el LIBS es muestra debería ser completamente discernible, puesto que sus espectros poseen picos muy característicos e intensos como para seleccionar un indicador fiable. Siguiendo la línea más típica en la elección e indicadores, operaremos con el espectro como sigue:

- Corrección de línea de base automática. Para eliminar el ruido de base.
- Normalización a la unidad por el máximo automática. Para tener valores comparables entre todos los espectros.
- Es prácticamente inmediato ver que habría que referenciar este indicador en las bandas tan bien definidas y consistentes características de ambos compuestos para esta técnica, entonces establecemos el indicador como el cociente entre la intensidad máxima de la banda principal del sodio y la suma de las intensidades máximas de la banda principal del sodio más la banda principal del magnesio (que será la mayor del triplete situado en 516.7 nm, 517.2 nm y 518.3 nm).

$$\xi^{LIBS} = \frac{Max_B}{Max_C + Max_B} \quad (7.9)$$

Por norma general este resultado puede considerar bastante bueno, con unas cajas de valores bastante bien concentradas para la mayoría de proporciones. Era de esperar por la marcada y constante presencia de bandas perfectamente distinguibles de Mg y Na en los espectros LIBS.

Concretamente, para las concentraciones altas de sulfato de sodio soy capaz de distinguir entre un 0%, un 1% y un 10% de magnesio sin ningún problema, encontrándonos con un límite de detección fabuloso inferior al 1%, ver *Figura 7.9*.

Cuando hay poca concentración del Na, aunque los valores de dispersión se mezclen, la información de la media evoluciona exponencialmente hacia unos valores discernibles. Quizá no nos permita distinguir entre donde no hay sulfato de sodio y hay un 1% de sulfato de sodio, pero a partir del 10% ya empezaríamos a ser capaces

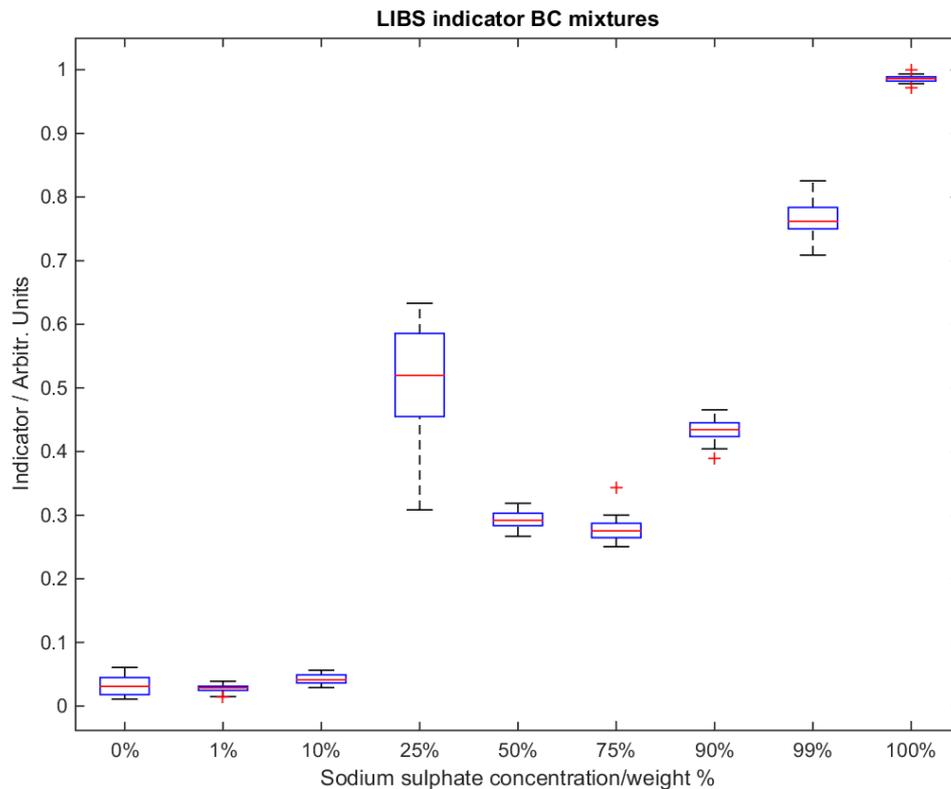


Figura 7.9: Boxplot indicadores BC con LIBS.

de distinguir. Estableciendo en este caso un límite de detección, por lo bajo, del 10 %

Sin embargo, siguen produciéndose valores totalmente atípicos para las concentraciones de 25 %B-75 %C. Desconocemos la causa de este fenómeno extraño con exactitud pero el hecho es que este nos está proporcionando unas lecturas de Na muy superiores a las que deberíamos tener. Lo único que podemos asegurar con firmeza es que solamente ocurre para esta concentración concreta, para el resto nuestro modelo cumple las expectativas. A raíz de esto, se proponen como trabajos futuros averiguar qué es lo que ocurre implementando más tipos de concentraciones en esta zona (por ejemplo 20 %B-80 %C, 30 %B-70 %C).

Combinación

Como resultado de la combinación de estas dos técnicas se demuestra que en las mezclas BC, LIBS funciona muy bien a concentraciones altas de sulfato de sodio (B)

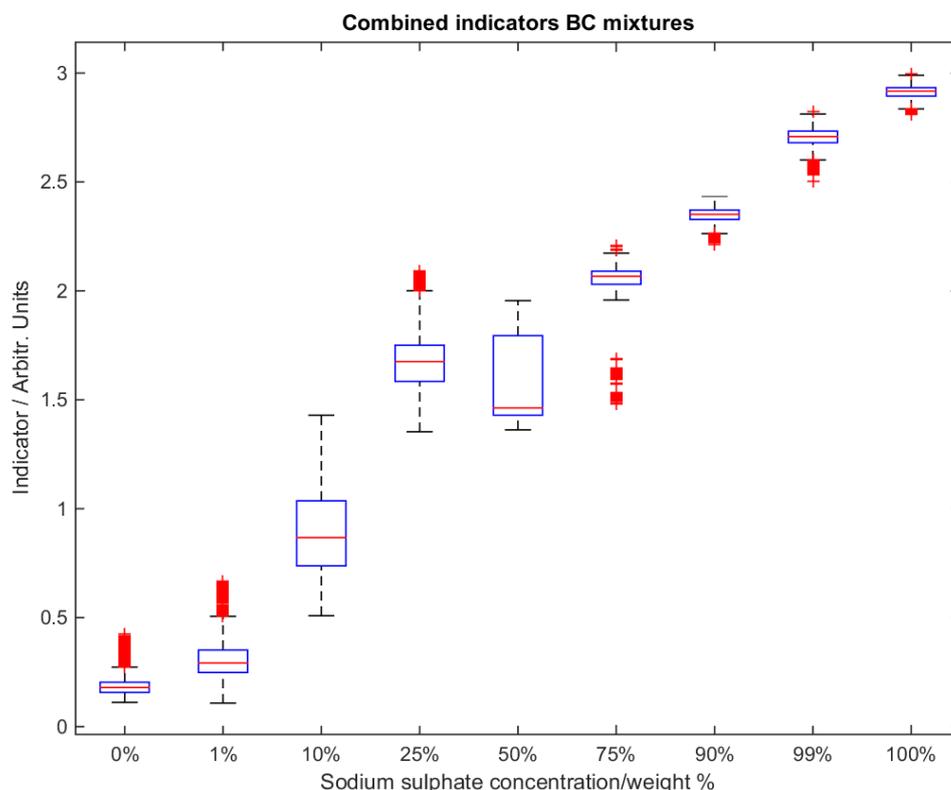


Figura 7.10: Boxplot indicadores combinados de BC.

y mal en las bajas. Pero, en estas últimas, es posible obtener buenos resultados con Raman, como se ha demostrado en el caso del equipo de 785 nm. Por tanto, una fusión de datos teórica debería permitir mejorar completamente la información que se obtiene, pueden apoyarse las carencias de una en la otra.

Y sencillamente es esto lo que se puede comprobar en el ‘boxplot’ de los tres indicadores. Los únicos problemas podrían aparecer entre concentraciones intermedias donde quizá los malos resultados con el Raman de 785 nm hayan tenido un gran peso negativo, pero los extremos quedan definidos con un límite de detección extraordinario menor al 1% por ambos lados, ver *Figura 7.10*.

En trabajos futuros de análisis multivariante que no entran dentro de este proyecto pero sí están reflejados en el paper en el que he colaborado, esta clase de variaciones de los indicadores en función de la concentración propuestas para el análisis Raman-BC, pone de manifiesto que en esos modelos multivariantes una combinación Raman-LIBS mejoraría mucho el modelo predictivo.

7.2.3. Mezcla AC

Datos Raman

Cuando nos encontramos ante la mezcla del sulfato del magnesio con el cloruro de magnesio el agua es el principal protagonista de los espectros. Su concentración se basa en una aportación por parte de los dos compuestos puros, ambos hidratados. Entonces se debe tener cuidado al utilizar estos picos para obtener indicadores. Parece claro que las potentes bandas del sulfato deberían servir para controlar la proporción de la epsomita. Pero el uso del área como parámetro característico de estas bandas puede jugar malas pasadas por la anchura que provoca la presencia de agua alrededor de estos enlaces. Sin embargo, si nos ciñéramos a la utilización exclusiva de las intensidades de las bandas, en muchos casos la gran sección eficaz del sulfato enmascararía las intensidades provenientes de las suaves bandas del agua.

Entonces por la variabilidad presentada en la mayoría de los espectros de esta muestra se deberán ajustar los indicadores a cada tipo de medida.

Raman 785 nm

Ahora los procesos que aplicados sobre los espectros son idénticos a los de la mezcla BC, y pasa lo mismo con el tipo de indicador seleccionado:

- Definiendo de nuevo el indicador como la intensidad del pico máximo del sulfato de magnesio (A) dividido entre la suma de la intensidad del pico máximo del sulfato de magnesio (A) más la intensidad del pico máximo del ‘bending’ del agua:

$$\xi^{Raman} = \frac{Max_A}{Max_A + Max_{Bending}} \quad (7.10)$$

Para el caso del 785 nm, nos seguimos aprovechando de su buena resolución, para basarnos en los datos de intensidades. Pero continuaremos con las limitaciones por tener una banda ‘bending’ muy débil enmascarada por la relevancia del sulfato en cuanto a sección eficaz se refiere. En la *Figura XXX* se muestra el diagrama ‘boxplot’ resultante de este indicador.

Donde el problema a muy bajas concentraciones puede venir porque estemos metiendo 7 moléculas de agua con cada molécula de epsomita y también 6 con cada una de cloruro de Mg. Incluso cuando no hay nada de cloruro de magnesio, el indicador falla porque sigue habiendo agua residual que proviene de la epsomita y nos estropea el indicador basado en la relación de intensidades entre el pico del sulfato y el del agua.

Se distingue bastante bien el 10 por ciento en comparación con su homólogo en las mezclas BC. Esto se puede explicar porque el sulfato de magnesio tiene una sección eficaz menor que la del sulfato de sodio y por tanto las intensidades de la

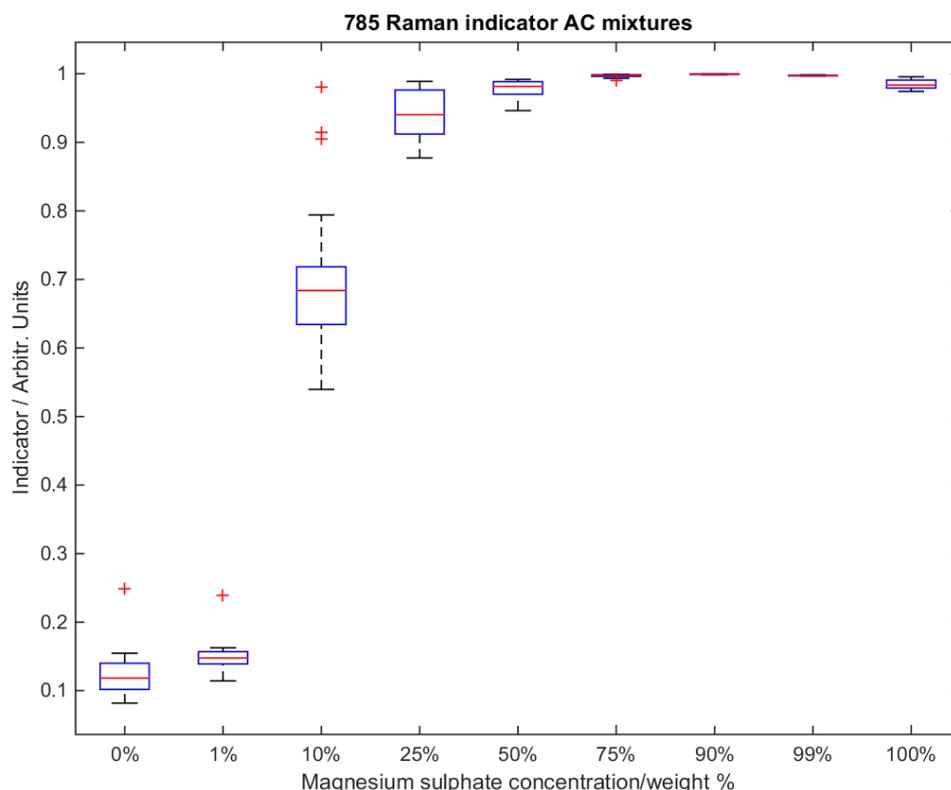


Figura 7.11: Boxplot indicadores AC con Raman de 785 nm .

banda del sulfato de magnesio son un poco más comparables con las del agua. Esto facilitará cualquier modelo que se apoye en la comparación de las intensidades entre bandas de este sulfato y del agua, como es el caso. Aparentemente también estamos llegando a detectar bien el 25 y 50 %, ver *Figura 7.11*.

Se trata de las concentraciones altas donde empezamos a tener problemas. Seguramente en este caso el problema se deba al agua. Como estamos metiendo agua a mayores por parte la epsomita en concentraciones muy altas se vuelve muy difícil distinguir las variaciones por la discrepancia en la sección eficaz que siempre está presente y concede una intensidad excesiva de A frente a la de C. Esto produce tanta intensidad que o satura o aparece la banda del agua con muy poca intensidad por encima del ruido de base. Entonces esto nos esclarece que no es la mejor forma de detectar concentraciones altas de sulfatos con un indicador basado en el ‘bending’ del agua, como es el caso.

Raman 532 nm

Los procesos básicos aplicados a los espectros son totalmente iguales a los aplicados en el caso de las mezclas BC para este aparato por lo que no se vuelven a indicar.

- El indicador se vuelve a definir como el área de la banda principal del sulfato de magnesio (A) dividido entre la suma de las áreas de la banda principal de A, de la banda del ‘stretching’ y de la banda del ‘bending’ del agua. El área de cada zona, como ya hemos dicho, tiene una relación directa con la población de osciladores provenientes de cada tipo de enlace.

$$\xi^{Raman} = \frac{Area_A}{Area_A + Area_{Bending} + Area_{Stretching}} \quad (7.11)$$

A primera vista, el espectro llama la atención contener más atípicos de los que estábamos acostumbrados. Esto es totalmente lógico para el caso de estos dos compuestos que en su estudio de los espectros se pudo comprobar que experimentaban alteraciones extrañas.

Cuando nos centramos en las bajas concentraciones del sulfato, la dispersión de datos es prácticamente nula pero impide un reconocimiento adecuado entre ellas. Esto seguramente esté provocado por la gran banda del ‘stretching’ del agua, que enmascarará la presencia de pequeñas bandas del sulfato; además su no tan alta sección eficaz, aquí lo perjudica.

A medida que avanzamos en concentración la dispersión de los valores se dispara pero las medianas se disciernen con mucha mayor claridad que antes proporcionando resultados muy aceptables, ver *Figura 7.12*.

Para las altas concentraciones los cuadros se han concentrado mucho más, pero no evolucionan de forma proporcional a si que el resultado no puede considerarse del todo bueno. Quizá lo que esté ocurriendo sea que la banda del agua ya no sea fiel a la proporción del compuesto C exclusivamente al contribuir a ella también el A en gran medida. Esto provoca una pérdida de rigurosidad en el indicador para estas concentraciones bastante preocupante.

LIBS

Los procesos básicos que tiene lugar sobre los espectros son:

- Corrección de línea de base automática. Para eliminar el ruido de base.
- Normalización a la unidad por el máximo automática. Para tener valores comparables entre todos los espectros.
- Como en los espectros no se apreciaba nada más que los picos provenientes del Mg la creación de un indicador para este caso ha sido realmente complicado.

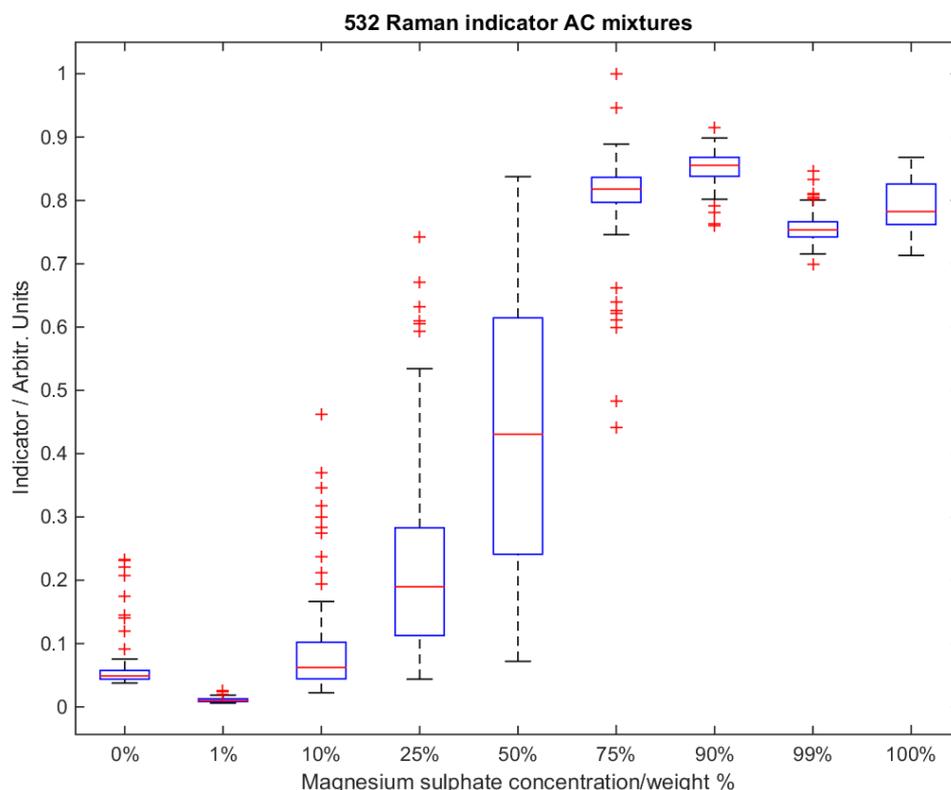


Figura 7.12: Boxplot indicadores AC con Raman de 532 nm .

Finalmente se optó por crear un indicador basado en los efectos de matriz presentes con tanta relevancia para esta mezcla. Con lo que el indicador se definió como la suma de las intensidades de los 3 picos más altos del triplete del Mg entre 516.6 y 518.8 nm y se divide entre la suma de las intensidades de los 3 valores más bajos de las zonas entre los anteriores picos del triplete del Mg (si el espectro se entiende como una función, estos serían los mínimos locales de la región entre los máximos):

$$\xi^{LIBS} = \frac{Max_1 + Max_2 + Max_3}{Min_1 + Min_2 + Min_3} \quad (7.12)$$

Con este diseño de indicador se pretenden utilizar de referencia las variaciones en el ensanchamiento de los picos a medida que el compuesto C toma importancia debido a los efectos de matriz.

En esta mezcla era de esperar que el LIBS no distinguiera nada excepto el Mg

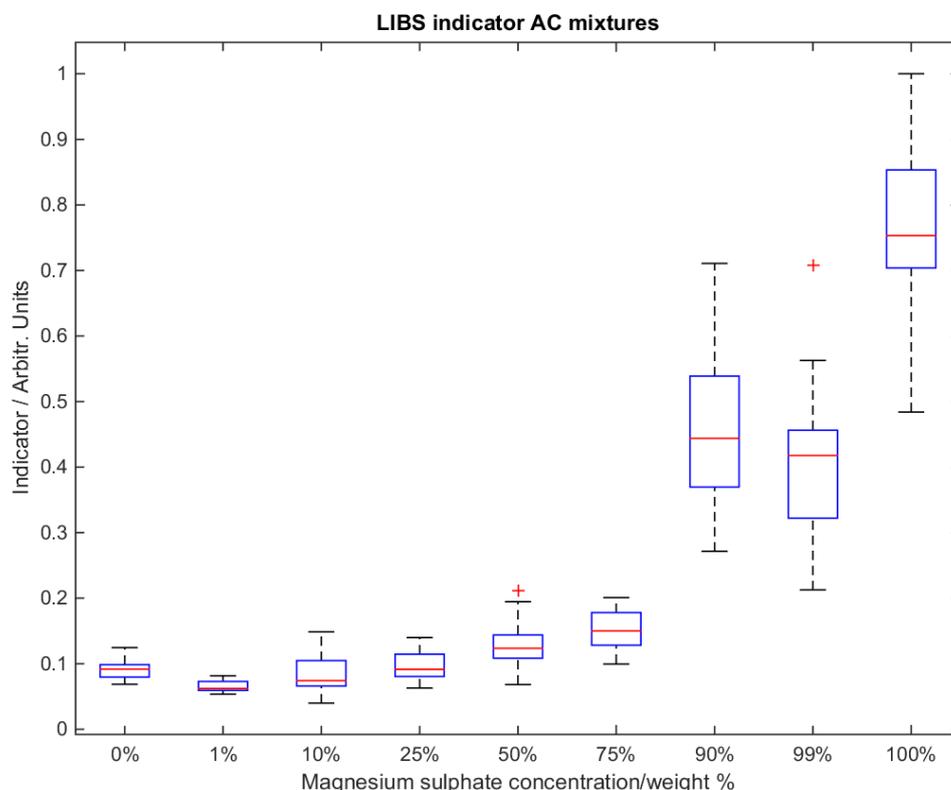


Figura 7.13: Boxplot indicadores AC con LIBS .

común a ambos compuestos, pero que no proporciona información útil. Pero se ha inventado un indicador basado en efectos de matriz para experimentar si se saca algo de provecho de forma indirecta.

Nos ha sorprendido que, con este indicador tan inusual, se distingue bien entre algunas proporciones como las de 75 %A y 90 %A y las de 99 %A y 100 %A, ver *Figura 7.13*. Porque en el hipotético caso de que se llegara a encontrar un buen indicador que modelizara bien los efectos de matriz, este sería realmente provechoso para trabajar con técnicas de análisis multivariante como las desarrolladas en el paper consecuente a este proyecto.

Este caso lo podemos considerar como un claro ejemplo de escenarios en los que LIBS tiene problemas, y en estas situaciones es donde se refuerza que la combinación de datos tiene absoluto sentido.

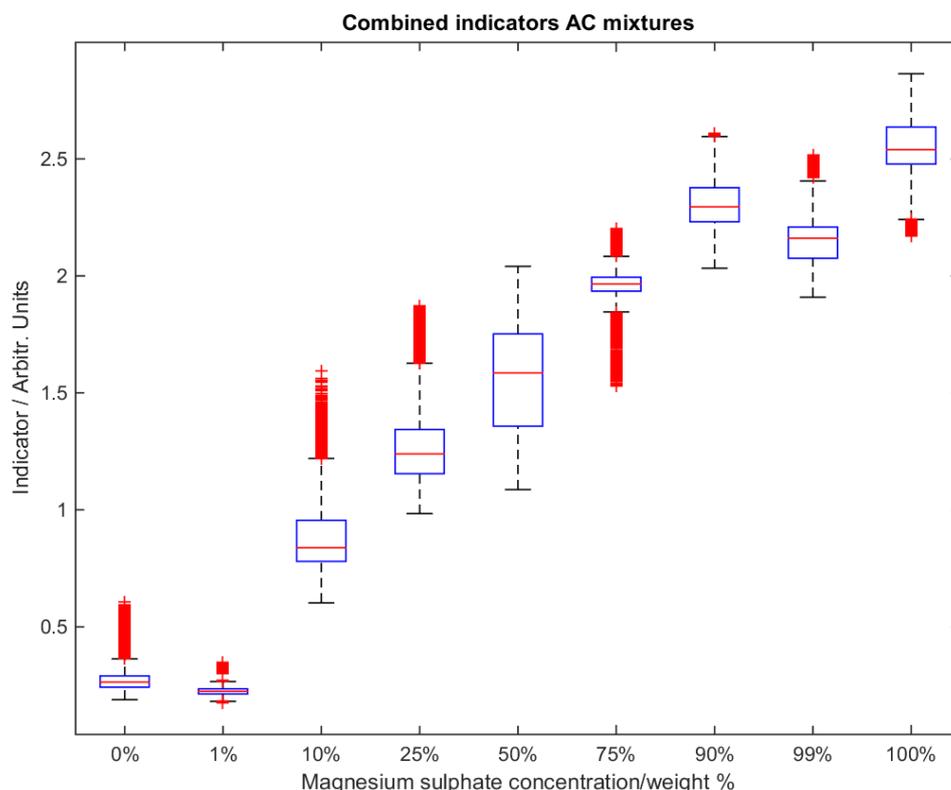


Figura 7.14: Boxplot indicadores combinados de AC.

Combinación

Con este tipo de mezclas, nos encontramos con que LIBS no es capaz de distinguir ninguna concentración de las mezclas que analiza con la rigurosidad adecuada.

Vemos que, sin embargo, con el equipo de 785 nm si se distingue. Diferenciamos el 1, 10, 25 y 50%, aunque para las concentraciones altas se resista más. Y no se debe olvidar el buen resultado también aportado por el equipo de 532 nm para toda la gama de concentraciones intermedias.

En la representación de los tres indicadores combinados, como era de esperar, los atípicos se han multiplicado pero también se ha concentrado, y mucho, la dispersión en los valores del 50% de los datos. Observando una buena distinción para las concentraciones intermedias muy bien definida, así como un aumento de los problemas para detectar las concentraciones minoritarias de uno u otro componente, ver *Figura 7.14*.

Cabe mencionar en el término de este apartado, que los resultados provechosos obtenidos sobre la fusión de datos mediante el análisis univariante han dado pie al desarrollo de un análisis multivariante mediante técnicas estadísticas fuera del alcance de los conocimientos adquiridos en el grado, desarrollando combinaciones de análisis de componentes principales, PCA, y clasificando estas mediante redes neuronales artificiales, ANN, para mejorar la estimación de la abundancia mineral en las mezclas con diferentes proporciones. Esta ampliación del desarrollo estadístico se puede consultar en el artículo de J.A.Manrique, *et al.*[67] en que el autor de este proyecto está reconocido como tercer autor.

Capítulo 8

Conclusiones

- En este proyecto se han estudiado y demostrado las grandes ventajas tanto en términos de instrumentación compartida, como en términos de enriquecimiento analítico, de la posible combinación dentro de un mismo dispositivo de las técnicas Raman y LIBS.
- Se ha tratado de evaluar y exponer los defectos y virtudes del uso de una longitud de onda de 532 nm y de 785 nm en lo que a aspectos en la mejora de la espectroscopía Raman se refiere. Abogando por la longitud de onda de 532 nm para situaciones especialmente similares a las expuestas durante el proyecto, y teniendo claro una gran variabilidad en función de las condiciones que plantee el experimento. Aunque la conclusión más relevante en este aspecto es la necesidad de plantear igualdad en los factores de resolución y de rango si se pretende una evaluación exclusiva de los efectos en la cuantización de los dos tipos de longitudes de onda.
- Se ha comprobado como es posible utilizar los efectos de matriz de una manera positiva para el propósito analítico, obteniendo datos que han servido para realizar cálculos o estimaciones quimiométricas.
- También se ha posicionado como un parámetro crítico en este tipo de técnicas espectroscópicas la homogeneidad de la muestra. Responsabilizando a la carencia de esta propiedad de gran parte de los efectos que han provocado un empeoramiento en los resultados experimentales. Pero atribuyendo la culpa final de estos al proceso seguido en la fabricación de las muestras.
- Se ha contrastado como un análisis de datos relativamente simple puede llegar a predecir resultados fruto de otros análisis mucho más complejos con la única exigencia de una buena definición de los indicadores basada en un conocimiento profundo de las características de los espectros y las muestras.

-
- De otro modo, se comprobó como una elección a conveniencia de los indicadores tomados en un análisis de datos en función de la concentración de los compuestos posibilita unas lecturas de los datos mucho más provechosas.
 - En lo que a las particularidades de las muestras se refiere, se puede catalogar como compuesto conflictivo y poco recomendable para este tipo de proyectos al Cloruro de Magnesio Hexahidratado, respaldándome en los resultados de ambas técnicas Raman que mostraron grandes fluctuaciones en los espectros y en los ‘boxplots’ reiteradamente para aquellas muestras que lo contenían en mayor o menor proporción.
 - En respuesta a la ciencia de soporte para *SuperCam*, se puede concluir que el hecho de disponer de dos fuentes de datos complementarios para la realización de cálculos quimiométricos mejora la posible toma de decisiones y, con ello, el nivel de calidad en las identificaciones. Reforzando conceptos instrumentales combinados Raman y LIBS como el planteado en el caso de *SuperCam*.
 - Se ha demostrado cómo la fusión de datos de Raman y LIBS puede ser muy interesante para el desarrollo de futura instrumentación, no solo en el ámbito de la exploración planetaria sino con una aplicabilidad mucho más amplia.
 - Finalmente, en el desarrollo de este trabajo se ha adquirido destreza en el manejo del equipos de caracterización espectroscópica de alto nivel Raman y LIBS, así como en el control del software de tratamiento espectral.

Bibliografía

- [1] C.V. Raman, *The colour of the sea*. Nature, London; 1921.
- [2] C.V. Raman and K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*. Nature; 1928.
- [3] American Chemical Society International Historic Chemical Landmarks. *The Raman Effect*, [Online] Available: <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemis> . [Accessed: November-2018].
- [4] G. Placzek, *Rayleigh-Streuung und Raman Effekt*, in Handbuch der Radiologie, E. Marx . Akademische Verlag: Leipzig; 1934.
- [5] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, *Handbook of spectroscopy*. Weinheim: Wiley; 2003.
- [6] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. England, Chichester: John Wiley & Sons; 2005.
- [7] T. Rizzuto, PhD. *Fundamentals of Raman Spectroscopy*. StellarNet, Inc. Tampa, Fl USA. March; 2017.
- [8] J.V. Sinfield, O. Colic, D. Fagerman, and C. Monwuba; *A Low Cost Time-Resolved Raman Spectroscopy Sensing System Enabling Fluorescence Rejection*, Applied Spectroscopy, V. 64, N.2; 2010.
- [9] H.H. Willard, L.L. Meritt Jr, J.J. Dean and F.A. Settle Jr. *Instrumental methods of analisis*. 7th ed. New Delhi: CBS Publisher & Distributors; 1988.
- [10] D.A. Skoog, F.J. Holler and S.R. Crouch. *Principles of instrumental analisis*. 6th ed. Cengage Learning; 2006.
- [11] A. Einstein; Phys. Z., 18, 121; 1917.
- [12] A.L. Shawlow and C.H. Townes; Phys. Rev. 1958, 112; 1940.
- [13] F. Brech and L. Cross; Appl. Spectrosc., 16, 59; 1962.

-
- [14] E.R. Runge, R.W. Minck and F.R. Bryan; *Spectrochim. Acta, Part B.*, 20, 733; 1964
- [15] Y.B. Zel'dovich and Y.P. Raizer; *Sov. Phys. JEPT*, 20, 772; 1965
- [16] S. Maurice, et al., *The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description*. *Space Science Reviews*. 170; 2012.
- [17] W. David, et al. *Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community*; 2010.
- [18] R.E. Russo, X.L. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S.S. Mao; *Talanta*, 57, 425; 2002.
- [19] C. Pasquini. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. J. Braz. Chem. Soc., Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas; 2007.
- [20] D.A. Cremers. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; 2012.
- [21] V. N. Rai Raja Ramanna, *An overview of some influential factor in laser induced breakdown spectroscopy*. Centre for Advanced Technology Indore; 2014.
- [22] F. Anabitarte, A. Cobo and J.M. Lopez-Higuera. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, applications and challenges*; 2012.
- [23] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *History and fundamentals of LIBS Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, pp. 1-39.; 2006.
- [24] D.A. Cremers, *Appl. Spectrosc.*, 41, pp. 572-579; 1987.
- [25] P. Sobron et al., *Extraction of compositional and hydration information of sulfates from laser-induced plasma spectra recorded under Mars atmospheric conditions ? Implications for ChemCam investigations on Curiosity rover*; 2012.
- [26] A.K. Knight, N.L. Scherbarth, D.A. Cremers, M.J. Ferris; *Appl. Spectrosc.*, 54, 331; 2000.
- [27] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; 2012.
- [28] J.P. Lozano. *Estudio de un plasma inducido por láser en el contexto del análisis multielemental de metales*. Tesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú; 2016.

- [29] M. Bicchieri, M. Nardone, P.A.Russo, A. Sodo, M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, *Spectrochim. Acta, Part B*, 56, 915; 2001.
- [30] S.K. Sharma, et al., *A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532nm laser excitation*. *Spectrochimica Acta Part A* 73, pp 468-476; 2009.
- [31] J. Guerrero, et al., *Caracterización mediante Espectroscopía Raman y LIBS de la Composición Geoquímica del Nacimiento del Río Tinto*. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, nº 13; 2010.
- [32] J.A. Manrique, et al., *Raman-LIBS combination: A synergy to analyze Mars's Surface*. *Goldschmidt*; 2015.
- [33] R.C. Wiens, et al., *The SuperCam remote sensing instrument suite for the Mars 2020 rover mission: A preview*. *Spectroscopy* Vol.32, iss.5, pp 50-55 ; 2017.
- [34] R.C. Wiens, et al., *Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distance*. *Spectrochimica Acta Part A* 61, pp 2324-2334; 2005.
- [35] L. Qingyu, N. Guanghui, W. Qihui, Y. Qiaoling and D. Yixiang, *Combined Laser-Induced Breakdown with Raman Spectroscopy: Historical Technology Development and Recent Applications*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 48:6, pp 487-508; 2013.
- [36] G. Bazalgette, B. Ahlers, E. Boslooper, F. Rull, et al., *Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars*. *Spectrochimica Acta Part A* 68, 1023-1028; 2007.
- [37] A. Eydelman, *Temperature on the Surface of Mars*. *The Physics Factbook*; 2001
- [38] *Atmósfera de Marte*. Rover Environmental Monitoring Station. CSIC-INTA. [Online] Available: <https://cab.inta-csic.es/remes/es/atmosfera-de-marte/> [Accessed: January-2019].
- [39] I.B. Hutchinson, R. Ingle, H.G.M. Edwards, L. Harris, M. McHugh, C. Malherbe and J. Parnell, *Raman spectroscopy on Mars: identification of geological and bio-geological signatures in Martian analogues using miniaturized Raman spectrometers*. *Phil. Trans. R. Soc. A* 372; 2014.
- [40] D. Brin, *Genji*, in Murasaki, R. Silverberg, Ed. (Bantam Books, New York), p. 124; 1993.

- [41] J.F. Mustard, M. Adler, A. Allwood, D.S. Bass, D.W. Beaty, et al., *Report of the Mars 2020 Science Definition Team*, pp. 154; 2013.
- [42] R.C. Wiens, R.E. Arvidson, D.A. Cremers, M.J. Ferris, J.D. Blacic, and F.P. Seelos, *Combined Remote Mineralogical and Elemental Measurements from Rovers: Field and Laboratory Tests Using Reflectance and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. *J. Geophys. Res., Planets* 107 (E11), pp. 3?1; 2002.
- [43] D.W. Hahn and N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields*. *Appl Spectrosc.* Apr;66(4), pp. 347-419; 2012.
- [44] F. Rull and J. Martínez-Frías, *Métodos de determinación mineral en la exploración espacial*; 2006.
- [45] F. Rull and J. Martínez-Frías, *Raman spectroscopy goes to Mars*. *Spectroscopy Europe*. 18; 2006.
- [46] Scientific Interview to Alian Wang; [Online] Available: <http://www.spectroscopyonline.com/read-fly-raman-spectroscopy-planetary-analysis> [Accessed: April-2019].
- [47] J. Popp and M. Schmitt. *Raman spectroscopy breaking terrestrial barriers!*. *J. Raman Spectrosc.*; 35: pp. 429?432; 2004.
- [48] A. Wang, *The detection of biomarkers in salt mixtures by laser Raman spectroscopy*. Geological Society of America. Denver; 2013.
- [49] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fifth ed. John Wiley & Sons, New York; 1997.
- [50] S.K. Sharma, P.G. Lucey, M. Ghosh, H.W. Hubble, K.A. Horton. *Stand-off Raman spectroscopic detection of minerals on planetary surfaces*. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 59, 2391?2407; 2003.
- [51] J.S. Kargel, et al., *Europa?s crust and ocean: Origin, composition, and prospects for life*. *Icarus*, 148, pp. 226? 265; 2000.
- [52] O. Prieto, J.S. Kargel, E. Quilez and M.P. Martinez, *Reflectance spectrum of MgSO₄x12H₂O+ice: Compositional implications on the surface of Europa jovian satellite*. *Lunar Planet. Sci.* 30, abstract 1762; 1999.
- [53] T.B. McCord, and the Galileo NIMS Team, *Salts on Europa?s surface detected by Galileo?s near infrared mapping spectrometer*. *Science* 280, pp. 1242?1245; 1998.

-
- [54] T.B. McCord, et al., *Hydrated salt minerals on Europa's surface from the Galileo near infrared mapping spectrometer (NIMS) investigation*. J. Geophys. Res., 104, 11, 827-851; 1999.
- [55] J.S. Kargel, et al., *Europa's crust and ocean: Origin, composition, and prospects for life*, Icarus, 148, pp. 226-265; 2000.
- [56] F.P. Fanale, et al., *Tyre and Pwyll: Galileo orbital remote sensing of mineralogy versus morphology at two selected sites on Europa*. J. Geophys. Res., 105, 22, pp. 647-655; 2000.
- [57] T.B. McCord, T.M. Orlando, G. Teeter, G.B. Hansen, M.T. Sieger, N.G. Petrlik and L. van Keulen, *Thermal and radiation stability of the hydrated salt minerals epsomite, mirabilite, and natron under Europa environmental conditions*. J. Geophys. Res., 106, pp. 3311-3320; 2001.
- [58] W.C. Feldman, et al., *Hydrated states of MgSO₄ at equatorial latitudes on Mars*. Geophys. Res. Lett. 31, L16702; 2004.
- [59] J.P. Bibring, et al., *Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations*. Science 307, pp. 1576-1581; 2005.
- [60] G. Bonello, et al., *Identification of magnesium sulfate hydration state derived from NIR reflectance spectroscopy*. Lunar and Planetary Science, vol. XXXVI, Lunar and Planetary Institute, Houston; 2005.
- [61] A. Gendrin, et al., *Sulfates in martian layered terrains. The OMEGA/Mars Express view*. Science 307, pp. 1587-1591; 2005.
- [62] A. Wang, et al., *Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates*. Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University, St. Louis; 2006.
- [63] F. Rull, et al., *The laser Raman instrument (RLS) for Exomars 2018 mission and the scientific operation on mars*. Eighth International Conference on Mars; 2014.
- [64] F. Rull, et al. *Critical assessment of biosignature detection with Raman spectroscopy on biologically lean soils*. Astrobiology Science Conference; 2017.
- [65] G. Lopez-Reyes, et al., *Analysis of the scientific capabilities of the ExoMars Raman Laser Spectrometer instrument*. European Journal of Mineralogy 25(5): 721-733; 2013.
- [66] G. Lopez-Reyes and F. Rull Pérez . *A method for the automated Raman spectra acquisition*. Journal of Raman Spectroscopy 48(11): 1654-1664; 2017.

-
- [67] J.A.Manrique, et al., *Raman-LIBS combination and datafusion evaluation for solar system exploration*. Journal of Raman Spectroscopy; 2019.

Índice de figuras

1.1.	Fotografía retrato de C.V.Raman.	3
1.2.	Esquema de una molécula diatómica descrita como dos masas sujetas a un muelle.	4
1.3.	Rango de frecuencias a las cuales aparecen en los espectros el modo de tensión de los diferentes tipos de enlace químico. Su posición en el espectro depende del tipo de enlace y de la masa de los átomos. Entendiendo por heteroátomo a cualquier átomo que no sea hidrógeno (H) o carbono (C).	5
1.4.	Modos de vibración de tensión (a, b), de flexión (c, d) y de flexión fuera del plano (e, f).	6
1.5.	Diagrama de Jablonski, representa los distintos niveles energéticos posibles en el proceso de dispersión.	9
1.6.	Esquema de niveles de energía en el proceso de fluorescencia. Debido a que la fluorescencia implica la excitación a un estado de energía real, S_1 (en contraposición a los estados virtuales que se alcanzan en el proceso Raman), el espectro de fluorescencia depende en gran medida de la longitud de onda de excitación del láser. Con el fin de minimizar la fluorescencia de fondo en las medidas Raman es oportuno utilizar fuentes láser con longitudes de onda mayores puesto que éstas no son capaces de suministrar energía suficiente para excitar hasta el estado S_1	13
1.7.	Relación entre longitudes de onda de excitación y la regiones espectrales de fluorescencia. Los rectángulos de colores en la base de las flechas verticales representan el ancho espectral de su emisión Raman para un valor del número de onda Raman del espectro total del orden de 3500cm^{-1} . El continuo de fondo representa la región de emisión de fluorescencia, así como su altura la intensidad de dicha emisión.	15
1.8.	Esquema temporal de la técnica Raman Resuelta en Tiempo. Se muestra la evolución temporal de la intensidad de las tres radiaciones fundamentales en esta técnica, junto con el tiempo de adquisición óptimo para la captación de la información relevante.	17

-
- 1.9. Diagrama óptico de un instrumento Raman. En él un filtro interferencial selecciona las frecuencias adecuadas y focaliza sobre el objetivo, y un filtro ‘notch’ elimina la frecuencia Rayleigh. 19
- 1.10. Esquema del funcionamiento del espectrómetro de transmisión donde se puede diferenciar una rendija de entrada, una lente colimadora, un filtro dicroico que elimina las frecuencias indeseadas, y una lente focalizadora sobre el detector. 19
- 2.1. Fotografía de una muestra de aluminio mostrando el cráter producto de la ablación láser de (a) un solo pulso (b) mil pulsos consecutivos. . . 24
- 2.2. Representación gráfica del proceso evolutivo del plasma dividido en cuatro etapas: (a) el láser contacta con el objetivo y comienza la absorción por parte del material, (b) la irradiancia láser excede el umbral de descomposición y tiene lugar la ablación de la superficie de la muestra, (c) expansión del plasma, (d) el plasma continúa su expansión sin la incidencia del láser, los estados excitados decaen y se emite radiación característica de cada elemento implicado. 26
- 2.3. Esque experimental de un equipo de LIBS a distancia. L = láser; B = divisor de haz; FOC = cable de fibra óptica; T = objetivo; P = plasma; S = espectrómetro; AD = CCD; LP = pulso láser; BE = bomba de expansión láser. 29
- 2.4. Ilustración esquemática de cómo el espectro de emisión del plasma evoluciona en función del tiempo de retardo en la adquisición. Donde t_1 , t_2 y t_3 son diferentes tiempos de retardo. 30
- 2.5. Intensidad de emisión del plasma y los tipos de emisiones representados frente al tiempo. También se indica un ejemplo de los tiempos de retardo y de integración recomendables para obtener un espectro con la mayor información posible y el menor ruido; el cuadrado del espectro hace referencia al tiempo durante el cual la radiación es captada por el detector. 31
- 2.6. Diagrama esquemático de un sistema LIBS simple. (a) fuente y refrigerador láser; (b) cabezal láser; (c) espejo; (d) lentes de focalización; (e) recipiente de seguridad; (f) muestra; (g) óptica de colección; (h) fibra óptica; (i) señal de activación del detector; (j) selector de longitud de onda; (k) CCD; (l) ordenador. 32
- 2.7. Diagrama del proceso de tratamiento de la radiación en un espectrómetro Echelle general. 34
- 3.1. Comparativa entre imágenes microscópicas que esclarece la desigualdad estructural de dos de las diferentes formas cristalinas del carbonato de calcio, aragonito (izquierda) y calcita (derecha). Iguales ante un análisis LIBS pero diferentes ante uno Raman. 39

3.2.	Huellas del análisis de las diferentes técnicas espectroscópicas, que se muestran en un objetivo a una distancia de 2,5 m del instrumento <i>ChemCam</i> . El círculo amarillo muestra la extensión de la eliminación del polvo mediante el LIBS. Las flechas amarillas apuntan a los hoyos ablacionados LIBS; las huellas de Raman e IR se muestran en verde y rojo.	40
3.3.	Similitudes y diferencias técnicas entre sistemas de LIBS a distancia y Raman a distancia. Los componentes añadidos en el sistema Raman se mostrarán rodeados en la figura inferior. En este diagrama ambos equipos usan un láser Nd:YAG, con la frecuencia doblada para el sistema Raman. FOC: cable de fibra óptica ; FP: prisma divisor de haz; BE: expansor de haz; P: plasma; S: espectrómetro; D: detector; DC: cristal doble; F: filtro notch para eliminar los fotones de 532 nm.	41
4.1.	Esquema ilustrativo de las áreas analíticas que proporcionan los instrumentos integrados en <i>SuperCam</i> así como sus correspondientes usos combinados.	51
4.2.	Esquema de operaciones a distancia del rover para las diferentes técnicas incluidas en <i>SuperCam</i>	51
5.1.	Ilustración del rover de la misión <i>Mars 2020</i> de la NASA mientras analiza una roca a distancia con <i>SuperCam</i>	54
5.2.	Logo del Centro de Astrobiología de y las instituciones participantes en él.	55
5.3.	Logo del instrumento <i>SuperCam</i>	56
5.4.	Logo de la NASA.	56
5.5.	Imagen representativa de la aportación del instrumento <i>RLS</i> en la misión <i>ExoMars</i> de la ESA.	56
5.6.	Fotografía del equipo de espectroscopía Raman de 785 nm. Se trata de un equipo portátil para el uso en aplicaciones de campo desarrollado por los investigadores de la unidad asociada UVa-CSIC.	59
5.7.	Fotografía del equipo de espectroscopía Raman de 532 nm. Se trata de un simulador con raíles para el movimiento autómatas del cabezal óptico.	60
5.8.	Fotografía de dos de las pastillas fabricadas almacenadas en capsulas de vidrio petri con cierre hermético y agente desecante para evitar la absorción de humedad atmosférica inducida por el carácter higroscópico. Como se puede llegar a observar, se trata de las pastillas 99%A-01%C y 100%C.	63
5.9.	Fotografía del estado de una pastilla despues de realizar las mediciones con LIBS. En este caso particular la ablación era discreta.	65

6.1.	Bandas Raman del ion sulfato (SO_4^{2-}) y su correspondencia con los modos normales de vibración de este.	70
6.2.	Fracción del espectro sin normalizar donde se comparan las formas de los picos debidos al sulfato para las muestras 100 %A (azul) y 100 %B (rojo), así como el desplazamiento del pico principal del sulfato.	71
6.3.	Espectro de 100 %A tomado por el Raman de 532 nm normalizado por intensidad donde se aprecia la banda del 'stretching' del agua (3000-3600 cm^{-1}). Agudizando un poco más la vista, también se pueden ver al comienzo del espectro las bandas débiles en torno a 250 y 370 cm^{-1} de los enlaces de magnesio con el agua.	72
6.4.	Región del espectro tomado por el Raman de 532 nm normalizada por área donde se comparan las zonas de los dos picos de referencia del sulfato para el set completo de mezclas AB. Los diferentes colores representan distintas concentraciones. Se observa claramente el punto de equilibrio y también la tendencia de cambio entre las poblaciones de sulfatos durante las mezclas intermedias.	73
6.5.	Espectro de 100 %C sin normalizar tomado por el Raman de 785 nm.	74
6.6.	Espectro de 100 %C tomado por el Raman de 532 nm.	75
6.7.	Espectro de 50 %A-50 %C tomado por el Raman de 532 nm. En él se pueden identificar cada uno de los picos caracterizados para los componentes puros, y con la relación entre sus intensidades nos podemos hacer una idea del cambio proporcional a la concentración que han experimentado.	76
6.8.	Espectro de 10 %B-90 %C tomado por el Raman de 785 nm. En él se pueden identificar los espectros de los componentes puros perfectamente definidos y separados. Como parece lógico, los espectros de lo que parece C puro se dieron para 16 de los 20 espectros totales, mientras que los 4 restantes se identifican claramente con el espectro B puro.	77
6.9.	Espectro de 10 %B-90 %C tomado por el Raman de 785 nm. En él se pueden identificar los espectros de los componentes puros perfectamente definidos y separados. Como parece lógico, los espectros de lo que parece C puro se dieron para 16 de los 20 espectros totales, mientras que los 4 restantes se identifican claramente con el espectro B puro.	78
6.10.	Comparación de la zona relevante de los espectros normalizados por intensidad de 100 %A (rosa) y 100 %B (verde) tomados con el LIBS. En ellos se pueden identificar todos los picos principales comentados en el análisis.	79
6.11.	Representación de la autoabsorción del sodio en la muestra 100 %A para los 20 espectros tomados con el LIBS. Se aprecia que es un fenómeno totalmente determinista, sin variaciones.	80

6.12. Espectro tomado con LIBS de la pastilla 50 %B-50 %C. En él se pueden ubicar de forma intuitiva todos los picos principales comentados.	82
6.13. Comparación de las bandas principales del Mg de las muestras 50 %B-50 %C (verde) y 50 %A-50 %B (amarillo). Ambos espectros se encuentran normalizados por intensidad.	83
6.14. Espectro de las bandas principales de la muestra 75 %A-25 %C sin normalizar.	84
7.1. Tendencia de los indicadores promedios de las diferentes mezclas AB en Raman de 785 nm, en función del porcentaje en peso del compuesto A.	89
7.2. Tendencia de los indicadores promedios de las diferentes mezclas AB en LIBS, en función del porcentaje en peso del compuesto A.	91
7.3. Boxplot indicadores AB con 532 nm	94
7.4. Boxplot indicadores AB con 532 nm	95
7.5. Boxplot indicadores AB con LIBS.	97
7.6. Boxplot indicadores combinados AB.	98
7.7. Boxplot indicadores BC con 785 nm	100
7.8. Boxplot indicadores BC con 532 nm	101
7.9. Boxplot indicadores BC con LIBS.	103
7.10. Boxplot indicadores combinados de BC.	104
7.11. Boxplot indicadores AC con Raman de 785 nm	106
7.12. Boxplot indicadores AC con Raman de 532 nm	108
7.13. Boxplot indicadores AC con LIBS	109
7.14. Boxplot indicadores combinados de AC.	110

Índice de tablas

1.1.	Comparativa del rango de emisión Raman para cuatro longitudes de onda muy comunes en esta técnica. Para realizar el cálculo se ha establecido un rango de $10-4000\text{ cm}^{-1}$ para ser grabados y una resolución de 10 cm^{-1}	11
1.2.	Valor de la sección eficaz Raman para cada una de las tres longitudes de onda más típicas de la técnica.	11
1.3.	Comparativa de la intensidad de los cuatro tipos de radiación que pueden aparecer en un espectro Raman.	14
1.4.	Comparativa del grado de los tres conceptos más relevantes en la calidad de un espectro para cuatro longitudes de onda muy comunes en esta técnica.	16
2.1.	Longitud de onda fundamental y sus armónicos en correspondencia con la energía de los fotones asociados para un láser tipo Nd:YAG. . .	33
5.1.	Esquema de los parámetros ajustables en cada medición para los dos componentes principales del equipo LIBS. <i>Repetition Rate</i> : frecuencia de los pulsos; <i>Laser Energy</i> : porcentaje de la energía máxima (60 mJ) por pulso láser; <i>Delay</i> : tiempo de retardo; <i>Width</i> : tiempo de integración. . .	64