



Universidad de Valladolid

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

**Análisis Mediante Espectroscopía
Raman de Salmueras de Relevancia
para la Misión Europa Lander**

Autora: Yaiza Merino Lomas

*Tutores: José Antonio Manrique Martínez, Guillermo López
Reyes, Jesús Medina García*

23 de septiembre de 2020

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Resumen | V |
| Abstract | VI |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Objetivos | 2 |
| 1.2. Mundos Helados | 3 |
| 1.2.1. Europa | 3 |
| 1.2.2. Encélado | 6 |
| 1.3. Relevancia astrobiológica | 8 |
| 1.3.1. Europa | 8 |
| 1.3.2. Encélado y el programa Ocean Worlds | 10 |
| 1.3.2.1. Ocean Worlds | 10 |
| 2. Europa Lander | 13 |
| 2.1. Motivaciones | 14 |
| 2.1.1. ExoMars | 15 |
| 2.1.2. Mars 2020 | 15 |
| 2.1.2.1. SuperCam | 15 |
| 2.1.2.2. Sherlock | 16 |
| 2.2. Precedentes: Europa Clipper | 16 |
| 2.3. La misión Europa Lander | 17 |
| 2.3.1. Objetivos | 17 |
| 2.3.1.1. Búsqueda de firmas biológicas | 17 |
| 2.3.1.2. Evaluación de la habitabilidad de Europa mediante técnicas 'in situ' | 17 |
| 2.3.1.3. Caracterización de la superficie y el subsuelo | 17 |
| 2.3.2. Previsión de lanzamiento | 17 |
| 2.4. Instrumentación | 19 |
| 3. Espectroscopía Raman | 21 |
| 3.1. Historia | 22 |
| 3.2. Fundamento teórico | 23 |
| 3.2.1. Vibraciones moleculares | 23 |
| 3.2.2. Reglas de selección | 25 |
| 3.2.3. Fluorescencia | 26 |
| 3.3. Componentes de un espectrómetro Raman | 28 |
| 3.3.1. Láser | 28 |
| 3.3.2. Cabezal óptico o Raman | 30 |
| 3.3.3. Monocromador | 30 |
| 3.3.4. Charged Couple Device (CCD) | 30 |
| 3.4. Interés y capacidades | 31 |
| 3.4.1. Ciencias Planetarias | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 4. Raman aplicado a muestras líquidas | 33 |
| 4.1. Espectro Raman del agua | 34 |
| 4.1.1. Bandas de la zona stretching OH | 36 |
| 4.2. Sales en disoluciones acuosas | 37 |
| 4.2.1. Sulfatos | 37 |
| 4.2.2. Cloruros | 38 |
| 5. Procedimiento experimental y resultados | 41 |
| 5.1. Planteamiento | 41 |
| 5.2. Procedimiento | 42 |
| 5.3. Primer análisis de los espectros | 43 |
| 5.3.1. Agua pura | 45 |
| 5.3.2. Sulfatos | 46 |
| 5.3.3. Cloruros | 49 |
| 5.3.4. Mezcla de dos sales | 52 |
| 5.4. Segundo análisis de los espectros | 57 |
| 5.5. Análisis multivariante con Redes Neuronales | 61 |
| 6. Conclusiones | 65 |
| Índice de Tablas | 66 |
| Índice de Figuras | 67 |
| Bibliografía | 77 |

Resumen

Europa, uno de los satélites más grandes de Júpiter, es un candidato ideal para encontrar evidencias de vida, por albergar un océano de agua líquida tras una capa de hielo que contiene diferentes sales. Por esta razón, agencias espaciales como la NASA o ESA estarían interesadas en la realización de alguna misión. En concreto, en los instrumentos propuestos para la misión Europa Lander, se ha propuesto incluir un espectrómetro Raman, debido a que sus características hacen que esta técnica sea de gran interés astrobiológico.

La finalidad de este Trabajo de Fin de Grado es encontrar modelos basados en espectros Raman para evaluar la salinidad de disoluciones, y que pudiesen ser implementados para cálculos automáticos en un posible instrumento. Para ello, se realiza un estudio de la variación de las bandas Raman con la salinidad, partiendo del agua pura. Se utilizan las sales $MgSO_4$, que es detectable directamente en Raman, y $MgCl_2$, no detectable en Raman. Primeramente, por separado, para caracterizar su comportamiento, y después se hacen mezclas de ambas para ver las similitudes con los modelos de una sola sal e intentar obtener la cantidad presente de $MgSO_4$ y $MgCl_2$.

Abstract

Europa, one of the largest satellites of Jupiter, is an ideal candidate to find evidence of life, due to an ocean of liquid water that is situated behind an ice shell that contains different salts. For this reason, space agencies such as NASA or ESA are interested in developing a mission. In particular, a Raman spectrometer has been included in the instruments proposed for Europa Lander's mission, since its characteristics make this technique an excellent choice due to its astrobiological interest.

The aim of this final project is to find models based on Raman spectra to evaluate the salinity of solutions, and that could be implemented for automatic calculations in a possible future instrument. For this, it will be done a study of the variation of the Raman bands with salinity, initiating in pure water. The salts used in the study are $MgSO_4$, which is directly detectable in Raman, and $MgCl_2$, not detectable in Raman. First, the salts are analyzed separately, in order to characterize their behavior. After that, mixtures of both two are made to check the similarities with the one-salt models, in order to obtain the existing quantity of $MgSO_4$ and $MgCl_2$.

Capítulo 1

Introducción

La búsqueda de vida fuera de la Tierra es una de las principales metas científicas de la actualidad y su detección sería un descubrimiento de gran envergadura para la ciencia. Desafortunadamente, esta tarea es sumamente complicada debido a las desfavorables condiciones del espacio exterior. No obstante, gracias a la tecnología ya se han podido enviar robots de exploración a planetas como Marte para analizar su superficie. Ahora, Europa, uno de los satélites de Júpiter, está en el punto de mira de diversas agencias espaciales para su investigación en una posible futura misión con unos claros objetivos: encontrar compuestos orgánicos que puedan evidenciar muestras de vida presente o pasada.

La conveniencia de una misión de este tipo ha sido evaluada mediante datos obtenidos por misiones previas, y también en base a los recientes desarrollos instrumentales para otros cuerpos planetarios.

La investigación que se quiere realizar necesita de maquinaria que desarrolle acciones de manera independiente, por lo que también hay que sopesar qué instrumentos son los más adecuados para el análisis de la superficie de Europa. La incorporación de un espectrómetro Raman sería beneficioso por las numerosas cualidades que posee. Sus ventajas serán detalladas más adelante.

Este capítulo está enfocado, principalmente, a enumerar las características y la relevancia astrobiológica de los satélites helados más relevantes del sistema solar, para así justificar por qué son buenos candidatos para albergar vida y la razón por la cual finalmente se ha optado por elegir Europa.

1.1. Objetivos

Los objetivos que se intentan cubrir en este trabajo de fin de grado son:

- La revisión de los diferentes modelos de bandas Raman para la deconvolución de la banda principal del agua.
- El desarrollo de un modelo univariante sobre los datos de laboratorio para la estimación de la concentración una sal directamente detectable por Raman en disoluciones, basado en los datos espectrales directos de las sales y el agua.
- El desarrollo de un modelo de predicción de concentración de una sal no activa en Raman, basándose en su efecto en los perfiles de banda del agua.
- En disoluciones binarias, con un componente detectable directamente y otro no detectable por espectroscopía Raman, determinar la posibilidad de obtener un modelo que permita separar las concentraciones de cada componente, basándose en el comportamiento dinámico de la molécula del agua.
- Evaluar la posibilidad de automatizar los modelos predictivos para un cálculo automático y sin operador.

Se busca obtener un buen modelo de bandas individuales, cada una correspondiendo a una vibración molecular del agua. Esas vibraciones pueden ser después evaluadas individualmente, así como las perturbaciones que en cada una introduzcan diferentes tipos de solutos.

En ciertas sales, como en el sulfato, son detectables las bandas del soluto en el espectro, lo que permite hacer una estimación directa entre las bandas del agua y las bandas del soluto. Con ello, se pueden hacer curvas de calibrado que permitirán proporcionar una estimación de la concentración si nos dan un espectro problema.

Sin embargo, estos modelos no pueden ser utilizados en el caso de sales que no son visibles directamente por Raman en la disolución, un ejemplo son las sales iónicas binarias, como los cloruros. En ese caso sí que puede ser visible el cambio en el comportamiento del agua. Se trata de obtener modelos que relacionen esas variaciones con la cantidad de soluto. En el caso de mezclas binarias es esperable que, de haber un componente no visible, los modelos univariantes desarrollados para estimar la concentración del soluto fallen. En ese caso, la pregunta, y desarrollo innovador de este trabajo, es evaluar si podemos estimar las concentraciones de ambos solutos utilizando el conocimiento adquirido previamente.

Por último, estos métodos de gran interés pueden requerir en mayor o menor medida la interacción con un operador. La distancia y tiempo de retardo desde que un hipotético aterrizador mande datos a la Tierra desde un mundo helado como Europa, y estos se reciban, analicen, y se responda con otra iteración puede ser elevada en el contexto de una misión con un tiempo de vida limitado. Por ello, dotar de capacidades autónomas a una hipotética sonda es de suma importancia, de ahí el interés porque estos métodos sean implementables en esos métodos automáticos.

1.2. Mundos Helados

Comparado con el resto de los objetos del sistema solar, la Tierra es un planeta que posee cualidades insólitas. Entre estas características se encuentra el agua en estado líquido, esencial para el desarrollo de la vida y presente en un 70 % de la superficie de nuestro planeta.

Recientemente, algunas misiones de exploración robótica han descubierto agua líquida en ciertos satélites situados en el sistema solar exterior, los cuales están cubiertos en su totalidad por una superficie de hielo y varios podrían albergar océanos de agua líquida bajo esta capa helada [1, 2]. Entre ellos destacan Europa y Encélado, cuyas características serán descritas a continuación.

1.2.1. Europa

Alrededor de Júpiter orbitan un total de setenta y nueve satélites conocidos hasta la fecha, de los cuales destacan cuatro de mayor tamaño: Io, Europa, Ganímedes y Calisto; por orden de cercanía a Júpiter. Ya han sido varias las sondas que han sobrevolado estos satélites con el fin de estudiar sus características. Entre ellas se encuentra la sonda Galileo (1989-1995), la cual estimó que la capa exterior de Europa, Ganímedes y Calisto estaría formada por hielo y que bajo ella podrían encontrarse océanos de agua líquida [1]. Cabría preguntarse qué hace a Europa especial frente al resto de satélites jovianos. La respuesta es que este satélite posee unas condiciones muy particulares.

A diferencia de Ganímedes, donde las capas de agua líquida se alternarían con otras de hielo [3], y de Calisto, que se encuentra lo suficientemente alejado de Júpiter como para que no haya evidencias de actividad volcánica, Europa contendría una única capa de hielo superficial de estimadamente veinticinco kilómetros de grosor y otra capa compuesta por agua en estado líquido de aproximadamente cien kilómetros de profundidad, en contacto directo con el suelo rocoso del manto. Dado que este satélite es de un tamaño similar a la luna (3120 km de diámetro) esto supondría un volumen de agua entre dos y tres veces superior al de toda el agua del planeta Tierra, siendo uno de los mayores océanos del sistema solar. Se sabe cómo es el interior de las lunas gracias a los datos espectroscópicos recogidos por las sondas que los sobrevolaron. Júpiter los envuelve en su gran campo magnético, así que si se observan cambios en sus campos magnéticos es porque se comportan como conductores, y esto solo puede ocurrir si hay agua salada en su interior. [4]

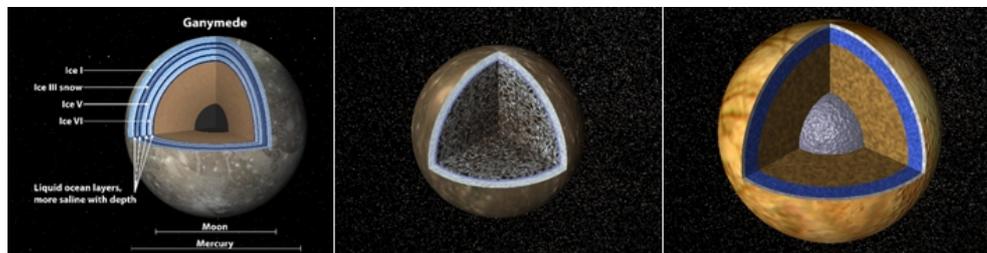


Figura 1.1: Representación de las capas internas de Ganímedes, Calisto y Europa. Créditos: NASA.

Que el suelo oceánico esté en contacto con el manto rocoso es un dato de gran relevancia, porque implica que podría haber depositados minerales esenciales para la

formación de vida. Sin embargo, esta condición no es suficiente para que prospere la vida, se necesita algo más: energía térmica. [5]

Europa se encuentra a una distancia de 5.2 a.u. del sol, es decir, a $7,7810^8$ km. Esta abismal separación provoca que la radiación solar que llega a la superficie sea ínfima, causando que no pueda obtener energía proveniente del sol. Sin embargo, la enorme gravedad de Júpiter y los efectos de marea producen pequeños achatamientos en el satélite, según va orbitando a su alrededor [6]. Cuando se encuentra más cerca del gigante gaseoso se deforma, provocando que sus polos se achaten, y, según se va alejando va recobrando su forma original. Esto hace que se caliente y guarde energía en su interior. Además, Europa está en resonancia de Laplace con Io y Ganímedes, esto es un caso especial de la resonancia orbital en el cual los periodos de revolución de tres satélites se encuentran en una proporción 1:2:4, lo cual significa que por cada vuelta que da Ganímedes alrededor de Júpiter, Europa da dos vueltas e Io cuatro. Esta peculiar característica provoca que los satélites influyan gravitacionalmente los unos sobre los otros, y sumado a la gran gravedad proveniente de Júpiter hace que su órbita sea ligeramente elíptica y que el agua de su interior no se congele. Todo ello implicaría que, si bien Europa se encuentra fuera de la zona de habitabilidad, la energía interna almacenada permitiría la existencia del agua en estado líquido. Además, este tipo de dinámicas podrían ocurrir en muchos planetas gaseosos de otros sistemas planetarios, lo que aumenta las zonas en las que se pueden dar condiciones para la vida. [7]

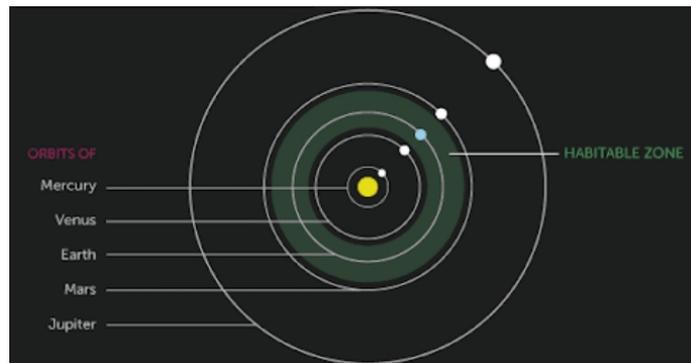


Figura 1.2: Zona de habitabilidad del sistema solar, señalado en color verde.



Figura 1.3: Fotografía de la región caos de Europa, vista desde la nave Galileo.

En las observaciones realizadas por las diversas misiones de exploración, se ha podido constatar que la superficie de hielo es mayoritariamente de un color blanquecino, pero también hay zonas con una enorme cantidad de líneas rojizas, a las cuales se las denomina “caos”. Se cree que las zonas blancas están compuestas prácticamente en su totalidad por agua pura. Sin embargo, en las zonas rojizas el agua estaría mezclada con sales hidratadas, tales como el ácido sulfúrico o el sulfato de magnesio. Pese a que los análisis obtenidos de Galileo apuntan que hay una gran cantidad de sales de sulfato, recientes estudios realizados mediante técnicas infrarrojas han determinado que la sal común (NaCl) también se encuentra presente en el satélite. [5, 8]

Los estudios constatan que toda la superficie no tiene la misma edad, y hay zonas más nuevas que otras, evidenciando eyecciones de material. Asimismo, las zonas lenticulares están constituidas por hielo caliente en contacto con el océano. Por consiguiente, las zonas más frías de las “peças” descenderían, mientras que las calientes subirían a la superficie, con lo que también subiría materia proveniente del interior [9]

Algunos expertos creen que el color rojizo puede deberse a la presencia de microbios, como sucede en la Tierra en las regiones polares. En cuanto al océano, diversos estudios apuntan que estaría compuesto por sales disueltas, silicatos y gases, principalmente formadas por sodio, bromo y cloro, que reflejarían la interacción entre el agua y la superficie del manto rocoso. Pese a que presenciar agua en estado líquido en la superficie sería complicado, se podría ver en determinados momentos en las zonas rojizas.

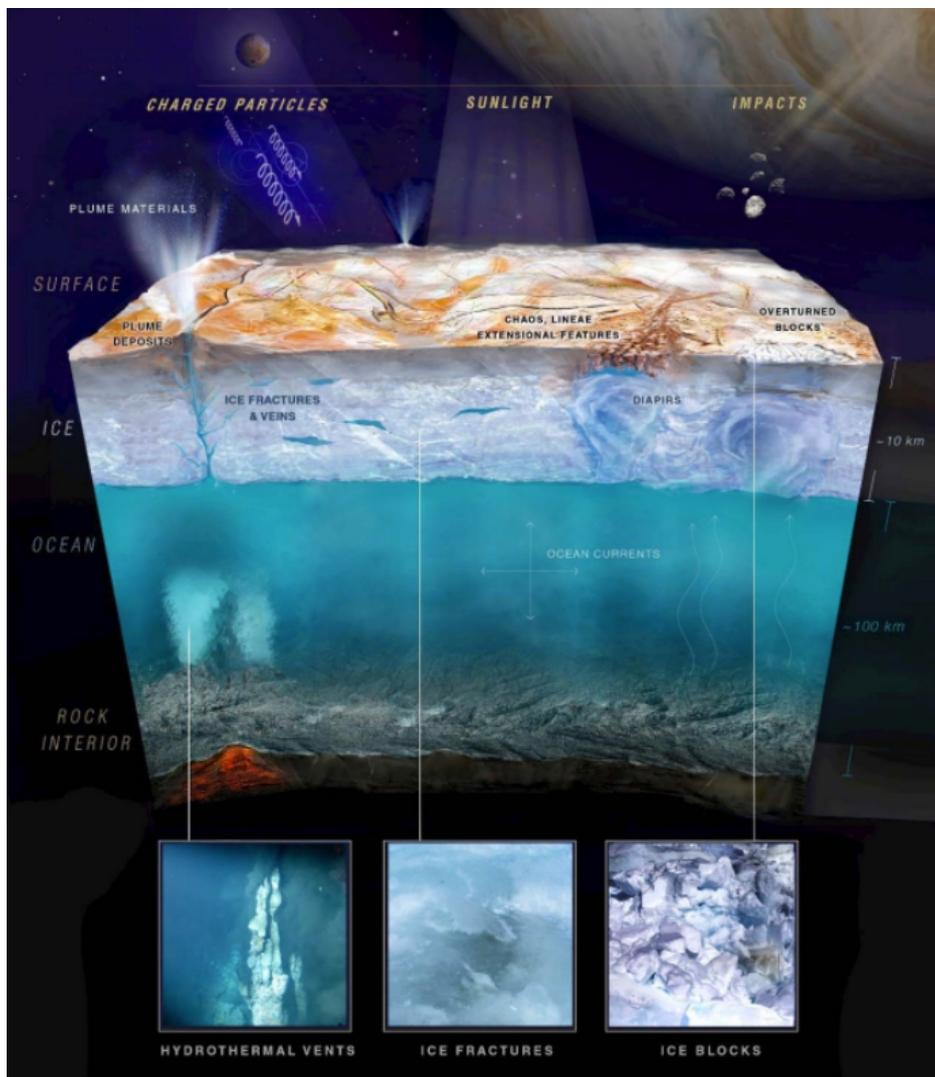


Figura 1.4: Imagen representativa del interior de Europa. Se pueden observar la zona “caos”, las plumas, los posibles eventos geológicos que transcurren en el manto y los agentes externos que influyen en la superficie.

Aunque no se ha tenido constancia hasta hace relativamente poco tiempo, durante los sobrevuelos de la sonda Galileo se detectaron chorros de agua provenientes de la superficie de Europa de aproximadamente 200 km, consolidando así la teoría de actividad volcánica en su interior. Esto puede suponer la existencia de fuentes hidrotermales submarinas, en las cuales estarían depositados minerales que podrían aprovechar los microorganismos (si los hubiera) a su favor. Además, el satélite contiene un suelo rocoso de silicato; y se sabe que en este tipo de superficies se depositan gran cantidad de minerales esenciales para la vida. [8, 10]

A todas las dificultades logísticas que supondría una misión a Europa habría que sumarle otro problema, y es que su superficie está recubierta por penitentes, que son formaciones de hielo o nieve con forma cónica. Se estima que en el satélite joviano estas formaciones podrían llegar a alcanzar los quince metros de altitud en el ecuador, lo cual supondría un gran inconveniente a la hora de realizar cualquier aterrizaje. Aunque las imágenes obtenidas por los múltiples sobrevuelos a este satélite no tienen la resolución suficiente como para afirmar la presencia de estas estructuras de hielo, los datos obtenidos mediante los radares muestran señales consistentes de su existencia. [11]

1.2.2. Encélado

Encélado fue descubierto a finales del siglo XVIII y es el sexto mayor satélite de Saturno, está situado en el anillo E y es de tamaño pequeño, pues tiene un diámetro de aproximadamente 500 km.

No se supo mucho acerca de su composición hasta que las sondas Voyager sobrevolaron Saturno y varios de sus satélites, a principios de los años 80. Gracias a estas sondas, se conoció más acerca de su geología, ya que revelaron la existencia de una superficie de agua helada prácticamente lisa, con pocos impactos de cráteres, además de algunas zonas en las que existen grandes grietas lineales.

En el año 2005, la sonda Cassini descubrió, en uno de sus sobrevuelos al polo sur de Encélado, la existencia de eyecciones de vapor de agua y partículas de hielo. Tras analizar los datos obtenidos en detalle, se descubrió que el agua detectada era salada y proveniente de un océano interior. [12, 13]

Asimismo, se detectaron partículas de sales además de hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2), esenciales para el desarrollo de la vida e indicador de fuentes de energía químicas.

Los datos apuntan a que el océano se sitúa tan sólo en el polo sur, bajo de una capa de hielo de unos 30-40 km de espesor, y tendría unos 10 km de profundidad. No obstante, hay expertos que aseguran que el océano se extiende por todo el satélite, pero con mayor profundidad en el polo sur. [13, 14]

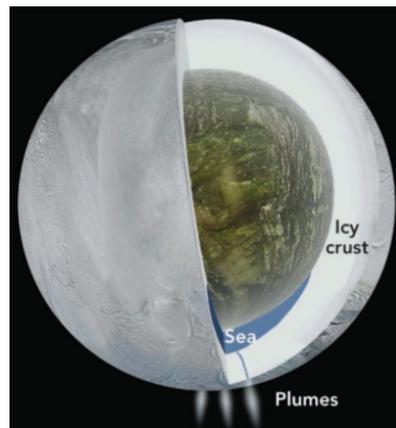


Figura 1.5: Modelo del interior de Encélado en el cual sólo hay agua líquida en el polo sur del satélite.

Según apuntan los estudios, el núcleo del satélite es de silicato, lo cual es un factor favorable en la presencia de vida, como se ha comentado anteriormente. Al igual que pasa con Europa y Júpiter, Encélado se ve deformado por la enorme gravedad de Saturno, provocando que se achate y también entra en resonancia con otros satélites cercanos, como Dione. Esto hace que se guarde energía en su interior en forma de calor, manteniendo el océano en estado líquido. Se estima que su temperatura oscila entre -3°C y 23°C [15]

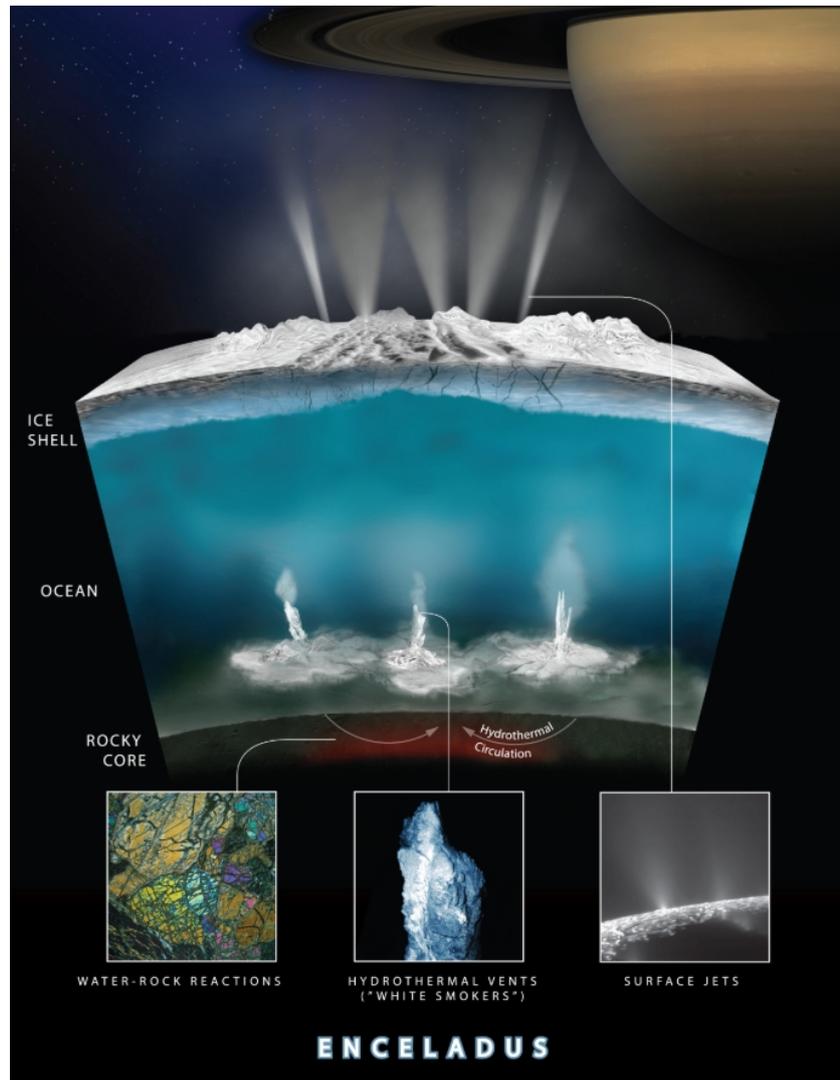


Figura 1.6: Interior de Encélado. Se muestran las posibles reacciones roca-océano, las fumarolas y las eyecciones de agua que han sido apreciadas por las sondas espaciales.

1.3. Relevancia astrobiológica

La astrobiología es la ciencia que se encarga de estudiar la existencia de vida en el universo, ya sea extinta o no. Respecto a lo que ya se conoce, hay seis elementos químicos que son esenciales para su desarrollo: carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, fósforo y sulfuro. Además, el agua es primordial para la vida, siendo la base de la biología y constituyendo una parte mayoritaria del cuerpo de los organismos vivos. Este compuesto es portador de nutrientes, minerales y es el medio por el cual se producen reacciones organico-biológicas. Por todas estas razones, es primordial encontrar lugares en los que el agua se encuentre en estado líquido.

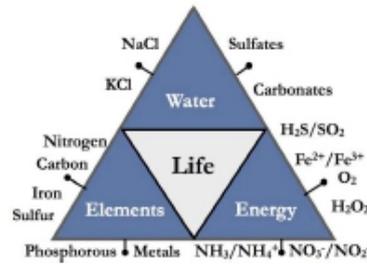


Figura 1.7: Diagrama de los elementos esenciales para la vida.

A día de hoy, en nuestro planeta se han presenciado signos de vida en sitios extremadamente hostiles, algunos ejemplos son volcanes o lagos aislados a bajas temperaturas, en los cuales se han encontrado organismos unicelulares (primer paso para la formación de la vida) como las bacterias. Asimismo, algunos estudios apuntan que microorganismos como los extremófilos tienen la capacidad de adaptarse a situaciones extremas.

El agua es de gran importancia para el posible desarrollo de procesos prebióticos. Un claro ejemplo de ello es el experimento de Miller-Urey, que inspirados en la teoría de Oparin y Haldane simularon el ciclo del agua de la tierra primitiva, para probar si funcionaba. Tras unos días, se observó que se habían formado aminoácidos y otros compuestos en el agua. Lo cual probó que la vida se puede desarrollar de esta forma. [17] El desarrollo de estos compuestos en el agua es una prueba de que un instrumento Raman sería de relevancia para analizar disoluciones en el espacio.

Al no conocer con certeza aún formas de vida extraterrestres, se parten de premisas conocidas a la hora de iniciar una investigación. Como se verá a continuación, algunos de los satélites oceánicos del sistema solar recogen esas cualidades insólitas.

1.3.1. Europa

Existen ciertas zonas en nuestro planeta que destacan por tener similitudes con el interior de Europa. Algunos ejemplos son océanos polares, lagos subglaciales (cubiertos por una gruesa capa de hielo y situados cerca de los polos magnéticos), sedimentos en el Abismo de Challenger, en la fosa de las Marianas a 10900 km de profundidad y fuentes hidrotermales, ricas en sulfuro en aguas profundas. En todos ellos existe vida, a pesar de ser lugares bastante inhóspitos. [18]

En los lagos subglaciales Vida y Vostok, situados en la Antártica, se han llevado a cabo ciertas investigaciones, las cuales apuntan a que el Lago Vida ha estado aislado de agentes externos durante aproximadamente 4000 años mientras que el Lago Vostok, se estima que lo ha estado desde hace 15 millones de años [19]. Tras la toma de varias muestras unos centímetros por debajo de la capa de hielo, se descubrió la existencia de microorganismos bajo condiciones extremas, sosteniendo que los organismos unicelulares pueden sobrevivir a una gran variedad de temperaturas y salinidades durante largos periodos de tiempo. [20, 19]

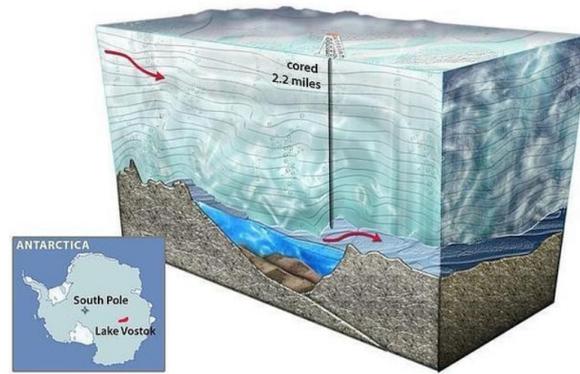


Figura 1.8: Representación de la capa de hielo que recubre el Lago Vostok, en la Antártida. El mapa situado en la parte inferior izquierda señala la ubicación del lago. Créditos: Nicolle Rager-Fuller.

A la hora de buscar señales de vida en Europa, es importante saber que el satélite cuenta con una fina atmósfera compuesta por oxígeno, insuficiente para frenar la radiación proveniente en gran parte de los iones del campo magnético de Júpiter. Si a esto se le añade los impactos por meteoros, se puede inferir que su superficie es completamente inhabitable [21]. Sin embargo, la corteza helada serviría de escudo contra la radiación, pudiendo permitir actividad biológica a partir de los 10 cm de profundidad.

Las partículas cargadas procedentes del sol serían insuficientes para mantener la vida. Sin embargo, la radiación del planeta joviano podría generar oxidantes, proporcionando energía química en el interior. A esto se le suman varios estudios avalando que algunos organismos requieren de muy poca luz a la hora de hacer la fotosíntesis. Partiendo de los supuestos anteriores, los seres vivos estarían concentrados en las interfases: entre el suelo oceánico y el manto rocoso o entre el hielo y el océano líquido.

Un factor muy favorable es que el océano ha estado aislado durante millones de años, periodo en el cual se ha oxigenado. Además, la presencia de una envoltura rocosa con actividad volcánica en contacto con el océano suministraría energía, clave para la interacción roca-organismo y que es crítica en este tipo de procesos. El calor que se desprendería en el interior podría tener similitudes con los respiraderos hidrotermales que se encuentran en nuestro planeta, los cuales fueron claves para explicar el desarrollo de la vida en la Tierra.

Dado que las fuentes de energía son muy limitadas, si existiese vida serían organismos unicelulares, es decir, microbios. Esta teoría sería posible dado que los organismos unicelulares son mucho más resistentes que los pluricelulares a condiciones extremas y son el paso previo a los organismos pluricelulares. Además, este tipo de organismos son dominantes en los procesos bioquímicos. El intercambio del agua más superficial con el agua interior puede dar lugar a que materia orgánica ubicada a más profundidad se eyecte a la superficie, lo que es ideal para la toma de mediciones.

En definitiva, Europa recoge todos los factores necesarios para el desarrollo de la vida, convirtiéndolo en el lugar con más posibilidades para albergarla dentro del sistema solar. El factor de haber estado aislado de agentes externos, además de la

constante actividad que se ha registrado en su interior lo convierten en el cuerpo con agua en estado líquido más estable.



Figura 1.9: Ejemplos de organismos situados en cuevas volcánicas. Algunos lugares emblemáticos son Hawaii, Las Azores, Australia o Nuevo México. Créditos: Kenneth Ingham.

1.3.2. Encélado y el programa Ocean Worlds

Si bien es cierto que Encélado posee características muy similares a las de Europa, las evidencias astrobiológicas no son suficientes como para emprender una exploración espacial por ahora. La actividad geológica del satélite es prácticamente desconocida hasta la fecha, y aunque en algunos sobrevuelos se ha observado cierta actividad como las “plumas”, se desconoce si se trata de un evento puntual o por el contrario es algo usual. Además, el satélite es muy pequeño en comparación con Europa y no presenta signos de que haya salmueras en la superficie.

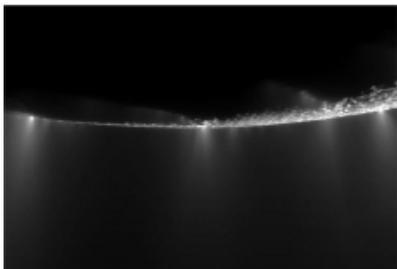


Figura 1.10: “Plumas” de Encélado vistas a distancia.

No obstante, al igual que en Europa hay intercambio de materia entre el océano y las zonas heladas más superficiales. El océano, al estar en contacto con un manto de silicato con muestras de actividad volcánica, indica que podrían existir fumarolas, donde se podría desarrollar la vida.

1.3.2.1. Ocean Worlds

Si bien es cierto que por el momento no se llevará a cabo una misión, la NASA está sopesando la posibilidad de hacer un programa llamado “Ocean Worlds”, en el cual se realizarán exploraciones espaciales a varios cuerpos celestes del sistema solar que contengan agua, porque además de Europa y Encélado, son unos cuantos los cuerpos celestes que contienen agua (Ganímedes, Calisto, Mimas, Dione, Titán, Tritón, Plutón

y Caronte). No obstante, no todos presentan las suficientes evidencias de actividad biológica.

Por último, cabe destacar que Titán, la luna saturniana de mayor tamaño, es un gran candidato para albergar vida, siendo único satélite natural con una atmósfera densa. Sin embargo, cuenta con el problema de tener un océano situado decenas de kilómetros bajo una superficie helada problemática, que no facilitaría la extracción de materia. Aún no hay datos fiables de su composición, pero se sabe tiene un océano interior y algunos lagos de metano mezclados con agua en su superficie.

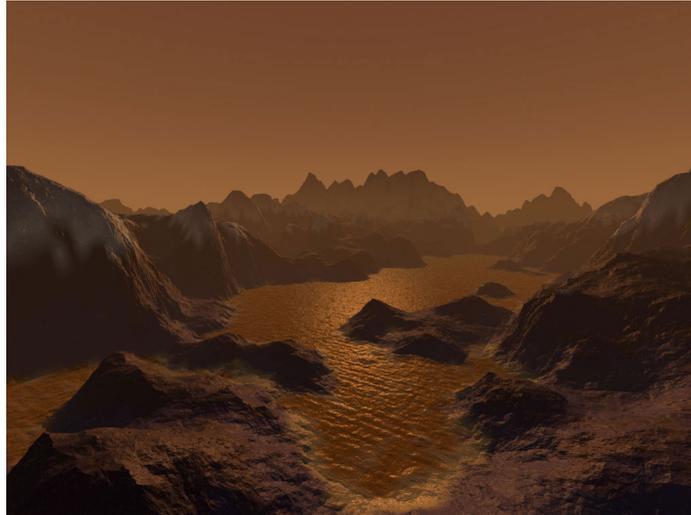


Figura 1.11: *Representación artística de los lagos de metano de la superficie de Titán. Créditos: Agencia Espacial Europea (ESA)*

Capítulo 2

Europa Lander

Desde tiempos ancestrales, el hombre se ha preguntado por el origen de la vida. Las tres grandes preguntas que se hace la NASA son cómo empezó la vida y si se ha desarrollado en algún lugar más en el sistema solar, cuáles son las características que dan origen a la vida y si estamos solos. La exploración espacial ha abierto una ventana para buscar respuestas. Si bien es cierto que se puede hacer ciencia con datos a distancia, con un aterrizador los resultados serían mucho más rigurosos, como se explicará a continuación.

En la década de los años setenta, las naves Viking I y Viking II fueron pioneras en ser enviadas a la superficie marciana. Tras un año orbitando alrededor del planeta para reconocer su superficie, se lanzaron los robots, lo que permitió determinar, entre otras cosas, la composición del suelo, la temperatura y el vapor de agua en la atmósfera [26]. Varias misiones las precedieron después: los Mars Exploration Rovers (MERS), dos robots de exploración que fueron lanzados en 2004. Fueron bautizados como Opportunity (robot que más kilómetros ha recorrido y más tiempo ha sobrevivido en la superficie de otro planeta, hasta la fecha) y Spirit. Tenían previsto tomar datos en un plazo de noventa días, pero gracias a los paneles solares que incorporaban y al viento marciano, que ayudaba a limpiarlos, duraron quince y siete años respectivamente, dando numerosas aportaciones a la ciencia. Encontraron numerosas evidencias de sulfatos y yesos, probando así la posible existencia de agua [27]. En el año 2012, un nuevo robot se incorporó a la superficie de Marte: el Curiosity, un rover que formaba parte del Mars Science Laboratory (MSL). También envió numerosas evidencias de la existencia de agua y actualmente es único robot operativo en Marte. Las siguientes misiones en investigar Marte serán la Mars2020 (Rover Perseverance) y ExoMars (Rover Rosalind Franklin), con el fin de hallar muestras de vida pasada. No obstante, no sólo se han enviado robots para analizar la superficie de Marte, también se envió la sonda Huygens, que aterrizó en Titán en el año 2005 con el objetivo de cartografiar la luna y estudiar las variaciones atmosféricas.

La misión Europa Lander pretende caracterizar los signos biológicos, químicos y geológicos que se encuentren en su superficie, con el fin de encontrar vida. Para ello,



Figura 2.1: *Recreación del robot Opportunity en la superficie de Marte. Créditos:NASA.*

se realizarán análisis espectroscópicos, microscópicos y de composición orgánica de al menos cinco muestras tomadas a 10 cm de la superficie, respaldado con imágenes. Esto ayudará a una posible futura misión de exploración robótica. Aunque no se descubran evidencias de vida, podría proporcionar conocimientos acerca de los procesos geoquímicos y acuosos en otros planetas.

Si bien es cierto que la detección de biomarcadores o vida es importante, también lo son los posibles entornos en los que haya aparecido, lo que permite tener una idea de la habitabilidad en el contexto geoquímico. Un espectrómetro Raman sería de gran ayuda para este proceso. Además, ya hay dos instrumentos Raman de camino a Marte que usan esta tecnología y que analizarán su superficie en los próximos años. Estos forman parte de las misiones Mars2020 y ExoMars. Ambas contarán por primera vez con instrumentos Raman, de gran valía a la hora de caracterizar muestras. La introducción de un instrumento Raman a una misión como Europa Lander puede ser de gran ayuda y teniendo en cuenta que ya se ha desarrollado la instrumentación anteriormente, con el RLS del ExoMars, por ejemplo, se podría aprovechar esta tecnología para adaptarla a la misión con poco esfuerzo.

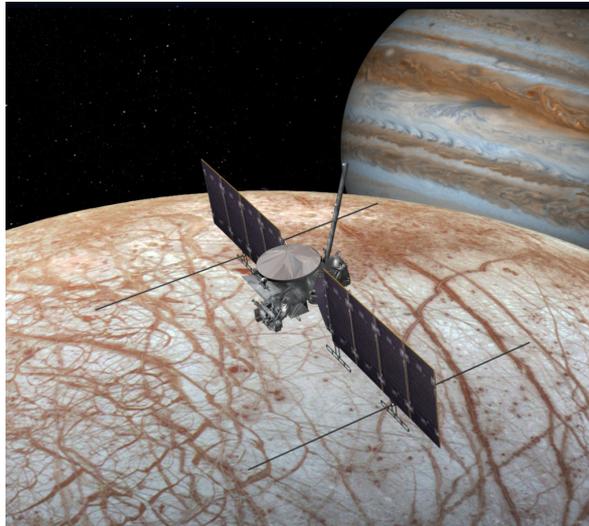


Figura 2.2: *El satélite Europa Clipper que sobrevolará Europa, previsiblemente, en algún momento de los años 20.*

2.1. Motivaciones

El propósito de este apartado es señalar el interés que tendría una misión como Europa Lander para la Universidad de Valladolid.

El Centro de Astrobiología de la unidad asociada a la Universidad de Valladolid-CSIC, situado en el Parque Tecnológico de Boecillo, ha colaborado en el desarrollo de dos de los instrumentos que viajarán a bordo de los rovers de la ExoMars 2020 y Mars 2020.

2.1.1. ExoMars

ExoMars 2020 es un proyecto conjunto de la Agencia Espacial Europea (ESA) y la Agencia Espacial Federal Rusa, también conocida como Roscosmos, en la cual se pretende encontrar vida en Marte o señales de que la vida hubiese existido en un pasado. Esta misión consta de dos fases: la primera se inició en el año 2016 y la segunda que se ha lanzado este año 2020.

Los principales objetivos son la detección de metano y otros gases presentes en la atmósfera y encontrar evidencias de vida en Marte en el presente o en el pasado. Todo ello se hará mediante el análisis de muestras geológicas de la superficie marciana. El artefacto las transformará en polvo, previamente a su análisis.

Entre los instrumentos que llevará el rover, se encuentra un instrumento Raman (RLS - Raman Laser Spectroscopie) que ha sido desarrollado por la unidad asociada a la Universidad de Valladolid-CSIC. El aparato pesa tan solo 2 kg y consta de tres unidades principales: un espectrógrafo de transmisión, una caja electrónica con un láser de excitación encargado de controlar las funciones del instrumento y un cabezal óptico con enfoque automático.

El RLS se encargará de identificar compuestos orgánicos que se encuentren en los minerales, además de fases minerales relacionadas con el agua y biomarcadores.[28]



Figura 2.3: Prototipo del instrumento RLS

2.1.2. Mars 2020

Mars 2020 es un proyecto de la NASA que forma parte del Programa de Exploración de Marte (Mars Exploration Programme).

Sus principales objetivos son la determinación del clima de Marte, caracterizar su geología, prepararlo para futuras misiones tripuladas y encontrar evidencias de vida, para lo cual precisa de siete instrumentos, de los cuales dos (SuperCam y S.H.E.R.L.O.C) son de tipo Raman.

2.1.2.1. SuperCam

La SuperCam es un instrumento que combina las cualidades del LIBS, Raman y un procesador de imágenes (RMI). El dispositivo ha sido elaborado por instituciones de Estados Unidos, Francia, Canadá y España (UVa) y permitirá analizar rocas de tamaño reducido a más de siete metros de distancia.

Entre sus principales objetivos se encuentran el estudio de la estructura molecular, atómica, la composición química de elementos geológicos para buscar signos de vida y la determinación del clima marciano a través del análisis de moléculas atmosféricas.

El Centro de Astrobiología de la unidad asociada a la Universidad de Valladolid-CSIC ha estado trabajando desde el 2015 en su sistema de calibración, que cuenta con una placa donde se colocarán las muestras tomadas, las cuales pueden pertenecer a diversos compuestos.

2.1.2.2. Sherlock

S.H.E.R.L.O.C es un espectrómetro de resonancia Raman y fluorescencia de rayos UV profundos. Su propósito es determinar el pasado geológico y biológico del planeta marciano. En su cometido, no tocará en ningún momento la superficie de Marte, tomará las medidas a dos pulgadas de la superficie para no contaminarlo.

2.2. Precedentes: Europa Clipper

Antes de la ejecución de la misión Europa Lander se enviaría previamente una sonda (misión Europa Clipper), para analizar en detalle la superficie de la luna joviana y los riesgos que tendría un alunizaje. Por esta razón, entre sus principales objetivos se encontraría la caracterización de la superficie de hielo así como su campo gravitacional y magnético. Además, la misión permitiría saber si existe un océano de agua líquida, el grosor de la capa de hielo, si se intercambia materia entre el océano y la superficie, los materiales que se encuentran allí, si hay evidencias de actividad geológica, su morfología y topografía.

Para esta operación hay que tener muy en cuenta la radiación de Júpiter, ya que supondría un gran peligro para los componentes electrónicos de la nave. Se pondrían a minimizar estos efectos poniendo el satélite en órbita con Júpiter, aunque la tolerancia a la radiación de la misión está diseñada para duplicar la dosis de radiación esperada, por lo que se espera que la supervivencia de la nave, del sistema de navegación y de los instrumentos supere la duración total de la misión. De este modo, estará mucho menos sometida a la radiación, reduciendo la complejidad y el coste de la nave.

Una vez puesta en órbita realizaría sobrevuelos a distancias de entre veinticinco y cien kilómetros de la superficie de Europa. Para ello, utilizará las perturbaciones gravitacionales de Europa, Ganímedes y Calisto, para desviar su trayectoria y regresar a un punto de aproximación cercano, diferente en cada sobrevuelo. Así, se crearía una red de intersección que permitiría a los instrumentos de detección remota escanear la mayor parte de la superficie.[29, 30]

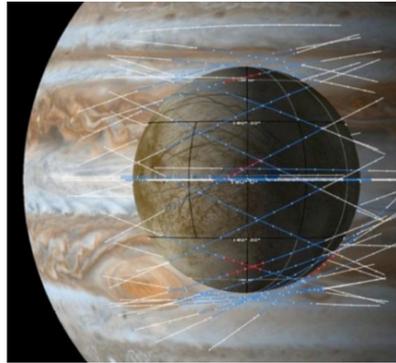


Figura 2.4: Representación de los posibles sobrevuelos de Europa Clipper.

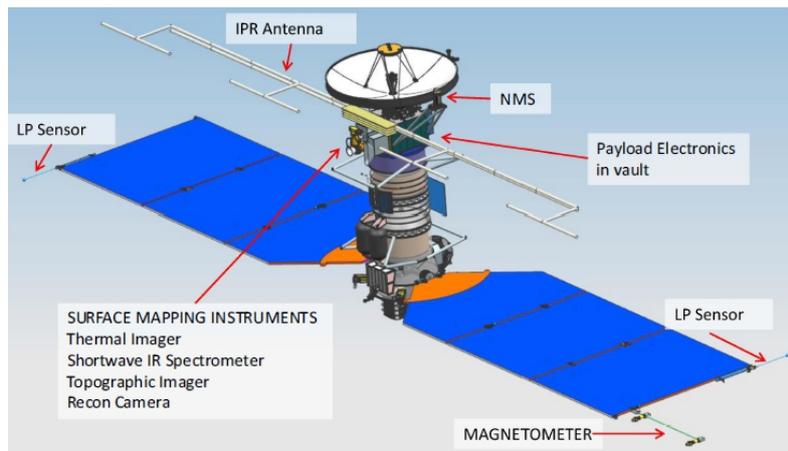


Figura 2.5: Esquema donde se muestran los componentes de la sonda de Europa Clipper.

2.3. La misión Europa Lander

2.3.1. Objetivos

En la misión hay tres objetivos principales, los cuales se explicarán a continuación. [31]

2.3.1.1. Búsqueda de firmas biológicas

El objetivo es detectar indicadores orgánicos e inorgánicos en los que se muestren indicios de vida pasada o presente, así como la caracterización de la forma, textura u otros indicadores de la vida mediante el análisis de compuestos de origen abiótico desconocido. Asimismo, sería de importancia cuestionar la procedencia del material muestreado.

2.3.1.2. Evaluación de la habitabilidad de Europa mediante técnicas 'in situ'

La evaluación de la habitabilidad mediante técnicas 'in situ' con la ayuda de un robot en una misión de abordaje tiene como fin la caracterización de la composición libre de hielo de Europa. Otro factor importante es la determinación de los factores ambientales y encontrar indicadores de desequilibrio químico. Además, también se intentaría determinar la distancia que hay desde la superficie al agua líquida, y si los hubiera, se analizarían materiales recientemente erupcionados.

2.3.1.3. Caracterización de la superficie y el subsuelo

Esto se realiza con el fin de estudiar las propiedades de la superficie, ver si hay peligros que puedan sabotear el aterrizaje y para analizar la zona donde se tiene planeado tomar muestras. Asimismo, sería de utilidad para caracterizar los procesos dinámicos que tienen lugar en la superficie helada de Europa e intentar entender las propiedades fisicoquímicas durante la ejecución de la misión.

2.3.2. Previsión de lanzamiento

El periodo sinódico entre la Tierra y Júpiter es de trece meses, por consiguiente, en este intervalo de tiempo se dan las condiciones adecuadas para realizar lanzamientos

hacia el gigante gaseoso.

La primera misión, Europa Clipper, tiene como primera fecha propuesta de lanzamiento a mediados de 2022, momento en la que la Tierra y Júpiter estarían en una posición idónea para la operación. Una vez llegado a la luna joviana, efectuaría un total de 45 sobrevuelos para mapear su superficie. Unos años más tarde, se lanzaría la misión Europa Lander, que tiene como fecha propuesta el año 2024. Se lanzaría desde el Centro Espacial Kennedy, mediante una maniobra de asistencia gravitatoria.

Una de las opciones para llegar a Europa es mediante una trayectoria Tierra-Venus-Tierra. No obstante, sería un viaje muy largo, pues tendría una duración de siete años y medio. Sin embargo, actualmente la NASA está desarrollando un proyecto denominado Sistema de Lanzamiento Espacial (SLS: Space Launch System), que tendría la suficiente potencia como para llevar a cabo una trayectoria directa Tierra-Júpiter, con un viaje de aproximadamente 2,7 años.

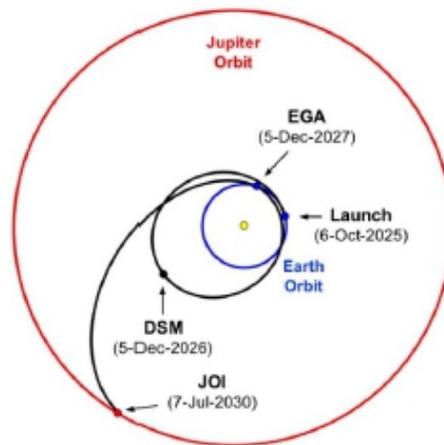


Figura 2.6: Ejemplo de trayectoria con lanzamiento en 2025.

Cuando se esté acercando al final del viaje, se efectuarían una serie de trayectorias con asistencia gravitacional en Ganímedes y Calisto, las cuales tendrían una duración de más de dieciocho meses. De esta forma, se reduciría la velocidad de la nave, asegurando el aterrizaje y minimizando el gasto de combustible. [31]

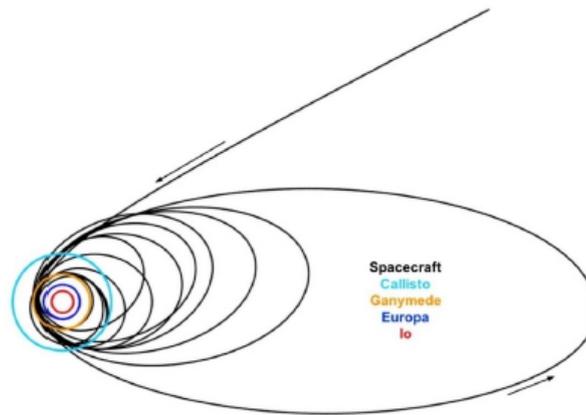


Figura 2.7: Ejemplo de trayectoria representativa llegando a Júpiter.

2.4. Instrumentación

La afirmación de la detección de vida requeriría de varias firmas biológicas fiables, ninguna línea de evidencia por sí sola sería suficiente para concluir que se ha encontrado vida. Por ello, en la misión Europa Lander se realizarían varias investigaciones independientes, pero relacionadas entre sí, que analizarían la superficie y su interior.

Los equipos que propusieron la construcción del artefacto fueron Science Definition Team (SDT) de la NASA y el JPL Europa Lander pre-team proyect. Previsiblemente, el dispositivo pesaría 42,5 kg en total y estaría estacionado en la luna joviana alrededor de veinte días. De los numerosos instrumentos que transportaría, destacarían tres principales: un espectrómetro de masas para la detección de compuestos orgánicos, un sistema microscópico capaz de detectar microbios de muy pequeño tamaño, y un espectrómetro vibracional, compuesto por un espectrómetro Raman y un espectrómetro de fluorescencia ultravioleta. [31]

Además de estos dos instrumentos, otros componentes propuestos para la carga útil se incluyen en la Tabla 2.1.

| NOMBRE | INSTRUMENTO | TIPO | FUNCIÓN |
|----------------|--|-------------------|--|
| EIS | Imágenes de alta y media resolución a color y en 3D. | Sensores Remotos. | - Tomar imágenes de la geología del lugar. - Detectar plumas. |
| REASON | Sonda para la capa de hielo. | Sensores Remotos. | - Determinar la cercanía del agua a la superficie. - Determinar la topografía. |
| E-THEMIS | Cámara térmica. | Sensores Remotos. | - Abundancia de bloques y puntos calientes. -Análisis de la estabilidad de las pendientes. |
| MISE | Espectroscopía infrarroja. | Sensores Remotos. | - Composición de la química de la superficie. - Detección de plumas. |
| Europa-UVS | Espectroscopía ultravioleta-visible. | Sensores Remotos. | - Composición de la superficie. - Detección de plumas. |
| SUDA, MASPEX | Composición de polvo y gas. | In situ. | - Detección de plumas y determinación del polvo y la composición de los gases, tanto atmosféricos (MASPEX) como en la superficie (SUDA). |
| ICEMAG, PIMS | Composición del plasma. Magnetómetro (ICEMAG). | In situ. | - Detectar plumas y determinar la composición del plasma. |
| TELECOM SYSTEM | Gravímetro. | In situ. | - Ayudar a confirmar la existencia de un océano. |

Tabla 2.1: Características de algunos de los instrumentos propuestos para la misión Europa Lander [31].

Capítulo 3

Espectroscopía Raman

El descubrimiento a finales del siglo XIX de la dispersión Rayleigh explicó que la radiación electromagnética se puede dispersar si ésta interacciona con partículas cuyo tamaño es mucho menor que la longitud de onda de los fotones dispersados. En un primer momento, se pensó que toda la radiación electromagnética que se veía sometida a este efecto poseía la misma frecuencia que la radiación incidente y se dispersaba elásticamente.

No fue hasta finales de la década de los años veinte cuando el físico Chandrasekhara Venkata Raman observó una variación de la frecuencia en una pequeña parte de esa radiación, dando lugar a dispersión inelástica. A esta característica se la denominó efecto o dispersión Raman, en honor a su descubridor.

Desde entonces, la técnica se ha ido desarrollando a gran velocidad, sobre todo en las últimas tres décadas. La principal causa de este desarrollo tan repentino reside en sus insólitas características. Por estas razones, actualmente la espectroscopía Raman está presente en una gran cantidad de campos, ya que permite obtener de forma casi inmediata información sobre la estructura química de un material, independientemente de parámetros como su fase, temperatura, presión... etc.

La teoría de la espectroscopía Raman es muy amplia y explicarla en detalle se queda fuera de los objetivos de este Trabajo de Fin de Grado. Por ello, el propósito de las siguientes secciones es el de explicar la base teórica, de forma general. Asimismo, en el capítulo se justificará el interés y la importancia de la técnica.



Figura 3.1: *Chandrasekhara Venkata Raman.*

3.1. Historia

En el año 1871, Lord Rayleigh consiguió explicar el fenómeno de la dispersión, dando así explicación a fenómenos como por qué el cielo es azul. Unos cincuenta años más tarde, concretamente entre 1922 y 1927, los físicos de la época empezaron a notar que algo faltaba para completar esta teoría, entre ellos se encontraba Raman, que ya sospechaba de qué se podía tratar, hasta que finalmente en 1928 encontró la solución y publicó un artículo junto a su pupilo K.S. Krishnan en la prestigiosa revista *Nature* hablando de sus hallazgos: se había descubierto el efecto Raman [36]. Unos años más tarde, Raman recibiría el premio Nobel de física por el descubrimiento de tal efecto.

En el mismo año se construyó también el primer espectrómetro que validaba el efecto. Se quedaba muy lejos de los modelos actuales, ya que estaba compuesto por prismas y se usaba el ojo como detector. Afortunadamente, con los años se fue desarrollando más la técnica y llegaron nuevos avances y la introducción de láseres en la década de los años sesenta. En 1961, se sugirió la presencia de láseres de Helio-Neón para incorporar los espectrómetros y tres años más tarde ya se estaban realizando medidas con ellos. Cuatro años más tarde, se introdujeron los dobles monocromadores y en los años ochenta los equipos “multichannel” y los láseres Nd:YAG. En los años 90, se incorporaron las CCDs y ya se pudieron informatizar los equipos por completo. En definitiva, la correspondiente instrumentación se fue incorporando poco a poco, después del desarrollo de la teoría.



Figura 3.2: Primer espectrómetro Raman de la historia. Datado en 1928.

Es evidente que la evolución de los espectrómetros en menos de un siglo ha sido desorbitada. Se ha pasado de equipos obsoletos a máquinas que, en gran parte de los casos, permiten conocer resultados en unos tiempos notablemente reducidos. Además, algunos de ellos se pueden configurar para que tomen varios espectros a la vez de forma autónoma, lo que es una gran ventaja.

Hoy en día hay una considerable variedad de espectrómetros Raman, compuestos estratégicamente por una serie de elementos, lo cual ofrece un gran abanico de posibles técnicas. Por ejemplo, los MicroRaman sirven para el análisis detallado de puntos concretos de una superficie. Esto ha permitido que la técnica prospere en una gran variedad de campos muy diversos.

Otra ejemplo de contribución al desarrollo de la espectroscopía Raman ha sido el interés por la reducción del tamaño de los espectrómetros, sobre todo a lo largo de la última década. Actualmente, se han conseguido reducir al tamaño de un maletín o menor, lo cual facilita la toma de medidas ‘in situ’ y fuera del laboratorio.

Al ver que la disminución de los espectrómetros Raman era posible hizo que algunos científicos se plantearan su incorporación en rovers para misiones espaciales por sus innumerables ventajas, los cuales tardaron en aprobarse, pero actualmente ya se está trabajando en su desarrollo.



Figura 3.3: *Espectrómetro Raman moderno de tamaño reducido analizando compuestos químicos. En el caso de la fotografía, isopropanol.*

3.2. Fundamento teórico

3.2.1. Vibraciones moleculares

Las vibraciones que se dan a nivel microscópico en los compuestos son una parte fundamental para el entendimiento de la espectroscopía Raman y se pueden explicar de una forma sencilla si se comparan con la mecánica clásica, concretamente con el movimiento de un cuerpo de masa m unido a un resorte. Es decir, los movimientos son comparables a osciladores clásicos.

En el caso de una molécula tridimensional de N átomos, unidos entre sí por enlaces químicos se tendrán N coordenadas $\Delta r = (\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ de desplazamiento, luego en tres dimensiones habrá $3N$ coordenadas, correspondientes a los grados de libertad. De esos $3N$ grados, se sustraen tres grados debidos al movimiento traslacional, y, si la molécula es no lineal hay que sustraer tres grados de libertad pertenecientes al movimiento rotacional. Entonces, una molécula de N átomos puede tener $3N-6$ modos fundamentales de vibración o $3N-5$ si es lineal.

Suponiendo que en el sistema se cumple la ley de Hooke, como en la mayoría de los osciladores, si un átomo se desplaza una cierta distancia de su posición de equilibrio, se ejerce una fuerza F que nos lleva a la siguiente ecuación, para un sistema unidimensional:

$$F = -k x \quad (3.1)$$

donde k es la constante de fuerza o de resorte y x es la coordenada del desplazamiento. Teniendo en cuenta la segunda ley de Newton ($F=ma$):

$$\ddot{x} + \sqrt{\frac{k}{m}} x = 0 \quad (3.2)$$

siendo la frecuencia angular $w = \sqrt{\frac{k}{m}}$. Si se resuelve la ecuación diferencial se llega a la conclusión de que ejerce un movimiento cosenoidal:

$$x(t) = A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}} t\right) \quad (3.3)$$

donde A es la amplitud de la vibración, que en este caso no tendrá relativa importancia, puesto que como veremos ahora lo que interesa son las frecuencias.

La frecuencia angular también puede escribirse como

$$w = 2\pi\nu \quad (3.4)$$

donde ν es una frecuencia de la oscilación, que se corresponde con el número de vibraciones o ciclos que realiza en un determinado tiempo t .

Luego,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.5)$$

Y sustituyendo en la solución del oscilador:

$$x(t) = A \cos(2\pi\nu t) \quad (3.6)$$

El caso de una molécula diatómica sería el equivalente a dos átomos unidos por un resorte y las ecuaciones quedarían parecidas a las de un sistema con un solo átomo. La fuerza es:

$$F = -k(x_2 - x_1) \quad (3.7)$$

Ahora, al tener dos coordenadas x_i tendremos un sistema de dos ecuaciones diferenciales de osciladores acoplados.

$$k(x_2 - x_1) = m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} \quad (3.8)$$

$$-k(x_2 - x_1) = m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} \quad (3.9)$$

Cuyas soluciones son:

$$x_1(t) = A_1 \cos(2\pi\nu t) \quad (3.10)$$

$$x_2(t) = A_2 \cos(2\pi\nu t) \quad (3.11)$$

Aunque la amplitud es diferente, la frecuencia debe de ser la misma para ambas. Realizando las convenientes operaciones a partir de las ecuaciones 3.10 y 3.11 se llega a

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.12)$$

siendo μ la masa reducida:

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \quad (3.13)$$

Como se puede comprobar, tiene la misma forma que la expresión para un sistema de una masa.

Al estar trabajando con átomos, los cuales se rigen por las leyes de la mecánica cuántica, su energía está cuantizada y tiene la siguiente expresión:

$$E_\nu = h\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (3.14)$$

Esto quiere decir que no se darán vibraciones para todas las frecuencias del espectro, tan solo para unas determinadas.

En la Sección 4.1 se verá la aplicación de las vibraciones moleculares en el agua.

3.2.2. Reglas de selección

Las reglas de selección en espectroscopía son de gran importancia, puesto que estas van a determinar qué transiciones serán visibles en el espectro. Para entenderlo, es necesario introducir el concepto de polarizabilidad, definido como la facilidad con la que la nube de electrones que orbita alrededor de una molécula puede ser dispersada. Una definición análoga es la capacidad que tiene una determinada molécula para ser polarizada bajo la acción de un campo eléctrico. [38]

En el caso de la espectroscopía Raman, los modos de vibración aparecerán en el espectro si hay un cambio en la polarizabilidad. Matemáticamente esto se traduce a:

$$\frac{d\alpha}{dQ} \neq 0 \quad (3.15)$$

donde Q es la coordenada normal de vibración y α la polarizabilidad. Si esta ecuación se cumple, las transiciones son permitidas o activas y su intensidad será distinta de cero, mientras que si sucede lo contrario serán transiciones prohibidas. En el caso de que sea activa, su intensidad se podrá determinar midiendo lo que varía este factor (3.15). Cuanto más se aproxime a cero ($\frac{d\alpha}{dQ} \approx 0$) menos intensidad habrá. Como consecuencia del momento dipolar, los grupos polares son más activos en Raman.

La intensidad, está determinada por la relación entre la población de moléculas que se encuentran a un nivel excitado respecto al número de moléculas en un estado inferior y viene determinado por la distribución de probabilidad de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (3.16)$$

N_1 es la población de moléculas en un estado excitado, N_0 es la población de moléculas en un estado energético inferior, T es la temperatura en Kelvin, k es la constante de Boltzmann y $-\Delta E$ es la variación de energía entre ambos estados. Con esta ecuación se puede deducir que es más probable el proceso de transición energética Stokes que la anti-Stokes, por lo tanto, las bandas Raman Stokes presentarán mayor intensidad que las anti-Stokes. El número de onda asociado a cada modo de vibración viene dado por las siguientes fórmulas, la ecuación 3.17 es para la región Stokes y la 3.18 para la anti-stokes:

$$\nu_S = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \quad (3.17)$$

$$\nu_A = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (3.18)$$

En estas ecuaciones λ es la longitud de onda la luz dispersada y λ_0 la longitud de onda de la luz incidente.

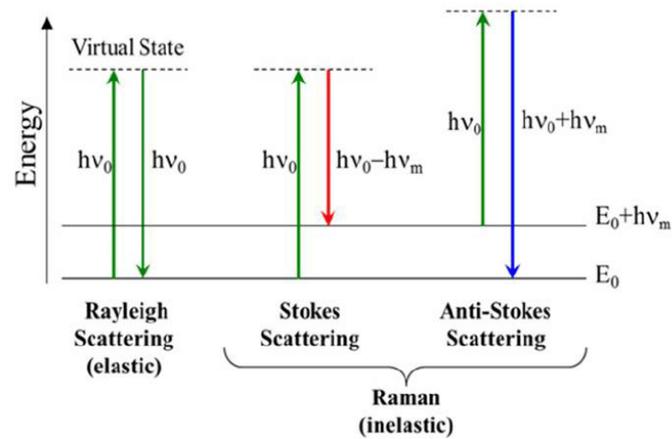


Figura 3.4: Diagrama de Jablonski. Se puede observar el intercambio energético en los distintos procesos de dispersión de la luz: Rayleigh, Raman Stokes y anti-Stokes.

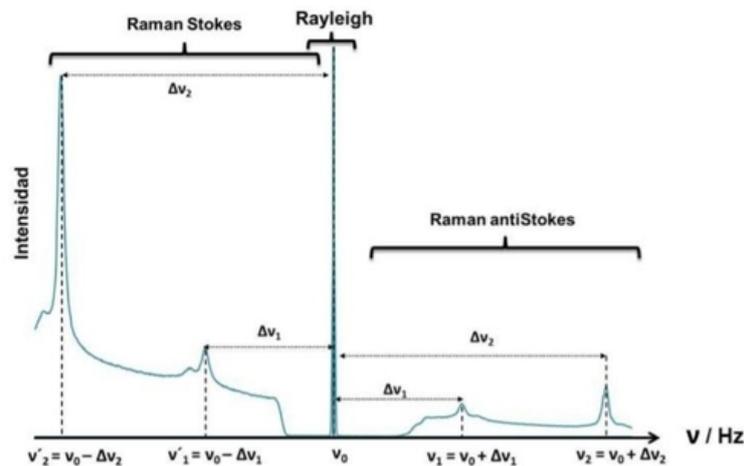


Figura 3.5: Representación gráfica de un espectro Raman, donde se pueden apreciar las zonas Stokes, Anti-Stokes y Rayleigh

3.2.3. Fluorescencia

La fluorescencia es un fenómeno que puede coexistir con la dispersión Raman pudiendo llegar a ser de mayor intensidad, lo que conllevaría limitaciones en su detección. Esta peculiaridad sucede cuando hay presente materia orgánica o se proporciona demasiada intensidad al láser, y puede alterar notablemente el resultado de los espectros Raman. Para entenderlo, hay que abarcar primeramente el concepto de luminiscencia.

La luminiscencia sucede cuando en una determinada sustancia un estado se excita electrónicamente y emitiendo luz, porque en este proceso se absorbe parte de la radiación. Este fenómeno se puede dividir en dos tipos: fosforescencia y fluorescencia. La diferencia entre ambos reside en que la fosforescencia es un proceso mucho más lento (del orden de 10^{-3} segundos hasta días o años después de la excitación del estado, mientras que la fluorescencia siempre es del orden de 10^{-8} segundos) que tiene lugar en los estados excitados del triplete, donde el electrón tiene la misma orientación de

giro que en el estado fundamental. No es muy común presenciar este proceso en las muestras líquidas.

La fluorescencia es una transición permitida del electrón, concretamente del estado singlete y tiene lugar cuando un estado excitado que tenga la misma multiplicidad que el fundamental, cae por emisión de radiación nuevamente al estado fundamental (Figura 3.6).

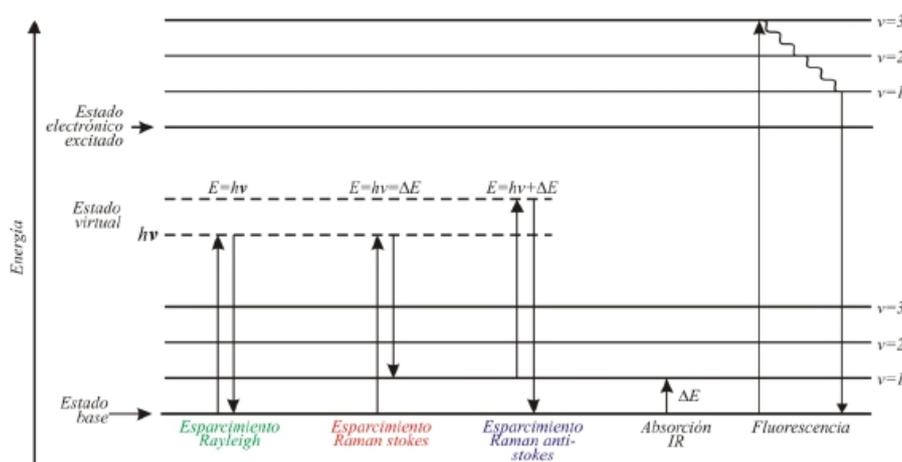


Figura 3.6: Diagrama representativo de los saltos de un electrón. Es perceptible que el fenómeno de la fluorescencia es de una magnitud mucho mayor al resto de procesos.

Como se ha explicado, el periodo de tiempo en el que este fenómeno se lleva a cabo es muy corto, del orden de nanosegundos. Es importante resaltar que el fenómeno de fluorescencia es de emisión mientras el de Raman es de dispersión. A fin de cuentas, lo que quiere decir todo esto es que como la fluorescencia es un proceso mucho más rápido que la dispersión Raman, enmascara su efecto.

3.3. Componentes de un espectrómetro Raman

Un instrumento Raman está formado por un conjunto de piezas. La configuración y calibración de todos los componentes es vital para la correcta toma de datos, pues tiene consecuencias directas en la intensidad, porque pueden variar notablemente los resultados de un espectrómetro a otro. En los siguientes apartados se describen sus principales elementos.

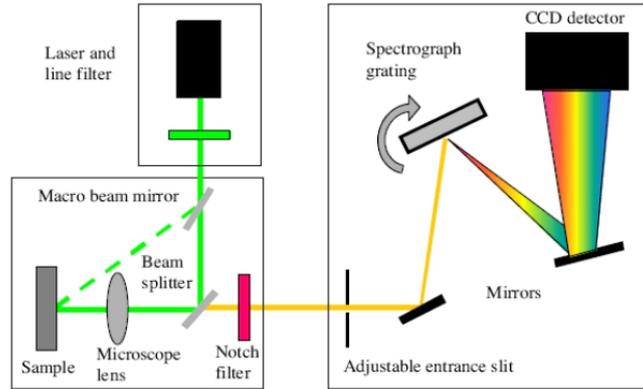


Figura 3.7: Esquema donde se muestran los componentes de un espectrómetro Raman y su distribución.

3.3.1. Láser

Los láseres son una herramienta fundamental en espectroscopía. Su característica más importante es que son una fuente de luz coherente, lo que implica que la emisión estimulada proporciona una fuente de luz en la que los fotones comparten frecuencia y constante de fase. Son capaces de proporcionar una luz muy intensa en la que sólo una pequeña parte de los fotones que inciden son dispersados, esto corresponde con uno de cada $10^7 - 10^8$. Asimismo, se encargan de transmitir luz a través de una fibra óptica hasta el cabezal Raman, donde un filtro interferencial induce una única frecuencia del láser a la vez que elimina las bandas Raman producidas por la misma. La intensidad Raman de un láser se puede expresar de varias formas, una de ellas es:

$$I = I_0 \sigma_j D dz \quad (3.19)$$

esta fórmula relaciona la dispersión Raman con la sección eficaz y la intensidad del láser (I_0) en la física clásica. D indica el número de moléculas dispersadas por centímetro cúbico y dz es la profundidad a la que penetra el láser. Además, σ_j es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia, con lo que

$$\sigma_j \propto \omega^4 = \frac{1}{\lambda^4} \quad (3.20)$$

ya que la frecuencia es el inverso de la longitud de onda (λ). Por otra parte, la intensidad también se puede escribir como:

$$I = Kl\alpha^2\omega^4 \quad (3.21)$$

donde K es una constante proporcional a la velocidad de la luz, l es la potencia del láser, α es la polarizabilidad y w es la frecuencia. Tanto la potencia del láser como la frecuencia son parámetros modificables, y sus valores se determinan en función del tipo de muestra a analizar, jugando un papel de gran importancia a la hora de la toma de espectros. Asimismo, la eficiencia del láser es inversamente proporcional a la longitud de onda empleada, en otras palabras, a menor longitud de onda, mayor eficiencia se tendrá en el láser.

| Láser | Tipo | Longitud de onda/nm |
|------------------------------------|----------------------|---------------------|
| $Ar+$ y $Kr+$ (láseres iónicos) | Refrigerado por agua | 406-800 |
| | Refrigerado por aire | 488-515 |
| | Ultravioleta | 230-350 |
| Helio-Neón | Helio-Neón | 632,8 |
| Neodymium-YAG (Nd:YAG) | Nd:YAG | 1064 |
| | Doble frecuencia | 532 |
| Diodo | Diodo | 800-1500 |

Tabla 3.1: Láseres más típicos en espectroscopía Raman.

En un principio, las longitudes de onda empleadas eran de 1064 o 633 nm y los láseres más utilizados eran los de argón y criptón o también conocidos como láseres de iones, pero estos son muy poco eficientes porque la mayoría de la energía utilizada es para crear iones y sólo del 0,01-0,05 % se convierte en luz de láser. Aunque hoy en día se siguen utilizando mucho estos tipos de láser, en la década de los años noventa se empezaron a implementar y desarrollar láseres de estado sólido como el Helio-Neón, el doble Nd:YAG o los láseres diodo, cuya resolución es mayor, además de ser más económicos. Esto dio lugar a que se implementaran más en los instrumentos Raman. Sin embargo, aunque al usar láseres en frecuencias del infrarrojo, no se tiene fluorescencia, su intensidad es menor, por lo que habría que aumentar la potencia del láser, pudiendo así dañar la muestra. Además, a pesar de que es más fácil obtener una buena resolución en el infrarrojo, los detectores son menos eficientes en este rango de longitudes de ondas.

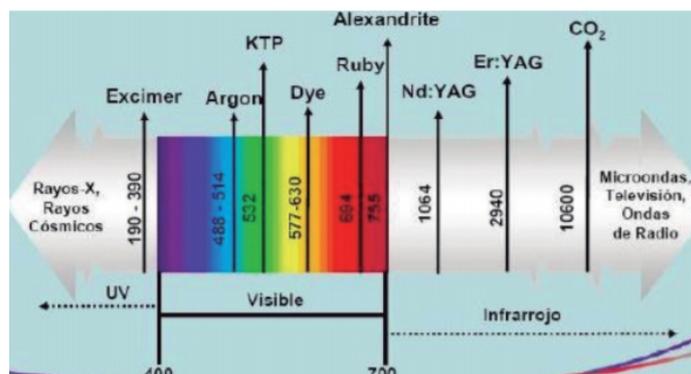


Figura 3.8: Algunos tipos de láser y su ubicación en el espectro electromagnético según su longitud de onda.

Por otra parte, en la franja ultravioleta el láser más eficiente por tener una longitud de onda más baja y apenas hay fluorescencia, pero cuenta con una resolución muy pobre y la longitud de onda incidente es muy energética, lo que puede deteriorar la muestra.

3.3.2. Cabezal óptico o Raman

La misión del cabezal óptico es colimar y focalizar la luz dispersada proveniente del láser a través de filtros y elementos ópticos. Asimismo, dispone de dos caminos ópticos: de excitación y recolección, claves para el tratamiento de la luz dispersada.

En el camino de excitación se encuentra un filtro de tipo interferencial (filtro pasa banda), cuya misión es permitir el paso de una única frecuencia, limpiando las posibles señales parásitas producidas por la fibra óptica. Por otro lado, en el camino de recolección hay un filtro Notch, que suprime la radiación Rayleigh para que sólo haya señal Raman, o un filtro Edge (filtro pasa alta), que deja pasar sólo las radiaciones que son de longitud de onda superior al láser.

En cuanto a los elementos ópticos, hay un espejo dicróico, con el que la luz recorre los caminos de excitación y recolección. Además de una lente de focalización que ayuda a que la radiación de la luz dispersada se procese de una manera idónea.

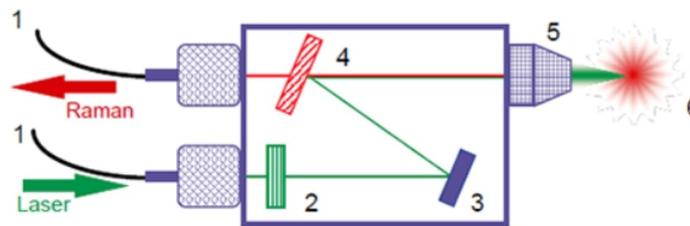


Figura 3.9: Esquema de un cabezal Raman. 1. Fibras ópticas, 2. Filtro interferencial, 3. Espejo, 4. Filtro Raman, 5. Lente de focalización, 6. Muestra.

3.3.3. Monocromador

Este componente está constituido principalmente por redes de difracción, cuya finalidad es la dispersión de las longitudes de onda procedentes de la radiación policromática. Su resolución está directamente relacionada con el número de ranuras existentes y la cantidad de ranuras es directamente proporcional a la capacidad para diferenciar entre longitudes de onda que se encuentren cercanas.

El monocromador separa las componentes de un haz de luz policromático, permitiendo seleccionar o discriminar la luz de una u otra frecuencia. En un espectrómetro convencional, primero la luz es colimada mediante lentes o espejos. Después, el haz colimado incide con un determinado ángulo sobre un elemento dispersivo (red de difracción). La red dispersará a ángulos diferentes el haz colimado. Finalmente, los haces son focalizados, forman imagen en el CCD y generan imágenes separadas espacialmente. El proceso varía dependiendo de la longitud de onda utilizada.

3.3.4. Charged Couple Device (CCD)

Después de que la señal sea procesada en el monocromador, pasa al CCD, que es un dispositivo optoelectrónico que permite la detección multifrecuencial y posee la capacidad de hacer tomas de todo el espectro. Los múltiples sensores ópticos que tiene incorporados se encargan de transformar la señal óptica incidente (fotones) en eléctrica. Posteriormente, guarda esta nueva carga para transformarla en cuentas por segundo. Finalmente, se digitaliza la señal mediante un equipo informático.

En los instrumentos de años atrás, se tenía únicamente un elemento fotosensible, un tubo fotomultiplicador que recorría todo el espectro, leyendo la intensidad de luz que capta. El desarrollo de los CCD (arrays de elementos fotosensibles) permite proyectar el espectro en el CCD y captar todo el espectro de una vez, al tener un array de cientos de elementos fotosensibles que pueden leerse independientemente. Con el desarrollo de las CCD, también llegó la reducción en su precio, lo cual hizo que junto a los láseres de estado sólido, se abarataran los instrumentos Raman, impulsando así su introducción en más laboratorios.

Sus principales inconvenientes son el ruido y la corriente de oscuridad. Afortunadamente, se pueden minimizar estos efectos seleccionando una intensidad lo suficientemente fuerte y trabajando con tiempos de adquisición largos.

El área sobre el que incide la radiación se divide en píxeles, para la mejor detección de cambios en la longitud de onda. El tamaño más utilizado es de 256x1064 píxeles.

3.4. Interés y capacidades

La espectroscopía Raman ha tenido un gran crecimiento en los últimos 20 años, dejando a su paso un sinfín de aplicaciones científicas en campos tan diversos como medicina, farmacia, industria petrolífera, geología, arte, nanotecnología, electrónica... [39] Algunas de estas aplicaciones se detallan en la Tabla 3.2.

| CAMPO | APLICACIONES |
|-----------------------------|---|
| <i>Ciencia e ingeniería</i> | <ul style="list-style-type: none"> - <u>Geología</u>: identificación de la composición del material mediante su estructura química vista mediante Raman. - <u>Ciencias planetarias</u>: útil para la caracterización del terreno in situ, sin contaminarlo. - <u>Semiconductores</u>: los análisis realizados mediante esta técnica son de gran utilidad para la determinación de diferentes parámetros. - <u>Nanotecnología</u>: se puede obtener información muy valiosa acerca de los fullerenos y nanotubos porque estos presentan una estructura muy compleja en Raman, de la que se puede sacar provecho. - <u>Polímeros</u>: los enlaces de los polímeros son particularmente sensibles en Raman, lo que facilita el estudio de sus características. - <u>Ciencias ambientales</u> |
| <i>Ciencias de la salud</i> | <ul style="list-style-type: none"> - <u>Biomedicina</u>: permite el estudio de tejidos “in vivo”, lo cual es de gran utilidad a la hora de realizar diagnósticos. - <u>Farmacia</u>: facilita el seguimiento del proceso de creación de los medicamentos. - <u>Ciencia forense</u>: la capacidad que tiene esta técnica para poder analizar las muestras de pequeño tamaño desde recipientes, lo hace muy útil. |
| <i>Industria</i> | <ul style="list-style-type: none"> - <u>Industria petrolera</u>: útil para la detección y el monitoreo de componentes químicos. - <u>Industria del cristal y porcelana</u>: para la determinación de vidrios y pigmentos. - <u>Industria alimentaria</u> |
| <i>Arte y Arqueología</i> | <ul style="list-style-type: none"> - De gran ayuda para la determinación de pigmentos. Se puede ver en grado de deterioro, con lo cual sería de gran ayuda para la restauración. |

Tabla 3.2: Algunas de las aplicaciones más importantes de la espectroscopía Raman divididas por sectores. [39]

3.4.1. Ciencias Planetarias

El campo de las ciencias espaciales no se quedó atrás y poco a poco fue intentando implementar este tipo de espectroscopía. Aunque hasta finales de los años 90 no se empezó a tener especial interés por esta técnica, lo cierto es que a principios de esta década, ya había autores que hablaban sobre lo interesante que podría resultar aplicado a las ciencias planetarias [40, 41].

La técnica ofrece una gran serie de aplicaciones en la exploración espacial, entre ellas se encuentran el análisis de la composición mineral del suelo y la capacidad de determinar la existencia de moléculas orgánicas que allí se encuentren. [39]

Debido al progreso tecnológico, algunas agencias espaciales, como la ESA, empezaron a desarrollar cierto interés en incluir este tipo de instrumentación en la exploración espacial. Sin embargo, pese a que se propusieron modelos para algunas misiones como los gemelos Spirit y Opportunity o el Curiosity, lo cierto es que por aquel entonces la técnica no estaba lo suficientemente desarrollada como para crear un instrumento fiable que se pudiera llevar al espacio. No obstante, la tecnología fue avanzando, y con ello los espectrómetros Raman hasta que finalmente en el año 2007, se propuso la creación de un instrumento Raman que se incorporaría al rover de la misión ExoMars. Poco después, se aprobó otro espectrómetro Raman para la misión Mars2020.

Debido a que la espectroscopía Raman ofrece grandes ventajas para el entorno espacial tales como polivalencia, no necesidad de preparación de muestra, rapidez y eficiencia es de esperar que este tipo de desarrollos tengan más presencia en futuras misiones.

La capacidad que tiene para identificar componentes, tanto orgánicos como inorgánicos, y la gran utilidad para identificar marcadores biológicos y geológicos es de gran relevancia. Asimismo, es sensible a las estructuras y composiciones moleculares, lo que significa que los compuestos polimórficos e isomórficos dan diferentes espectros Raman y pueden identificarse sin ambigüedades. A su vez, el análisis de muestras ‘in situ’ permite un análisis sin perjuicios del área de trabajo, independientemente del tamaño de la muestra. También puede analizar muestras contenidas en recipientes de vidrio. [42]

Capítulo 4

Raman aplicado a muestras líquidas

Los distintos modos de vibración de cada compuesto pueden producir diferentes espectros Raman, que son la base de la identificación basada en este tipo de espectroscopía.

Sin embargo, algunos modos vibracionales de ciertos compuestos no cumplen con las reglas de selección del efecto Raman y no son activos. Además, hay multitud de efectos, como la fluorescencia, que ocurren a la vez que la dispersión Raman, dificultando la obtención de datos. Una dificultad añadida es la variación en el comportamiento dinámico de esos compuestos al encontrarse en disolución.

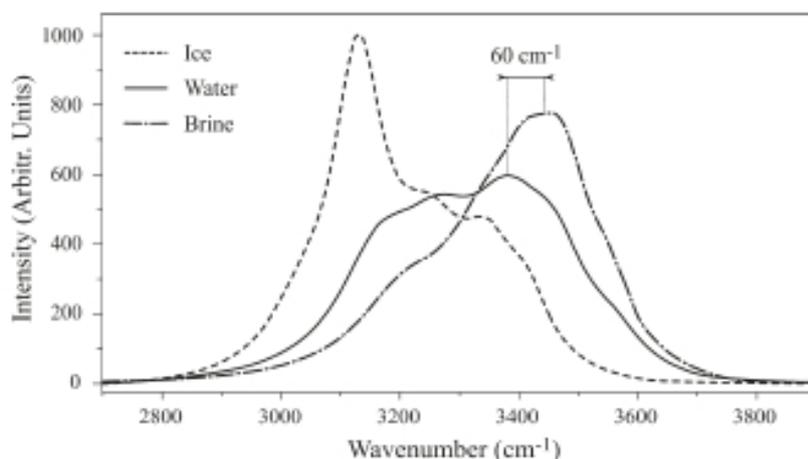


Figura 4.1: Variación del espectro del agua dependiendo de su estado físico. En línea discontinua se muestra el espectro de hielo, a su derecha están los de la salmuera y el agua. Se puede apreciar un claro desplazamiento de la posición y la intensidad de las bandas con la temperatura y la salinidad. El número 60 de la figura indica el desplazamiento del espectro.

Los espectros Raman de una misma sustancia pueden variar su forma dependiendo de su estado, temperatura, presión, salinidad, ... etc. Algunos de ellos, se pueden

descomponer en una serie de bandas de tipo gaussianas o lorentzianas, dependerá de la muestra que se esté analizando. Cada banda tendrá su respectiva posición, intensidad y anchura, y pueden ser sensibles a los cambios a causa de parámetros como la temperatura, presión, salinidad. . .

4.1. Espectro Raman del agua

El agua es una molécula angular triatómica y por ello posee nueve modos normales de vibración, seis son intermoleculares (tres son traslacionales y otros tres rotacionales). Los tres restantes son intramoleculares y se corresponden con los modos de vibración. Estos últimos se pueden identificar fácilmente dado que la molécula de agua pertenece al grupo de simetría C_{2v} . Sus características se explican con más detalle en la siguiente tabla.

| | Nomenclatura | Tipo | Simetría | Posición/ cm^{-1} |
|---|--------------|---------|-------------------|---------------------|
| 1 | ν_1 | Tensión | A_1 (Simétrico) | 3450 |
| 2 | ν_2 | Flexión | A_1 (Simétrico) | 1640 |
| 3 | ν_3 | Tensión | B_2 Asimétrico | 3615 |

Tabla 4.1: Principales características de los modos de vibración intramoleculares del agua. Los tres modos son activos tanto en Raman como en infrarrojo.

En la siguiente figura se pueden ver los movimientos de los modos de vibración con más detalle:

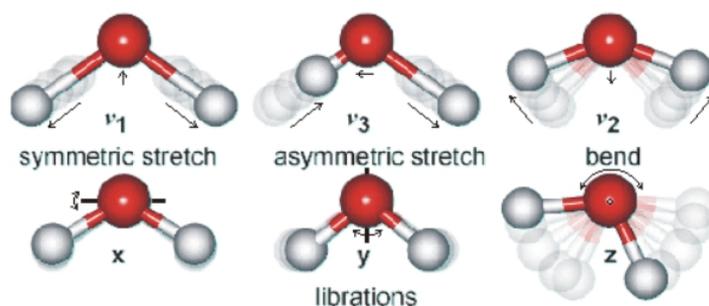


Figura 4.2: En la parte superior se muestran los tres modos de vibración del agua. La primera, ν_1 , se corresponde con la vibración de la tensión simétrica del agua y ν_3 con la tensión asimétrica, ambas pertenecen a la zona stretching OH. Mientras, ν_2 es la vibración de flexión (zona bending). En la parte inferior, se muestran los tres modos de rotación del agua (vibraciones intramoleculares), que giran en torno a su eje de masas.

Como los nueve modos normales de vibración son activos en Raman, todos ellos se pueden encontrar en el espectro. En la zona entre $0-1000\text{ cm}^{-1}$, se encuentran los modos intermoleculares. La vibración (ν_2), situada entre $1500-1800\text{ cm}^{-1}$, se corresponde con el movimiento simétrico de bending o flexión OH del agua y no es de gran intensidad. Las dos vibraciones restantes (ν_1 y ν_3) se sitúan entre $2500-3800\text{ cm}^{-1}$ y se corresponden con las vibraciones stretching o tensión OH, la primera es de tipo simétrico mientras que ν_3 es de tipo asimétrico, como se detalla en la Tabla 4.1.

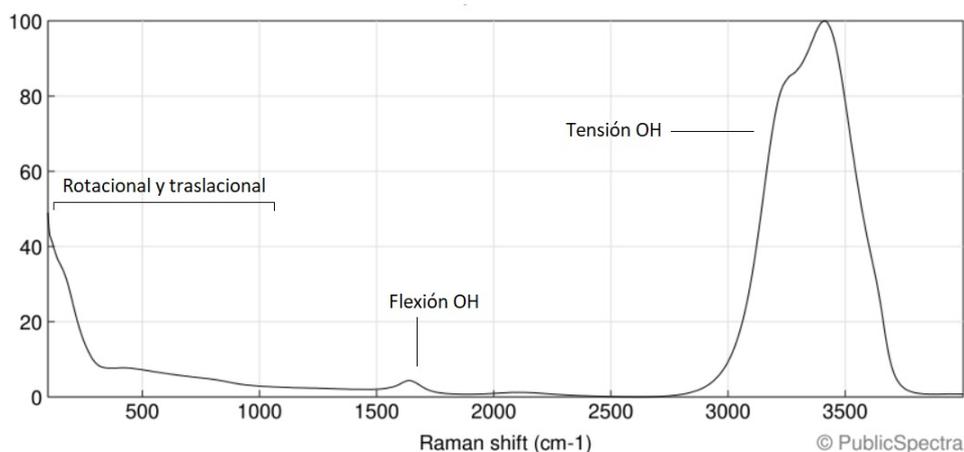


Figura 4.3: Posición de los modos de vibración de la molécula de agua en el espectro Raman.

Tanto la zona intermolecular como la intramolecular, se pueden dividir a su vez en bandas para un estudio más exhaustivo [43]. Sin embargo, en este trabajo, sólo se hablará de los modos intramoleculares, puesto que los intermoleculares carecen de interés por ser demasiado débiles.

Desde hace algún tiempo, la comunidad científica ha estado centrada en el desarrollo un modelo de las bandas Raman del agua. No obstante, debido a la complejidad de su estructura, en la actualidad todavía no existe ningún modelo que esté totalmente aceptado. Concretamente, la zona de tensión del OH es una de las más estudiadas, aunque también es de las menos entendidas. Normalmente, los modelos de bandas Raman del agua de esta zona, se constituyen de dos a seis bandas. Actualmente, la mayoría de los estudios se desarrollan en un modelo basado en cinco bandas gaussianas. Realmente, es un problema disponer de tantos grados de libertad, ya que con la variación de los parámetros de la intensidad, anchura y posición de las bandas da lugar a que haya numerosas combinaciones que puedan encajar en un determinado modelo. A pesar de lo anterior, hay dos modelos de cinco bandas que se repiten en las investigaciones, a los que se les a llamar modelo 1 y modelo 2.

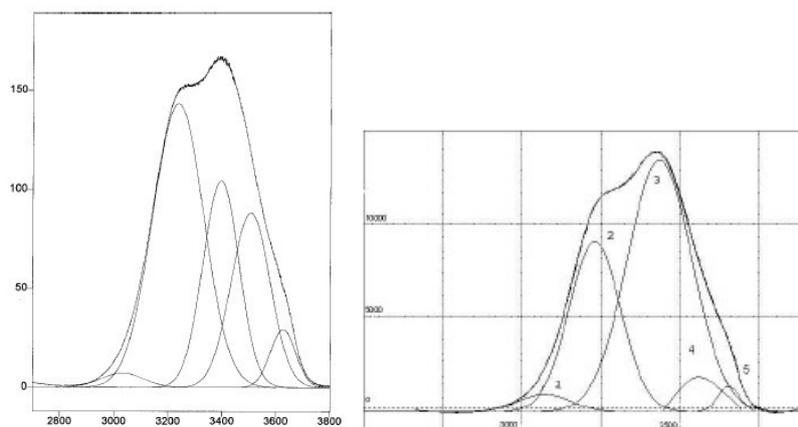


Figura 4.4: Espectros de los dos modelos más aceptados a cinco bandas del espectro del agua.

4.1.1. Bandas de la zona stretching OH

Se piensa que el agua es una red continua, formada por moléculas unidas mediante enlaces de hidrógeno deformados y sensibles a cambios en los enlaces. El enlace de hidrógeno es un tipo de fuerza intermolecular de carácter débil que produce una interacción dipolar al unirse un átomo de hidrógeno con un elemento altamente electronegativo como el flúor, oxígeno, cloro o nitrógeno. En este proceso, el átomo de hidrógeno es fuertemente atraído por el átomo electronegativo, polarizándose mucho como consecuencia de la interacción electrostática que se produce entre ellos. La zona stretching del OH está relacionada con la red de enlaces de hidrógeno para una molécula de agua.

Hay dos tipos de enlace distinguibles en el hidrógeno: el donador y el aceptor. El enlace donador se representa por la letra D y se caracteriza por estar fuertemente ligado al átomo de hidrógeno mediante un enlace parecido al covalente. Normalmente, proviene de una estructura que ya tiene un átomo de hidrógeno ligado. En cuanto al aceptor, se denomina por la letra A y consta de al menos un par de electrones en el átomo electronegativo que no forman ningún enlace con otros elementos para luego formar un enlace con un hidrógeno. Este tipo de enlace puede actuar por sí solo, es decir, como D o A, pero también se puede combinar para dar lugar enlaces como DDAA, DDA, DA, DD o AA. En los dos últimos enlaces mencionados, al tener solo enlaces del mismo tipo, se crea una pequeña repulsión en sus extremos, lo cual no beneficia a su estructura.

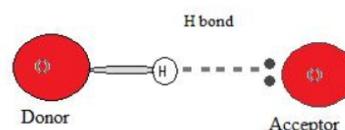


Figura 4.5: Representación de los enlaces donador y aceptor en el OH.

En el caso del agua, las bandas se desglosan, por orden de aparición en el espectro en DDAA-OH, DDA-OH, DAA-OH, DA-OH y OH libre, componiendo cinco diferentes vibraciones, todas ellas activas en Raman. Cuantos más enlaces donadores tenga una estructura, más débil será y cuantos más enlaces aceptadores tenga, más fuerte será. Por esta razón, las bandas dos y tres son las que aparecen con una mayor intensidad en el espectro. Si ordenamos las bandas de más débil a más fuerte, queda de la siguiente forma: DDA, DA, DDAA, DAA. Los efectos cooperativos pueden afectar a los pequeños grupos de DA-OH, pero a medida que los grupos se van haciendo más fuertes este efecto se minimiza. [44]

Para concluir este apartado, es preciso añadir algunos comentarios que resultan de interés para la descripción de cada banda de la zona stretching OH. La banda 1, nombrada en los estudios como stretching vibration DDA-OH, se corresponde con las estructuras tetraédricas del agua. Se piensa que este tipo de interacciones son la clave para entender la estructura del agua. [46]

La banda 2 (In-Phase OH-Stretching Vibration) juega un papel fundamental, resultando de gran importancia en el espectro. Guarda similitudes con la banda anterior, ya que ambas pertenecen a las estructuras tetraédricas del agua. Su estructura DDAA se compone por una molécula central de agua y sus vecinos más cercanos. La explicación de esta banda reside en la resonancia de Fermi, que se produce entre el estiramiento OH y los sobretonos de los modos de flexión. Este tipo de resonancia, junto con los acoplamientos moleculares e intramoleculares vibracionales son la clave principal de la forma del espectro Raman del agua. La banda 3 (Stretching vibration) es de las más importantes, junto a la banda dos, ya que abarca una gran parte de la zona stretching OH del agua. Le afectan considerablemente los cambios de fase, donde varían

sus parámetros de anchura, simetría y posición. Algunos estudios han demostrado que solamente con las bandas dos y tres se puede describir el espectro del agua con una precisión superior al 90 %, lo cual quiere decir que el resto de bandas contribuyen en menos del 10 %. Curiosamente, estas dos bandas son las más sensibles a los cambios de temperatura. [44, 45, 46, 47]

La banda número 4 (Stretching DDA-OH) junto a la 3 abarcan más del 50 % de las moléculas de agua, por ser de carácter asimétrico. Finalmente, la banda 5 está relacionada con el movimiento libre de las moléculas de agua. [44, 45, 46]

A pesar de que no hay un acuerdo respecto a la posición de las bandas, en las publicaciones consultadas se ha observado que se sitúan en torno a un rango de valores, los cuales se recogen en la siguiente tabla.

| | BANDAS | POSICIÓN/ cm^{-1} |
|---|-----------|---------------------|
| 1 | DDAA-OH | 2950-3100 |
| 2 | DDA-OH | 3226-3260 |
| 3 | DAA-OH | 3432-3450 |
| 4 | DA-OH | 3600-3601 |
| 5 | OH libres | 3650-3660 |

Tabla 4.2: Rango de valores entre los que se encuentran las bandas, según las diferentes publicaciones que se han consultado.

4.2. Sales en disoluciones acuosas

La presencia de sales es uno de los principales causantes de la alteración de las bandas del agua. Esto se debe a que los iones modifican las interacciones de los enlaces, causando variaciones diferentes en la zona stretching OH, que van a ser más o menos pronunciadas dependiendo de la cantidad y del tipo de sal que se encuentre presente. Estos cambios son visibles y medibles en el espectro Raman.

4.2.1. Sulfatos

El ion sulfato pertenece al grupo de simetría tetraédrico, con nueve modos vibracionales activos, los cuales se reducen a cuatro por cuestiones de simetría.

| | Nomenclatura | Tipo | Actividad |
|---|--------------|---------|------------|
| 1 | ν_1 | Tensión | Raman |
| 2 | ν_{2a} | Flexión | Raman |
| 3 | ν_{2b} | Flexión | Raman |
| 4 | ν_{3a} | Tensión | IR y Raman |
| 5 | ν_{3b} | Tensión | IR y Raman |
| 6 | ν_{3c} | Tensión | IR y Raman |
| 7 | ν_{4a} | Flexión | IR y Raman |
| 8 | ν_{4b} | Flexión | IR y Raman |
| 9 | ν_{4c} | Flexión | IR y Raman |

Tabla 4.3: Modos vibracionales de los sulfatos. Las iniciales IR se refieren a infrarrojo.

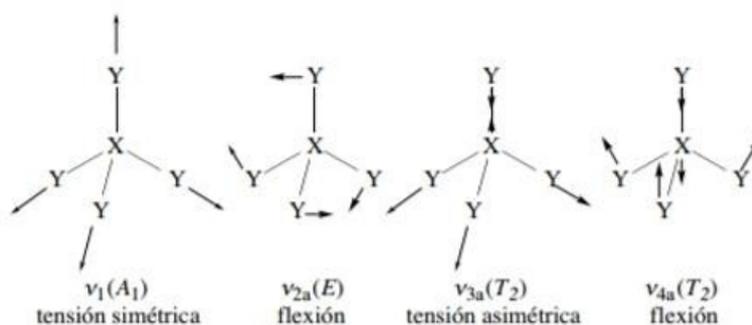


Figura 4.6: Esquema de los modos vibracionales para una molécula tetraédrica. En el caso del ion SO_4 , la X se corresponde con el azufre y la Y con el oxígeno.

En particular, el sulfato de magnesio es muy común en la naturaleza y es la segunda sal más abundante de los océanos terrestres, por lo que es de gran interés. Cabe destacar que en el estudio de este compuesto se han implementado numerosas técnicas, pero de todas ellas la espectroscopía Raman ha sido la que ha resultado más relevante. No obstante, al igual que pasa con la banda stretching OH del agua, no hay un modelo aceptado para el $MgSO_4$. [49, 50]

El espectro del sulfato presenta un pico característico en 982 cm^{-1} , correspondiente con el modo de vibración ν_1 , es el análogo de la banda bending del agua y se relaciona este modo con una asociación aniónica. Los estudios apuntan que, al aumentar la concentración de esta sal, se observan ligeros cambios en el número de onda, y la intensidad y anchura varían linealmente. [51, 52]

En general, los aniones sulfato tienden a fijar las moléculas de agua, lo que hace que las variaciones en la zona stretching OH sean débiles. [58]

4.2.2. Cloruros

En la sección 4.1 se ha hablado de la estructura del agua y de la importancia de la zona OH en el espectro Raman. Esta zona del espectro se puede ver modificada en las disoluciones agua-cloruro, por lo que puede resultar de interés estudiar sus efectos, ya que el anión cloruro puede revelar detalles importantes de su estructura.

En la naturaleza, el ion cloruro está siempre presente en el agua. Por ejemplo, el agua de lluvia tiene una cantidad importante de cloruros, sobre todo en zonas próximas a la costa. Lo mismo ocurre con las aguas saladas, la disolución de rocas, principalmente evaporíticas es otro origen de los cloruros. [53]

Al diluir una sal en agua, sus iones interactúan con las moléculas de agua, causando modificaciones en su estructura. En el caso de los cloruros, los cambios se aprecian en la forma de la zona OH del espectro. Esta depende de la concentración y del tipo de sal empleada, y tiende a estrecharse con el aumento de la salinidad. Los cambios en las bandas se ven alterados principalmente por cambios en la resonancia de Fermi. [54, 55, 56]

Los aniones y cationes afectan de manera diferente al agua. En general, la posición y la forma de la banda de estiramiento del agua dependen de la interacción total de los cationes de los metales y las moléculas de agua [57]. Los estudios apuntan que en de soluciones acuosas de haluros alcalinos las perturbaciones de la estructura del agua son causadas principalmente por los iones haluro, mientras que el efecto de los cationes de los elementos alcalinos en la forma de la zona OH del agua es ínfimo [56] El anión cloruro rompe la estructura del agua, anteponiendo las estructuras no tetraédricas a las que sí lo son. Se rompen los enlaces de hidrógeno de las estructuras tetraédricas y se forman nuevos enlaces de hidrógeno relacionados con los donantes del agua. Al mismo tiempo, disminuye ligeramente la cantidad de enlaces de los OH libres (banda cinco). [55]

La parte aniónica, en este caso Cl^- , afecta de una manera mucho más fuerte que los cationes a la banda stretching del agua. Esto ocurre porque normalmente los aniones son de mayor tamaño que los cationes, por lo que su densidad de carga es mucho menor y se unen a las moléculas de agua mucho más débilmente. La mayoría de los cationes fijan las moléculas de agua y la fuerza de sus interacciones con los dipolos de agua es más débil. Por esta razón, el cloro tiene un mayor impacto en la estructura del agua, pero no lo tienen tanto el sodio, potasio o magnesio. Los aniones cloruro aumentan la movilidad de las moléculas de agua. [57]

Algunos estudios e informes sobre vibraciones sugieren que a salinidades suficientemente altas debería disminuir señaladamente la intensidad de las bandas que se encuentren a 3345 cm^{-1} o menos, que aumente la intensidad en $3345\text{-}3625 \text{ cm}^{-1}$ y que disminuya para 3625 cm^{-1} o más. Los grupos que deberían experimentar mayores variaciones son los DDAA y los DDA, porque su forma es tetraédrica, y tienden a verse altamente afectadas por este tipo de cambios. [46]

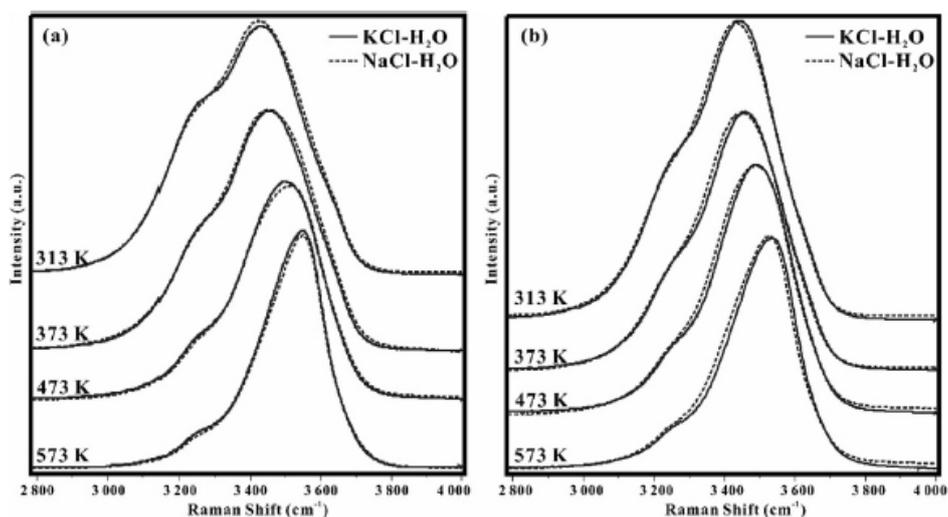


Figura 4.7: Variación de los espectros de $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas y salinidades. Se puede apreciar la escasa variación entre los espectros, a causa de los cationes alcalinos. [55]

A diferencia de los aniones sulfato, que fijan las moléculas de agua, en los aniones cloruro ocurre lo contrario. De esta forma, se modifica de manera más significativa la estructura de la zona stretching OH de los cloruros. [58]

Para finalizar esta sección, cabe añadir que factores como la temperatura también afectan en gran medida la zona OH del agua. Al contrario de lo que sucede al incrementar las sales que contengan cloruros, con el aumento de la temperatura, la intensidad de la zona OH del espectro Raman del agua disminuye ya que se rompen los enlaces de hidrógeno. [56]

Capítulo 5

Procedimiento experimental y resultados

En este capítulo se detallarán los pasos seguidos en la realización del experimento y se discutirán los datos obtenidos de las mediciones.

5.1. Planteamiento

En el primer capítulo, se justificaron las sales que se pueden encontrar en Europa, por ello puede ser de utilidad estudiar mediante espectroscopía Raman disoluciones de sales que la comunidad científica acuerdan que puedan estar en Europa. Por simplicidad, sólo se han analizado muestras en estado líquido porque, previsiblemente, en Europa Lander contará con que se permita fundir la mezcla.

Para ello, se han realizado muestras que van desde el límite de detección hasta el límite de solubilidad, esperando que los resultados sean extrapolables a una hipotética misión. Se han elaborado muestras de Cloruro de Magnesio ($MgCl_2$) y Sulfato de Magnesio ($MgSO_4$), partiendo de compuestos hidratados, pero dado que no se estudiarán salmueras o eflorencias el estado de hidratación no es relevante más que para cálculos estequiométricos, los cuales se han corregido con anterioridad.

Primeramente, se harán disoluciones que sólo contengan cloruro o sulfato. Posteriormente, se realizarán muestras mezclando ambas sales, lo que permitirá observar si hay o no cambios significativos en el resultado. Este último paso es de gran importancia porque lo más probable es que en Europa se encuentren varios tipos de sales mezcladas.

La Tabla 5.1 muestra los porcentajes en masa de todas las disoluciones que se han empleado para este trabajo:

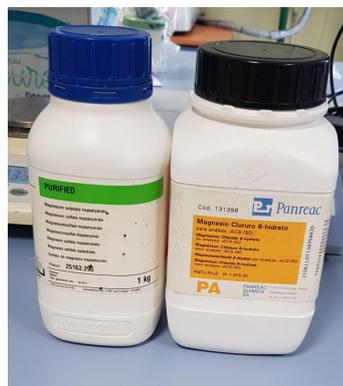


Figura 5.1: Recipientes con cloruro de magnesio y sulfato de magnesio .

| Cloruro % | Sulfato % | Mezclas (S-Cl) % | |
|-----------|-----------|------------------|-------|
| 10 | 5 | 5-10 | 50-20 |
| 20 | 10 | 5-30 | 60-10 |
| 30 | 20 | 5-60 | 60-30 |
| 40 | 30 | 10-10 | 60-60 |
| 50 | 40 | 10-30 | |
| 60 | 50 | 10-60 | |
| 70 | 60 | 10-70 | |
| 100 | 70 | 30-10 | |
| | 100 | 33-66 | |

Tabla 5.1: *Distintos porcentajes en masa empleados en el experimento. En las mezclas de sales, el primer número se corresponde con la proporción de sulfato, mientras que el segundo es la proporción de cloruro.*

5.2. Procedimiento

Todas el procedimiento experimental se realizó en el laboratorio del Centro de Astrobiología de la unidad asociada a la Universidad de Valladolid-CSIC, en el Parque Tecnológico de Boecillo. Se hicieron disoluciones de las concentraciones deseadas, introduciéndolas posteriormente en viales para facilitar su estudio mediante el espectrómetro y controlando volúmenes y masas para saber la concentración de sulfato y cloruro.

Posteriormente, se analizan con dos espectrómetros Raman diferentes. Esto se ha hecho para contrastar mejor la toma de datos. Uno de estos instrumentos empleados es el simulador ExoMars.

El instrumento funciona de manera automática gracias a los algoritmos de funcionamiento de RLS. Los parámetros se han introducido en el programa de LabView. Se han ajustado los parámetros de operación a lo que sería una posible misión a Europa, alargando un poco el tiempo de adquisición, ya que la cantidad de muestras y de análisis se va a limitar comparado con la misión RLS en Marte.



Figura 5.2: *Imagen de todas las disoluciones elaboradas en el laboratorio.*

El espectrómetro se puede programar de forma que se puedan obtener datos de una gran cantidad de muestras y espectros simultáneamente. Realiza un proceso automático en el que se utiliza un objetivo de 50X, que da lugar a un spot de unas 50 micras de análisis. La potencia empleada en el instrumento láser es máxima, esto es alrededor de 20 mW. Se adquirieron un mínimo de nueve espectros, siendo cada uno promedio de nueve acumulaciones.

Al finalizar el proceso, se tienen los correspondientes archivos de los espectros para cada porcentaje.

5.3. Primer análisis de los espectros

Los espectros se han analizado mediante los programas Opus, MathLab y SpectPro, este último ha sido desarrollado por ingenieros de la Universidad de Valladolid y de INTA.

El proceso que se llevó a cabo en el primer análisis es el siguiente:

- Se colocan todos los espectros de una misma muestra en el programa y se normalizan de modo que la banda principal del agua sea igual a uno.
- Se toman veinte espectros, a partir de ellos se hace un espectro promedio y finalmente se corrige la línea de base, si hiciera falta.
- Se hace un análisis de bandas, tratando de obtener una deconvolución de la banda del agua entre x y cm^{-1} en sus cinco componentes fundamentales. Es importante tener muy presente la teoría para este paso, ya que, como se ha explicado antes, las posibilidades de encontrar un espectro que se ajuste al modelo son infinitas. Además, se decidió operar sobre los espectros promedio dada la complejidad de las operaciones de ajuste de bandas del agua para cada caso (cinco bandas por espectro podrían ser 100 parámetros calculados a mano por cada proporción).
- A la hora de obtener las áreas se normaliza por altura:
 - Entre 2800-3800 para el agua.
 - Entre 930-1030 para el caso de los sulfatos.

Se han evaluado uno a uno todos los espectros, para quitar aquellos que estaban saturados.

Gran parte del proceso se hace manualmente porque es necesario, en primer lugar, definir los parámetros con un cierto criterio. Así, después se podrá realizar un proceso automático, que pueda variar los parámetros de las bandas.

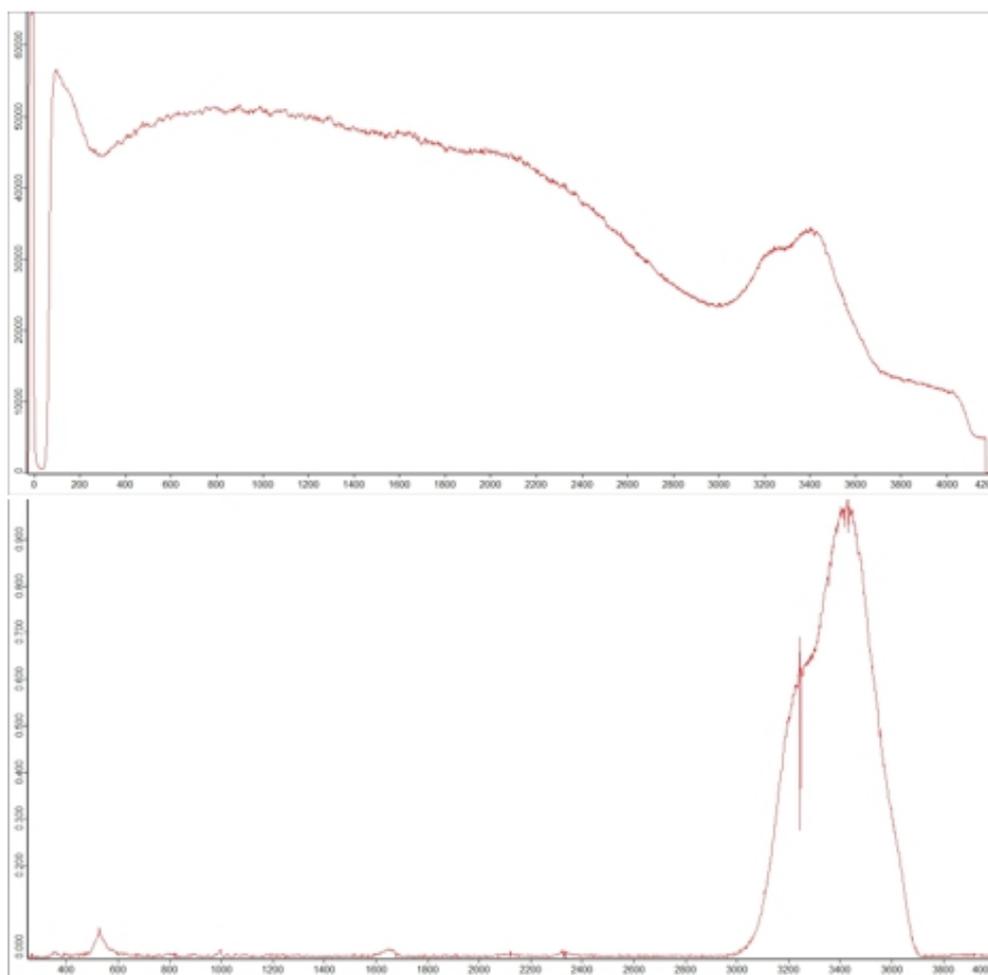


Figura 5.3: *En la parte superior, ejemplo de un espectro sin la línea de base corregida. En la inferior, ejemplo de un espectro con la línea de base corregida.*

5.3.1. Agua pura

Como se ha explicado en el capítulo 4, para los cálculos se va a utilizar el modelo de cinco bandas. A continuación, se explicarán en detalle los modelos 1 y 2.

Para el modelo 1 [43, 60] los parámetros de las bandas son:

| | POSICIÓN/ cm^{-1} | Tipo | INTENSIDAD/u.a | ANCHURA/ cm^{-1} |
|---|---------------------|----------------|----------------|--------------------|
| 1 | 3051 | Tetraédrico | 0,093 | 226 |
| 2 | 3233 | Tetraédrico | 0,776 | 209 |
| 3 | 3393 | No Tetraédrico | 0,631 | 164 |
| 4 | 3511 | No Tetraédrico | 0,541 | 196 |
| 5 | 3628 | OH libre | 0,066 | 106 |

Tabla 5.2: Parámetros de las bandas para el modelo 1 del agua en estado líquido.

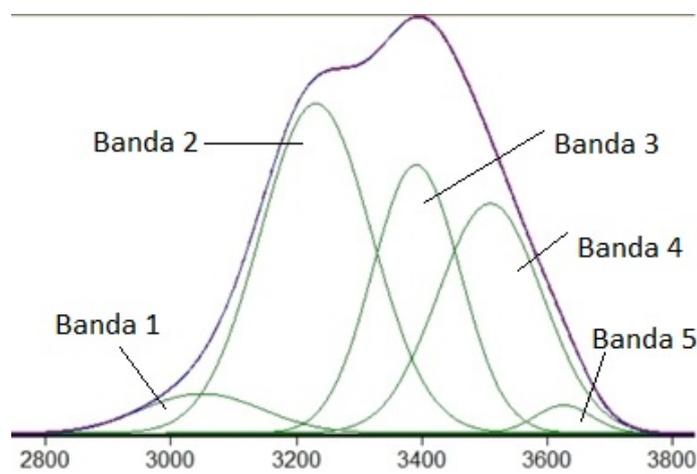


Figura 5.4: Espectro del agua pura para el modelo 1. Se señalan las bandas de la zona stretching OH.

Con el área de las bandas 2,3 y 4 se abarca el 93,55 % del total del área del espectro de la zona OH stretching.

En cuanto al modelo 2 [47, 46, 54, 45, 61], los parámetros son los siguientes:

| | POSICIÓN/ cm^{-1} | TIPO | INTENSIDAD/a.u | ANCHURA/ cm^{-1} |
|---|---------------------|----------------|----------------|--------------------|
| 1 | 3014 | Tetraédrico | 0,062 | 181,200 |
| 2 | 3224 | Tetraédrico | 0,739 | 222,200 |
| 3 | 3430 | No tetraédrico | 0,890 | 219,400 |
| 4 | 3572 | No tetraédrico | 0,146 | 116,200 |
| 5 | 3636 | OH libre | 0,107 | 100,550 |

Tabla 5.3: Parámetros de las bandas del agua para el modelo 2.

Solamente con las bandas 2 y 3 se obtiene el 90,8 % del total del área del espectro. Además, se intenta poner las bandas en sus posiciones máximas, lo más alejadas posibles entre sí, de esta forma abarcan el máximo área posible [45].

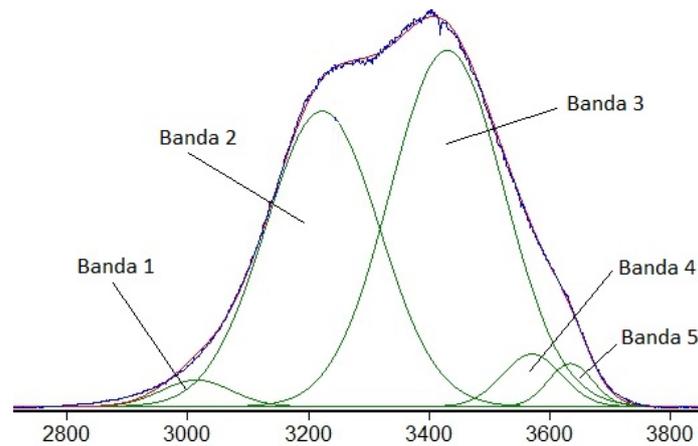


Figura 5.5: *Espectro del agua pura para el modelo 2. Se señalan las bandas de la zona stretching OH.*

A la hora analizar la variación de las bandas resultaría más ventajoso el modelo 2, puesto que con sólo dos bandas se tiene el 90% del espectro y las tres bandas restantes son de mucha menor intensidad. Porque, aunque con las bandas 2,3 y 4 se abarque algo más de área en el modelo 1, al haber numerosas combinaciones de las bandas, el modelo 2 reduce el número de combinaciones posibles, frente al modelo 1. Además, hay estudios que respaldan que la zona stretching OH del agua se podrá aproximar a dos bandas gaussianas (bandas 2 y 3). [45, 43]

Para finalizar este apartado, puntualizar que para ambos modelos la banda de la zona bending OH se sitúa en 1640 cm^{-1} . La banda de flexión del agua es muy débil y al tener disoluciones desaparece casi en su totalidad. Por esta razón, se va a obviar esta dos banda en el análisis de la evolución de las bandas del agua con la salinidad, ya que carece de relevancia.

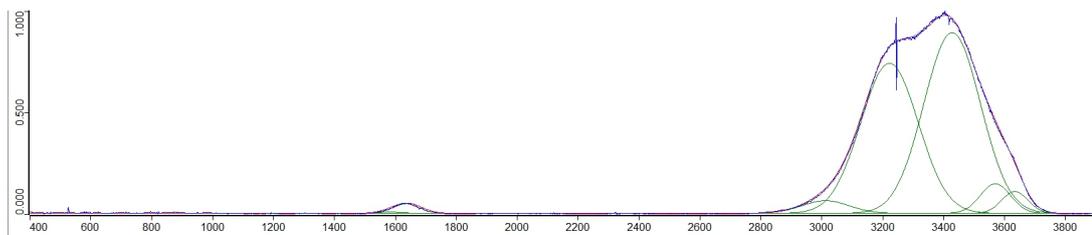


Figura 5.6: *Espectro del agua pura completo con sus correspondientes bandas (modelo 2).*

5.3.2. Sulfatos

El espectro del $MgSO_4$ se puede reconocer con facilidad por tener un pico en la zona entre 930 y 1030 cm^{-1} . Esta característica se puede aprovechar para calcular una indicador que relacione la cantidad de sulfato que se encuentra en una muestra. Para ello, se toman las áreas de la zona stretching del OH y las áreas del pico del sulfato, relacionándolas mediante la siguiente fórmula:

$$R_S = \frac{A_s}{A_s + A_{OH}} \quad (5.1)$$

donde R_S es la relación del sulfato, A_S el área del pico del sulfato y A_{OH} el área de la zona stretching OH.

| | Porcentaje % | Área sulfato | Área zona OH | Relación |
|----|--------------|--------------|--------------|----------|
| 1 | 0 | 0 | 72,377 | 0 |
| 2 | 5 | 1,687 | 68,9816 | 0,024 |
| 3 | 10 | 3,8567 | 66,3417 | 0,055 |
| 4 | 15 | 5,3515 | 67,3086 | 0,074 |
| 5 | 20 | 7,2517 | 65,6984 | 0,099 |
| 6 | 25 | 9,0848 | 65,1396 | 0,122 |
| 7 | 30 | 8,0544 | 62,9044 | 0,114 |
| 8 | 40 | 10,217 | 61,6176 | 0,142 |
| 9 | 50 | 12,7861 | 59,1584 | 0,178 |
| 10 | 60 | 13,4394 | 60,9085 | 0,181 |
| 11 | 70 | 14,7274 | 59,6287 | 0,198 |
| 12 | 100 | 18,5529 | 58,8254 | 0,240 |

Tabla 5.4: Áreas de los espectros para las diferentes concentraciones del sulfato y su relación.

Si se representan los valores obtenidos de la columna relación de la tabla anterior frente a la fracción molar se obtiene la siguiente gráfica:

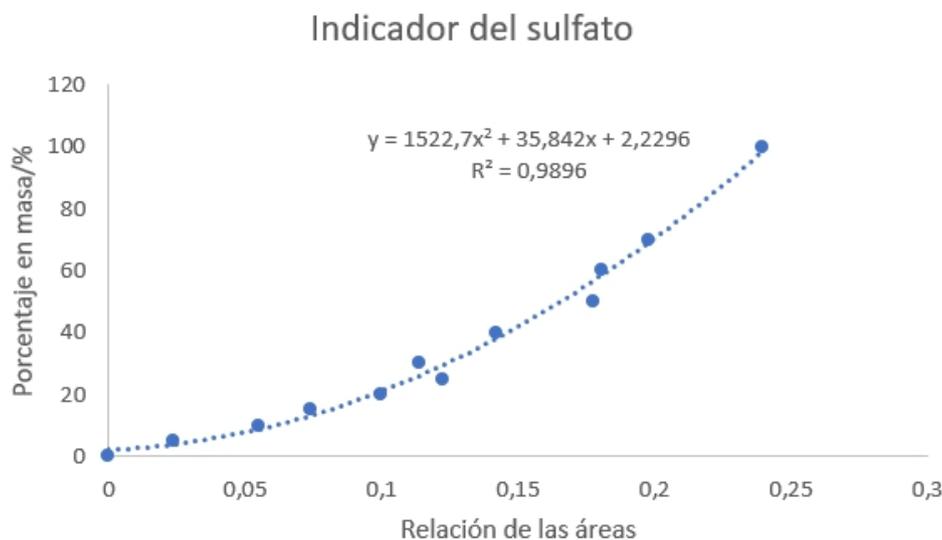


Figura 5.7: Representación de la relación entre las áreas frente al porcentaje en masa del sulfato.

Se realiza un ajuste polinómico de grado 2, donde R es el coeficiente de correlación e y indica la ecuación de la recta.

En cuanto al análisis de bandas del sulfato, se varían los parámetros de las bandas progresivamente, a partir del modelo de bandas del agua pura. Se comienza con la muestra de menor salinidad, para ir variando paulatinamente los parámetros, en este

caso se comienza con el 5% de sulfato. Se puede observar que no hay una tendencia clara en ninguna de las bandas porque, aunque se ve un descenso de la intensidad y la anchura de la banda 2, no hay una relación clara y su disminución con la salinidad es muy baja. Además, se observa lo siguiente:

- Los valores de intensidad y anchura de la banda 1 son nulos para todas las concentraciones.
- La intensidad de la banda 3 permanece casi inalterable, disminuyendo levemente para algunas disoluciones, lo cual resulta lógico, puesto que se ha normalizado por altura. La anchura de esta banda disminuye con el aumento de la cantidad de sulfato.
- Los parámetros de las bandas 4 y 5 no se han modificado para ninguna de las concentraciones, a excepción de la posición de la banda 5.
- La posición de las bandas cambia para la número 2 y se sitúa en 3227 cm^{-1} . Para porcentajes altos de sulfatos en 3231 cm^{-1} . La banda 5 se sitúa en 3598 cm^{-1} y la banda 3 en 3424 cm^{-1} a partir del valor 15 de sulfato.

Que no haya una relación clara entre las bandas puede ser debido a que, como se ha explicado antes, la zona stretching OH sufre cambios pequeños debido a que los aniones del sulfato tienden a fijar las moléculas de agua.

La siguiente tabla recoge los valores de la variación de los parámetros de las bandas. S indica la cantidad de $MgSO_4$ que hay en la muestra, I es la intensidad de cada una de las bandas, W la anchura y % es el porcentaje del área que ocupan en cada caso las bandas 2 y 3. Los parámetros de intensidad y anchura para la banda 1 no se han incluido porque son nulos para todas las concentraciones.

| | S | I2 | I3 | I4 | I5 | W2 | W3 | W4 | W5 | % |
|----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 1 | 5 | 0,414 | 0,980 | 0,047 | 0,034 | 162,2 | 259,4 | 116,2 | 100,55 | 98,65 |
| 2 | 10 | 0,410 | 0,980 | 0,047 | 0,034 | 161,2 | 253,4 | 116,2 | 100,55 | 100,48 |
| 3 | 15 | 0,440 | 0,980 | 0,047 | 0,034 | 161,2 | 246,4 | 116,2 | 100,55 | 98,57 |
| 4 | 20 | 0,398 | 0,980 | 0,047 | 0,034 | 156,2 | 246,4 | 116,2 | 100,55 | 98,15 |
| 5 | 25 | 0,388 | 0,964 | 0,047 | 0,034 | 156,2 | 245,8 | 116,2 | 100,55 | 97,01 |
| 6 | 30 | 0,374 | 0,964 | 0,047 | 0,034 | 150,2 | 245,8 | 116,2 | 100,55 | 98,96 |
| 7 | 40 | 0,344 | 0,964 | 0,047 | 0,034 | 141,6 | 245,8 | 116,2 | 100,55 | 96,84 |
| 8 | 50 | 0,324 | 0,948 | 0,047 | 0,034 | 140,1 | 241,7 | 116,2 | 100,55 | 98,59 |
| 9 | 60 | 0,324 | 0,962 | 0,047 | 0,034 | 141,3 | 241,7 | 116,2 | 100,55 | 97,07 |
| 10 | 70 | 0,316 | 0,962 | 0,047 | 0,034 | 140,1 | 241,7 | 116,2 | 100,55 | 98,38 |
| 11 | 100 | 0,306 | 0,962 | 0,047 | 0,034 | 139,3 | 239,7 | 116,2 | 100,55 | 98,47 |

Tabla 5.5: Parámetros de las bandas para el sulfato.

Se puede ver que para el valor de la fila 2, el % sobrepasa el 100%. Esto puede ser debido a ruido proveniente del espectro.

En la siguiente figura se observa cómo varía la forma de la zona stretching OH con el aumento de $MgSO_4$.

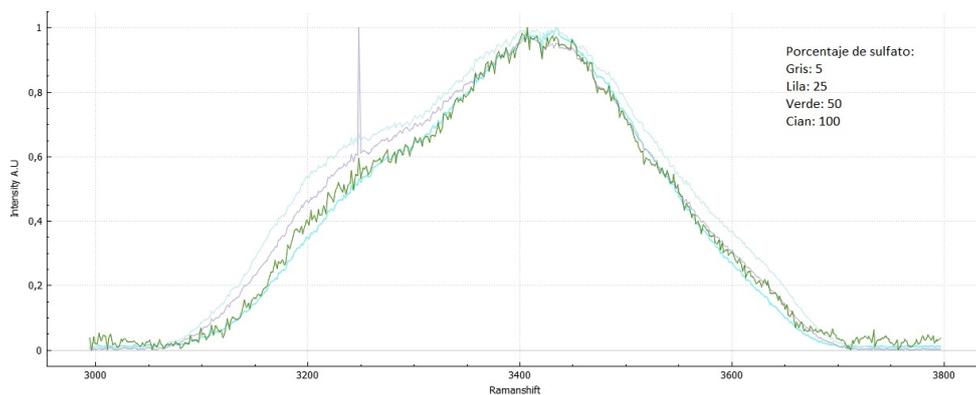


Figura 5.8: Variación del espectro del $MgSO_4$ con distintos porcentajes de sal.

A continuación, se muestra cómo han variado las bandas para la máxima concentración de sulfato (100%).

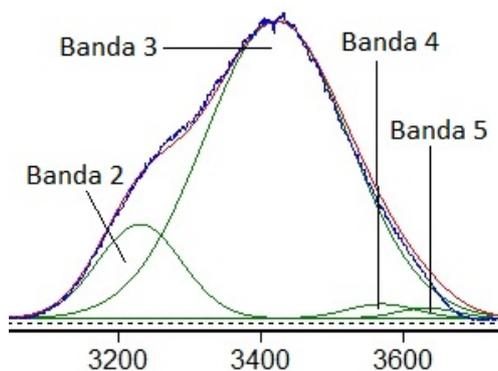


Figura 5.9: Bandas para la disolución sulfato 100 %.

5.3.3. Cloruros

A diferencia de los sulfatos, ahora no se puede calcular un indicador como en el apartado anterior, ya que para los cloruros no aparece ningún pico característico en el espectro, por ser una sal no activa en Raman: sólo tenemos la zona del stretching del OH.

Para el análisis de esta sal, se van variando las bandas a partir del modelo 2 del agua pura. Se empieza con la muestra de menor salinidad y se varían progresivamente los parámetros de las bandas, en este caso la muestra con el menor porcentaje de sal es 5% de cloruro, tal y como se hizo para el sulfato. En la siguiente tabla Cl es el porcentaje de cloruro. El resto de las columnas siguen la misma nomenclatura que en la Tabla 5.5 y los parámetros de la banda 1 se han omitido por la misma razón que en la sección 5.3.2.

| | C1 | I2 | I3 | I4 | I5 | W2 | W3 | W4 | W5 | % |
|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 1 | 5 | 0,516 | 0,964 | 0,034 | 0,107 | 177,2 | 223,4 | 116,2 | 100,55 | 97,00 |
| 2 | 10 | 0,402 | 0,978 | 0,034 | 0,073 | 153,2 | 227,4 | 116,2 | 100,55 | 96,64 |
| 3 | 15 | 0,387 | 0,978 | 0,034 | 0,033 | 149,2 | 239,4 | 116,2 | 100,55 | 97,97 |
| 4 | 20 | 0,314 | 0,978 | 0,034 | 0,064 | 140,2 | 226,4 | 116,2 | 100,55 | 98,12 |
| 5 | 25 | 0,310 | 0,978 | 0,034 | 0,042 | 145,2 | 236,4 | 116,2 | 100,55 | 97,50 |
| 6 | 30 | 0,283 | 0,978 | 0,034 | 0,042 | 133,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 96,95 |
| 7 | 40 | 0,220 | 0,978 | 0,034 | 0,020 | 122,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 100,67 |
| 8 | 50 | 0,157 | 0,978 | 0,034 | 0,020 | 110,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 101,95 |
| 9 | 60 | 0,157 | 0,978 | 0,034 | 0,020 | 104,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 99,74 |
| 10 | 70 | 0,130 | 0,978 | 0,011 | 0,020 | 84,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 104,21 |
| 11 | 100 | 0,063 | 0,978 | 0,005 | 0,020 | 83,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 104,70 |

Tabla 5.6: *Parámetros de las bandas para el cloruro.*

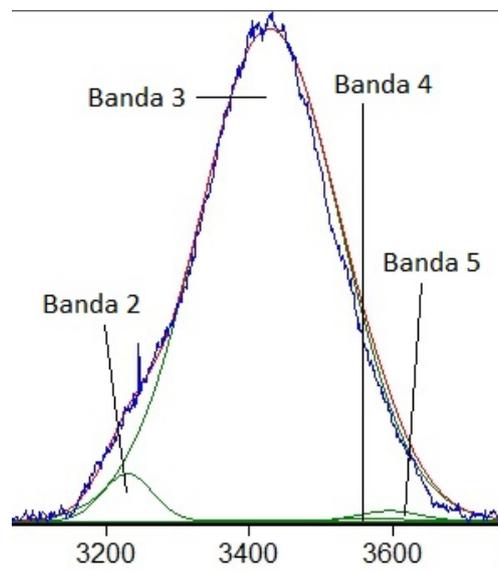


Figura 5.10: *Bandas para la disolución cloruro 100 %.*

Según algunos estudios [55, 56], al introducir cloruros la zona de la izquierda del espectro de la zona OH, es decir, las bandas 1 y 2, se ven debilitadas por la presencia de iones, y en consecuencia su intensidad y anchura disminuyen. Asimismo, la banda 2 se desplaza hacia la derecha hasta la posición 3231 cm^{-1} . Al haber normalizado por altura, se puede ver un descenso en la intensidad y la anchura de la banda 2 con el aumento de la salinidad, lo que concuerda con [55].

Como la banda 1 se debilita con la presencia de cloruros y tiene poca intensidad, se ha hecho que fuera igual a cero, porque habría que desplazar mucho la banda y, además, con la banda dos ya se cubre toda la silueta del espectro en esa zona. Si fuera distinta de cero, sería de poca intensidad y su valor iría disminuyendo con el aumento de la salinidad, lo que no afectaría demasiado a los resultados.

La intensidad de la banda 3 se mantiene al estar normalizado por altura, pero su anchura va aumentando con el incremento de la salinidad.

Respecto a las bandas 4 y 5, nuevamente su anchura permanece inalterable, pero su intensidad baja con el aumento de la salinidad. Este cambio es mínimo, no es muy apreciable porque la gran magnitud de la banda tres enmascara estas bandas por lo que, para algunas salinidades, en los valores de las intensidades de estas dos bandas apenas se aprecia variación. Las posiciones de las bandas se mantienen a excepción de la banda 2, como se comentó antes y de la banda 5, que cambia su posición al valor 3598 cm^{-1} . Los valores de estas posiciones se mantienen para todas las concentraciones de cloruro.

Si se representa y se hace un ajuste polinómico de grado tres de la variación de la intensidad y de anchura de la banda 2 porcentaje en masa de cloruro, se obtienen unas relaciones con un índice de correlación bastante alto:

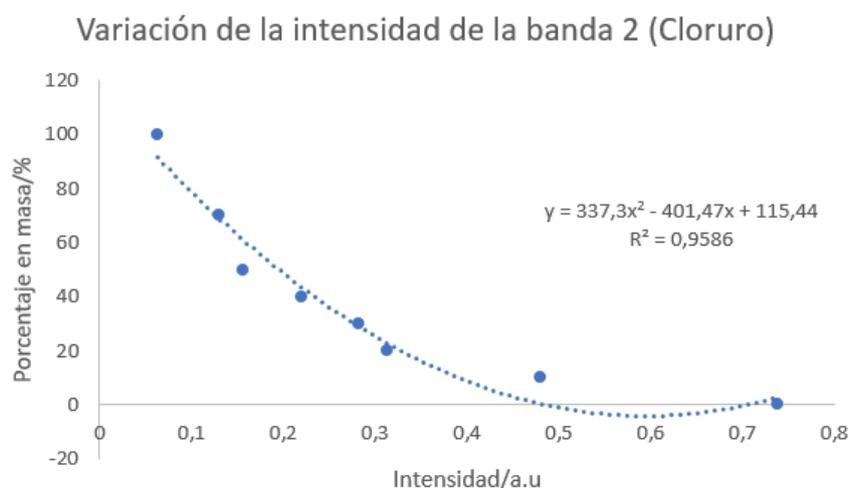


Figura 5.11: Variación de la intensidad de la banda dos del cloruro.

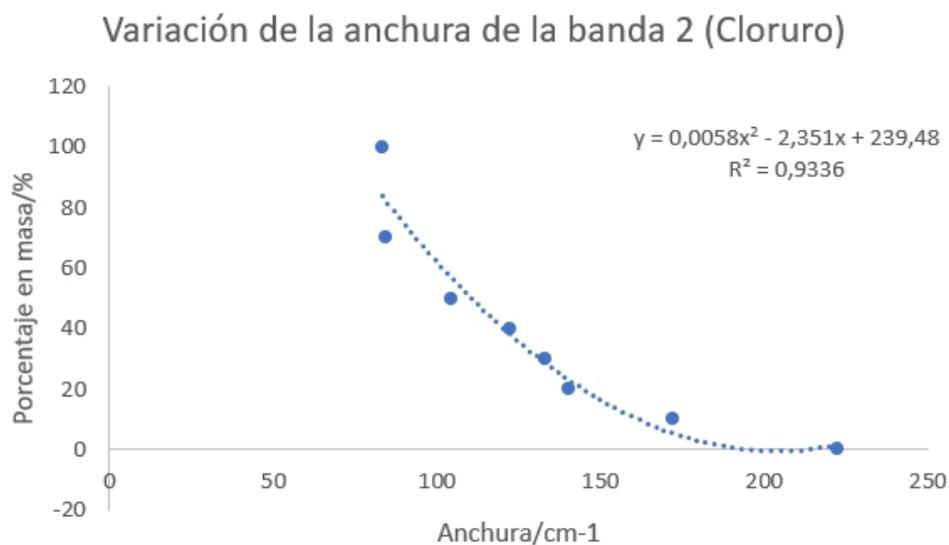


Figura 5.12: Variación de la anchura de la banda dos del cloruro.

En la siguiente figura, se representan varios espectros del cloruro. Se puede apreciar un claro descenso de la banda 2 con el aumento de la salinidad:

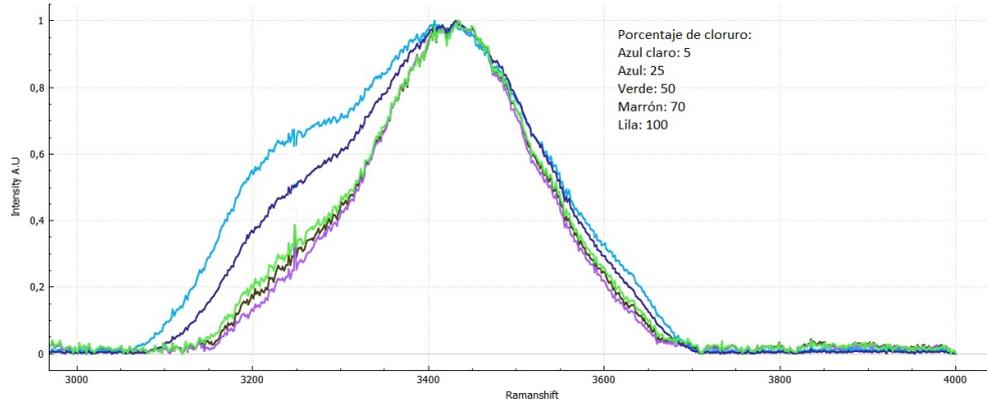


Figura 5.13: Variación del espectro del $MgCl_2$.

5.3.4. Mezcla de dos sales

Al tener mezclas de sulfato y cloruro el modelo de bandas tal vez no sea la mejor opción para la caracterización, ya que en los sulfatos la variación de la banda principal del agua es pequeña. En la Tabla 5.7 se puede observar en la columna % que el área de las bandas 2 y 3 sigue representando casi la totalidad del espectro. En cuanto a la intensidad y la anchura de estas dos bandas, los valores oscilan, por lo que no está claro que se puede obtener alguna relación, como en el caso del cloruro. La intensidad y anchura de las bandas 1, 4 y 5 no sufren cambios respecto a los valores obtenidos en las tablas anteriores.

| | S | Cl | I2 | I3 | I4 | I5 | W2 | W3 | W4 | W5 | % |
|----|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 1 | 5 | 10 | 0,375 | 0,975 | 0,019 | 0,072 | 152,2 | 241,4 | 116,2 | 100,55 | 97,23 |
| 2 | 10 | 10 | 0,353 | 0,894 | 0,019 | 0,072 | 150,2 | 231,4 | 116,2 | 100,55 | 98,46 |
| 3 | 30 | 10 | 0,313 | 0,975 | 0,034 | 0,072 | 137,2 | 230,4 | 116,2 | 100,55 | 97,59 |
| 4 | 60 | 10 | 0,259 | 0,975 | 0,018 | 0,012 | 127,2 | 243,4 | 116,2 | 100,55 | 102,09 |
| 5 | 50 | 20 | 0,226 | 0,975 | 0,028 | 0,027 | 125,2 | 236,4 | 116,2 | 100,55 | 99,85 |
| 6 | 5 | 30 | 0,280 | 0,975 | 0,034 | 0,042 | 133,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 100,37 |
| 7 | 10 | 30 | 0,203 | 0,975 | 0,028 | 0,034 | 110,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 99,73 |
| 8 | 30 | 30 | 0,401 | 0,975 | 0,028 | 0,034 | 150,2 | 235,4 | 116,2 | 100,55 | 96,23 |
| 9 | 60 | 30 | 0,263 | 0,999 | 0,004 | 0,018 | 133,2 | 239,2 | 116,2 | 100,55 | 99,62 |
| 10 | 5 | 60 | 0,197 | 0,978 | 0,034 | 0,020 | 125,0 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 100,30 |
| 11 | 10 | 60 | 0,121 | 0,978 | 0,034 | 0,020 | 98,0 | 228,4 | 116,2 | 100,55 | 101,49 |
| 12 | 60 | 60 | 0,350 | 0,978 | 0,034 | 0,020 | 148,0 | 237,4 | 116,2 | 100,55 | 97,81 |
| 13 | 33 | 66 | 0,133 | 0,978 | 0,034 | 0,020 | 98,0 | 228,4 | 116,2 | 100,55 | 100,68 |
| 14 | 10 | 70 | 0,102 | 0,976 | 0,011 | 0,020 | 95,2 | 233,4 | 116,2 | 100,55 | 103,26 |

Tabla 5.7: Variación de los parámetros de las bandas del agua para diferentes concentraciones de sulfato y cloruro

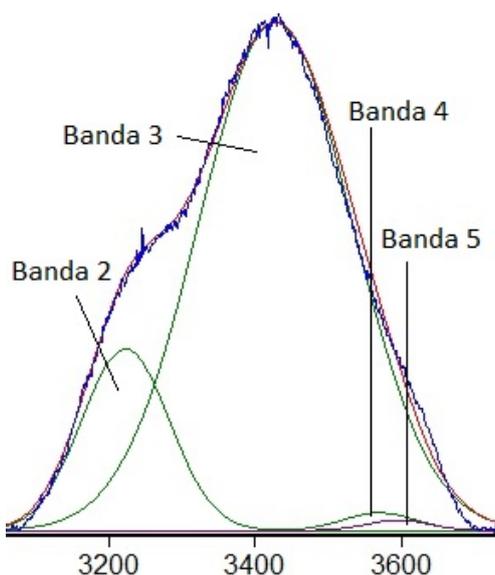


Figura 5.14: Bandas para la disolución 60 % cloruro, 60 % sulfato.

Se puede hacer una representación para probar que el modelo anterior deja de funcionar para mezclas de varias sales, para ello se toman los datos del área OH stretching y el pico del sulfato.

| | S | Cl | Pico del sulfato/a.u | Área sulfato |
|-----------|----|----|----------------------|--------------|
| 1 | 5 | 10 | 0,0020 | 0,0289 |
| 2 | 5 | 30 | 0,0017 | 0,0295 |
| 3 | 5 | 60 | 0,0011 | 0,0197 |
| 4 | 10 | 30 | 0,0034 | 0,0476 |
| 5 | 10 | 60 | 0,0023 | 0,0344 |
| 6 | 10 | 70 | 0,0019 | 0,0298 |
| 7 | 30 | 10 | 0,0111 | 0,1503 |
| 8 | 30 | 30 | 0,0014 | 0,0189 |
| 9 | 33 | 66 | 0,0061 | 0,0922 |
| 10 | 50 | 20 | 0,0149 | 0,2079 |
| 11 | 60 | 10 | 0,0184 | 0,2558 |
| 12 | 60 | 30 | 0,0133 | 0,2060 |
| 13 | 60 | 60 | 0,0026 | 0,0338 |

Tabla 5.8: Parámetros de la intensidad máxima del pico del sulfato y su área para las mezclas de sales.

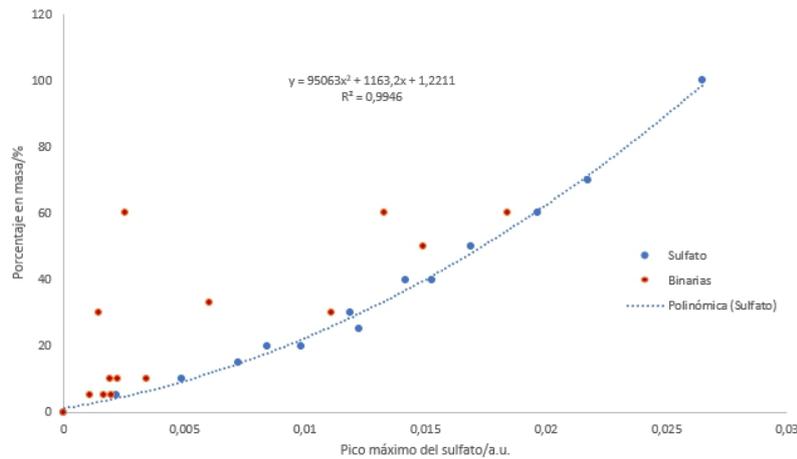


Figura 5.15: Representación del pico máximo del sulfato frente al porcentaje en masa del sulfato y de las mezclas de las sales.

La siguiente tabla recoge los valores de los parámetros de la fórmula 5.2:

| | S | Cl | Pico sulfato | Área Sulfato | Área OH | Relación |
|----|----|----|--------------|--------------|---------|----------|
| 1 | 5 | 0 | 0,1192 | 1,687 | 68,9816 | 0,0121 |
| 2 | 5 | 10 | 0,1137 | 1,458 | 63,838 | 0,0109 |
| 3 | 5 | 30 | 0,0929 | 1,337 | 56,042 | 0,0106 |
| 4 | 5 | 60 | 0,0603 | 0,878 | 53,565 | 0,0071 |
| 5 | 10 | 0 | 0,2716 | 3,857 | 66,342 | 0,0282 |
| 6 | 10 | 10 | 0,617 | 8,643 | 62,332 | 0,0629 |
| 7 | 10 | 30 | 0,1788 | 2,177 | 53,719 | 0,0178 |
| 8 | 10 | 60 | 0,1155 | 1,510 | 49,266 | 0,0129 |
| 9 | 10 | 70 | 0,0975 | 1,338 | 49,697 | 0,0114 |
| 10 | 30 | 0 | 0,6279 | 8,054 | 62,904 | 0,0602 |
| 11 | 30 | 10 | 0,6165 | 8,263 | 64,618 | 0,0609 |
| 12 | 30 | 30 | 0,3081 | 4,644 | 71,102 | 0,0335 |
| 13 | 33 | 66 | 0,0846 | 1,053 | 55,458 | 0,0088 |
| 14 | 50 | 0 | 0,9097 | 12,786 | 59,158 | 0,0975 |
| 15 | 50 | 20 | 0,7983 | 11,128 | 61,127 | 0,0847 |
| 16 | 60 | 0 | 1,0022 | 13,608 | 60,554 | 0,1010 |
| 17 | 60 | 10 | 1,0104 | 12,592 | 56,069 | 0,0972 |
| 18 | 60 | 30 | 0,7297 | 10,279 | 57,335 | 0,0800 |
| 19 | 60 | 60 | 0,1521 | 1,704 | 61,682 | 0,0137 |

Tabla 5.9: Áreas de los espectros y altura de los picos del sulfato.

Las mezclas de dos sales se pueden relacionar mediante un nuevo indicador similar al del sulfato:

$$R_S = \frac{A_s}{A_m + A_s + A_{OH}} \quad (5.2)$$

siendo A_S el área del pico del sulfato, A_m el área de la mezcla de las dos sales y A_{OH} el área OH sulfato. En los casos en los que no hay cloruro, $A_m = A_S$. Representando

en cada caso la nueva relación para cada concentración de sulfato (también se incluyen los valores de las muestras para las que no hay cloruro) frente al porcentaje en masa, se obtienen unas relaciones con un coeficiente R bastante elevado en todas ellas.

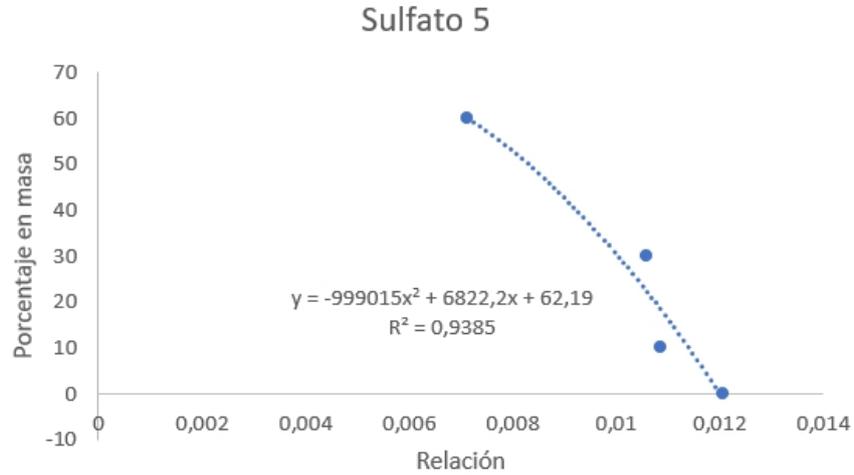


Figura 5.16: Representación de la nueva relación frente al porcentaje en masa para el sulfato 5.

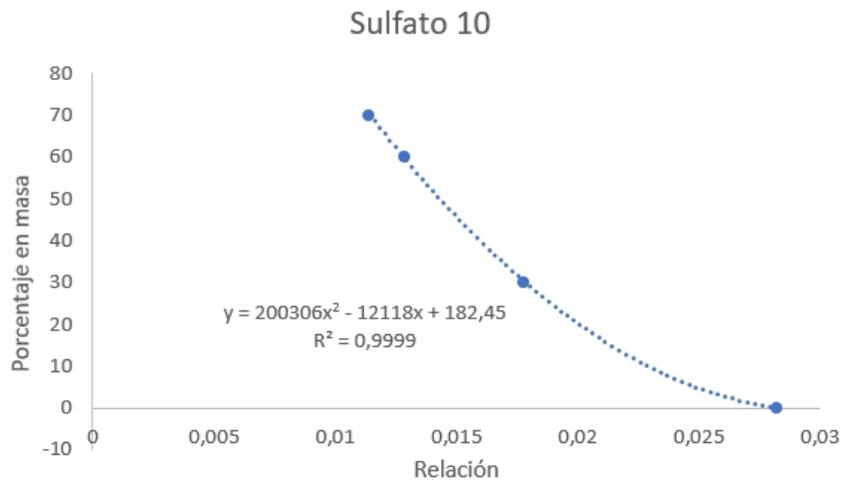


Figura 5.17: Representación de la nueva relación frente al porcentaje en masa para el sulfato 10.

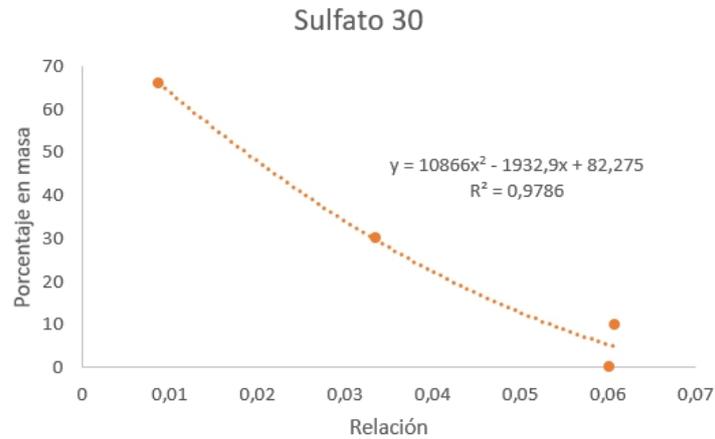


Figura 5.18: Representación de la nueva relación frente al porcentaje en masa para el sulfato 30.

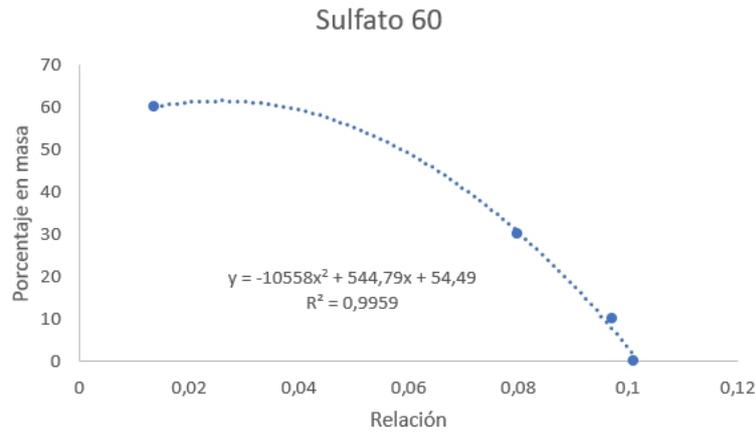


Figura 5.19: Representación de la nueva relación frente al porcentaje en masa para el sulfato 60.

En la Figura 5.17 se representan las cuatro gráficas anteriores. Se pueden observar varios inconvenientes. El primero es que para calcular el indicador haría falta saber la cantidad de sulfato que hay en cada muestra. Además, hay puntos donde se cortan dos de las rectas, y ahí no sería posible determinar el porcentaje de sal que hay. Para la recta de sulfato 60, esto puede no suponer un problema, puesto que corta con las rectas en valores mayores a cloro 60, y entraría en una zona donde estaría por encima de la saturación. Para el resto de puntos donde intersecan, puede que haya una solución, y es ver los valores del pico y el área del sulfato. Por ejemplo, veamos los valores del cloruro (más o menos es 60) donde intersecan las rectas sulfato 10 y 30. Observando los valores de la Tabla 5.9 y haciendo una interpolación para tener el valor 30-60, se puede ver que el área OH binarias y el área la altura del pico del sulfato son diferentes para los valores 10 y 30.

Por otra parte, los polinomios obtenidos para cada porcentaje de cloruro no se mezclan entre sí y siguen un cierto orden: de menor a mayor cantidad de sulfato en el eje x.

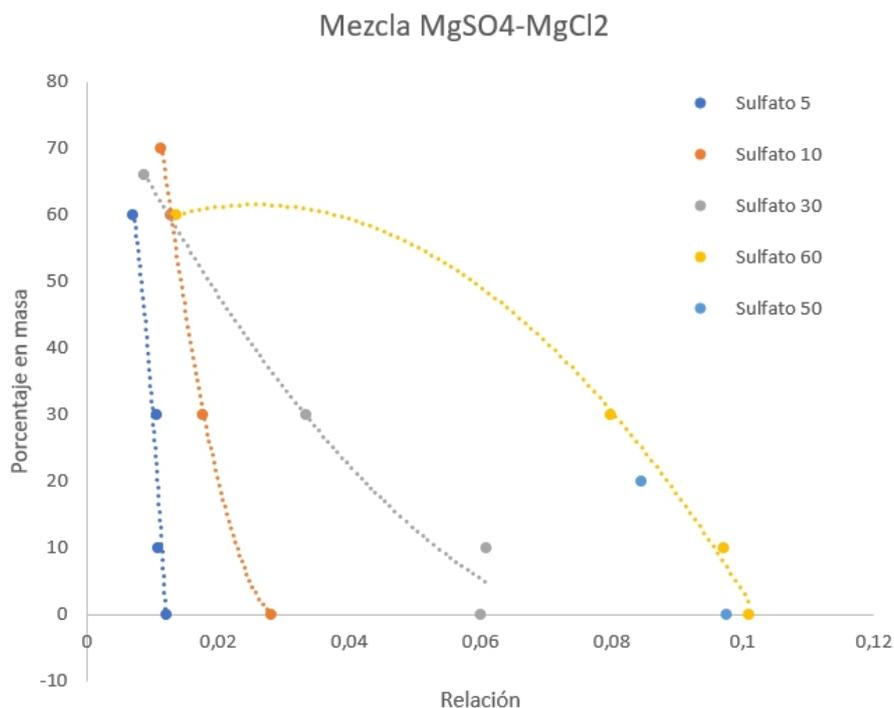


Figura 5.20: Representación del porcentaje en masa de cloruro frente a la relación entre las áreas, para todas las cantidades de sulfato.

5.4. Segundo análisis de los espectros

Del análisis previo hemos podido observar como según tengamos sulfato o cloruro las bandas 1 y 2 por un lado, y las 4 y 5 por otro, tiene comportamientos diferentes. En este cálculo se ha utilizado este resultado para la obtención de tres parámetros que puedan ser empleados para la clasificación de las disoluciones basándose en espectroscopía Raman.

El proceso de cálculo ha sido el siguiente:

- Se han tomado todos los espectros seleccionados para cada proporción en lugar de su promedio. Operando individualmente sobre cada uno, lo que permite evaluar la dispersión de la clasificación y, por tanto, la bondad del método.
- Los espectros se han corregido en su línea de base mediante procesos automáticos. También se han eliminado píxeles muertos o calientes, o rayos cósmicos.
- En cada espectro se ha normalizado por intensidad haciendo igual a uno la intensidad del máximo de la banda del agua entre 2800 y 3800 cm^{-1} (máximo en el que la banda 3 es dominante).
- Se han calculado tres parámetros:
 - Intensidad de la banda del sulfato.
 - Integral entre 3050 y 3350 cm^{-1} (bandas 1 y 2).
 - Integral entre 3550 y 3700 cm^{-1} (bandas 4 y 5).
- Los valores se han tabulado y normalizado, dividiendo por el de valor máximo. Estos tres valores calculados permiten definir un espacio de tres dimensiones

en el que cada disolución le corresponde un vector. Como se evalúan diferentes espectros para ver las posibles incertidumbres asociadas a este método, cada mezcla ocupará un volumen de este espacio, mayor o menor en función de la capacidad de clasificación del método.

El cálculo realizado de manera automática ha permitido la obtención de los indicadores antes descritos para un total de 477 espectros. Se presentan a continuación las medias:

| | S | Cl | Int S | Int. 1 | Int. 2 |
|-----------|----------|-----------|--------------|---------------|---------------|
| 1 | 0 | 0 | 0,0014 | 0,9620 | 0,8456 |
| 2 | 0 | 5 | 0,0083 | 0,9248 | 0,7636 |
| 3 | 0 | 10 | 0,0042 | 0,8743 | 0,6923 |
| 4 | 0 | 15 | 0,0028 | 0,8697 | 0,6516 |
| 5 | 0 | 25 | 0,0018 | 0,8138 | 0,5805 |
| 6 | 0 | 30 | 0,0020 | 0,8330 | 0,5131 |
| 7 | 0 | 40 | 0,0031 | 0,7264 | 0,4378 |
| 8 | 0 | 50 | 0,0133 | 0,7012 | 0,3819 |
| 9 | 0 | 60 | 0,0028 | 0,6676 | 0,3765 |
| 10 | 0 | 70 | 0,0109 | 0,6596 | 0,3680 |
| 11 | 0 | 100 | 0,0089 | 0,5955 | 0,3318 |
| 12 | 5 | 10 | 0,0977 | 0,9443 | 0,6497 |
| 13 | 5 | 60 | 0,0523 | 0,7410 | 0,4364 |
| 14 | 10 | 0 | 0,2625 | 0,9726 | 0,7350 |
| 15 | 10 | 30 | 0,1540 | 0,7589 | 0,4182 |
| 16 | 10 | 60 | 0,1009 | 0,6651 | 0,3446 |
| 17 | 10 | 70 | 0,0857 | 0,6643 | 0,3376 |
| 18 | 30 | 0 | 0,6004 | 0,8498 | 0,6632 |
| 19 | 30 | 10 | 0,5229 | 0,8551 | 0,5379 |
| 20 | 30 | 30 | 0,0725 | 0,9534 | 0,6458 |
| 21 | 33 | 66 | 0,2704 | 0,6562 | 0,3506 |
| 22 | 50 | 20 | 0,6847 | 0,7553 | 0,4593 |
| 23 | 60 | 0 | 0,9795 | 0,7874 | 0,6184 |
| 24 | 60 | 10 | 0,8675 | 0,7947 | 0,5104 |
| 25 | 60 | 30 | 0,6236 | 0,7668 | 0,5120 |
| 26 | 60 | 60 | 0,1284 | 0,9275 | 0,6053 |

Tabla 5.10: *Integrales e intensidad del pico del sulfato para las mezclas de sales.*

Se representan todos los espectros en un espacio 3D, presentando dos proyecciones:

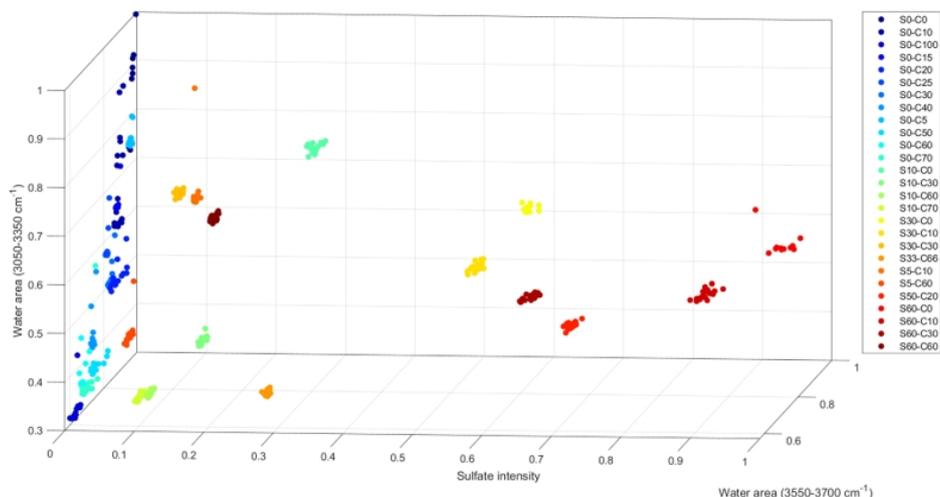


Figura 5.21: Representación 3D de la intensidad de la banda del sulfato (*Sulfate intensity*) y de las zonas $3050\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ y $3650\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$.

Se observa cómo en cuanto hay algo de sulfato, los puntos calculados para las mismas proporciones se agrupan, esto puede ser debido a que los espectros se han tomado bajo las mismas condiciones. Se puede ver también cierta dispersión en la dirección de la integral entre 3550 y 3700 cm^{-1} , lo que es compatible con las observaciones, al ser una zona del espectro del agua en la que las variaciones son sutiles y, por tanto, más sensibles a artefactos durante la medida o al ruido.

En las Figuras 5.18 y 5.19, se muestran los casos en los que sólo hay cloruro. Se observa cómo el modelo actual es menos exacto cuando no hay sulfato, aunque se observa cierta separación si se tiene en cuenta la intensidad en esa zona. Esto puede ser debido a los diferentes parámetros de adquisición durante la toma del espectro, y a diferencias en la relación señal-ruido, ya que se está normalizando por la banda del agua. Se ve cierto ruido en los espectros. En cualquier caso de no detectar sulfato en la mezcla siempre se puede emplear el método antes descrito en la Sección 5.4.3 para obtener un cálculo de la proporción de cloruro.

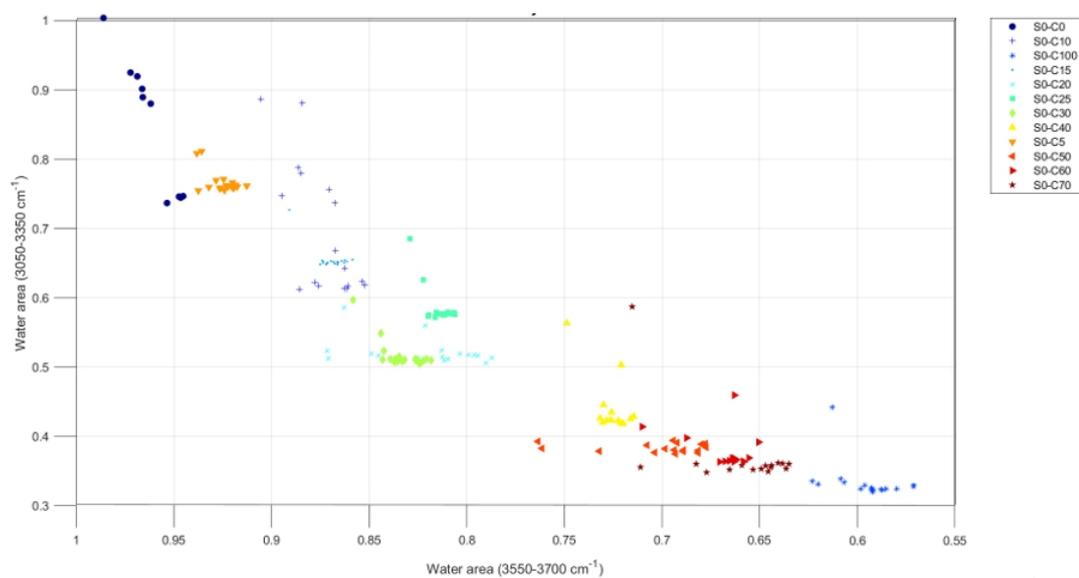


Figura 5.22: Representación del plano de las zonas $3050\text{-}3330\text{ cm}^{-1}$ y $3650\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ para las muestras que sólo tienen cloruro.

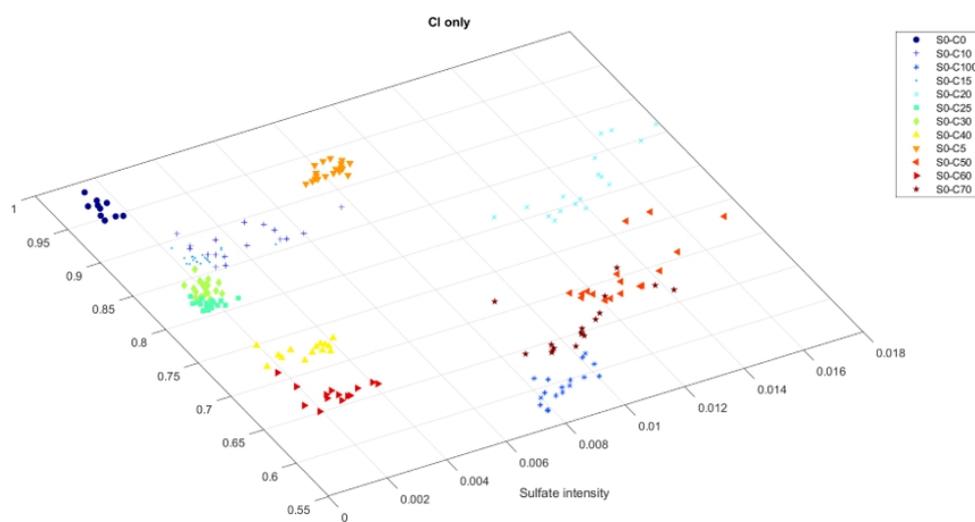


Figura 5.23: Representación del plano de la intensidad del pico del sulfato y de la zona $3050\text{-}3330\text{ cm}^{-1}$ para las muestras que sólo tienen cloruro.

5.5. Análisis multivariante con Redes Neuronales

En este apartado se van a analizar los espectros mediante un modelo multivariante que consiste en una red neuronal de tipo Feedforward, con tres capas: la de entrada, la oculta y la de salida (Figura 5.23). La red se diseña de forma que las entradas se correspondan con las intensidades del espectro en la región stretching OH del agua normalizadas con respecto al valor de la banda 3, y definiendo como salidas el porcentaje de cloruro y sulfato. Por tanto, la red tendrá que decidir cuál es la concentración de cloruro o sulfato en base únicamente a la banda del agua (stretching OH), sin considerar la presencia o no del pico del sulfato, que queda cortado y fuera de las entradas de la red.

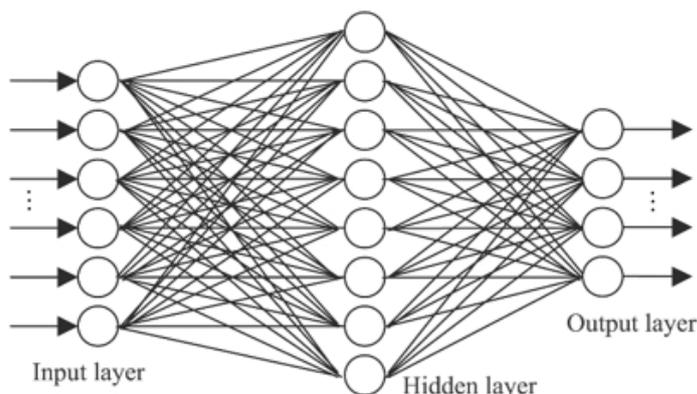


Figura 5.24: Esquema básico de una red neuronal. *Input layer* hace referencia a la capa de entrada, *hidden layer* es la capa oculta y *Output Layer* la capa de salida.

Para la definición de la capa oculta, se han entrenado redes neuronales con diferentes números de neuronas. Se obtuvo el mejor resultado con 50 neuronas en la capa oculta. Por tanto, finalmente la red queda diseñada con los siguientes parámetros: la entrada de la red serían las 25 variables (25 puntos situados a lo largo del espectro) correspondientes al rango $3049\text{-}3630\text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.24), una capa intermedia de 50 neuronas, y luego dos salidas correspondientes al porcentaje de cloruro y sulfato.

Para entrenar una red neuronal, se necesitan proporcionar ejemplos de entradas con sus correspondientes salidas, es decir, espectros cuya concentración es conocida. Por lo tanto, cuanto mayor sea el número de espectros conocidos, más robusto será el aprendizaje de la red. Por esta razón, todos los espectros disponibles en los sets adquiridos se han utilizado individualmente, sin usar sus promedios. En la mayoría de las concentraciones se tomaron 17 espectros, aunque en algunas hay 14 o 10. Esto se hizo para evitar errores asociados con espectros claramente defectuosos, que fueron descartados y no formaron parte del entrenamiento. De todo el set de espectros disponibles, se seleccionan la mayor parte para proporcionar ejemplos de entrada/salida (set de entrenamiento o train); y los restantes se dividen para utilizar por un lado como set de validación (val) durante la fase de entrenamiento para evitar sobreentrenar la red, y por otro como test independiente. La división entre espectros train/val/test fue por tanto la siguiente: para las concentraciones de 17 espectros se toman los espectros 11/3/3 para cada grupo; para los de 14, 10/2/2; y para los de 10, 6/2/2.

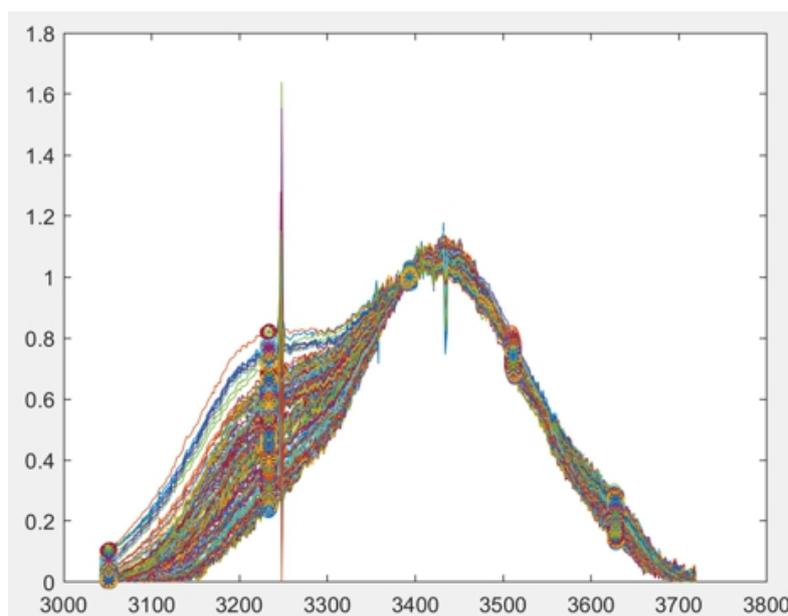


Figura 5.25: Espectros utilizados en el proceso. En el eje de abscisas se representa el desplazamiento Raman (cm^{-1}), en el de ordenadas, la intensidad (a.u.).

Con los datos representados en la Figura 5.24, se ejecuta el entrenamiento de la red neuronal, utilizando para ello los espectros de entrenamiento y validación, y sus correspondientes concentraciones. Dicho entrenamiento se realiza en un proceso iterativo (Levenberg-Marquardt) en el que las funciones que ejecutan cada una de las neuronas se van modificando en cada iteración para obtener la mejor clasificación posible, evitando el sobreentrenamiento con el set de validación. Los resultados obtenidos en el proceso de entrenamiento se representan en la Figura 5.25, que muestra la evolución de la precisión de clasificación obtenida durante el entrenamiento para los sets de entrenamiento, validación y test. Como puede observarse, cuantas más iteraciones (epochs) ocurren del proceso de entrenamiento, la red ajusta mejor el Train set (reduciendo el error cuadrático medio de las salidas). Sin embargo, el set de validación empeora su respuesta a partir de un cierto momento, indicando que la red está sobreentrenando de forma que solamente respondería adecuadamente a los espectros del set de entrenamiento. Si durante 6 iteraciones el set de validación empeora con respecto a los anteriores, mientras que el de entrenamiento mejora, se toman los valores obtenidos por el algoritmo donde el error cuadrático medio de las respuestas del set de validación era mínimo. El conjunto de test no participa en el entrenamiento, aunque el algoritmo muestra el MSE (error cuadrático medio) obtenido con dichos espectros.

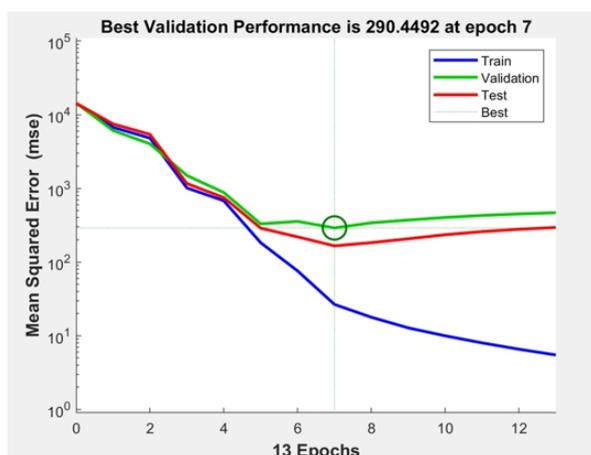


Figura 5.26: Evolución de la precisión de clasificación para los sets de entrenamiento, validación y test.

Seguidamente, se representa el poder de clasificación para cada sal, para todos los espectros (entrenamiento, validación y test). Los más importantes son los de test, ya que, como se ha explicado, son los que no se utilizan durante la fase de entrenamiento.

En las Figuras 5.26 y 5.27 se representa, en primer lugar, la correlación de las series con una sal en el set de test. Se puede ver cómo la red es capaz de clasificar bastante bien estas disoluciones. La correlación es más baja en el caso de la clasificación del sulfato, lo cual tiene sentido, ya que se trabaja sólo con el área stretching OH (quedando fuera la banda del sulfato) y además, para este compuesto las bandas no varían demasiado en esta zona. Por otro lado, el estudio de los valores proporcionados por la red para una sal de las muestras, solamente con la sal contraria (Figura 5.27), permite tomar conclusiones acerca de la incertidumbre en los resultados de la red en cuanto a falsos positivos. Si muestras con nada de sulfato pueden dar valores de aproximadamente el 20 %, esa sería la incertidumbre asociada a las medidas de clasificación de la red para el sulfato.

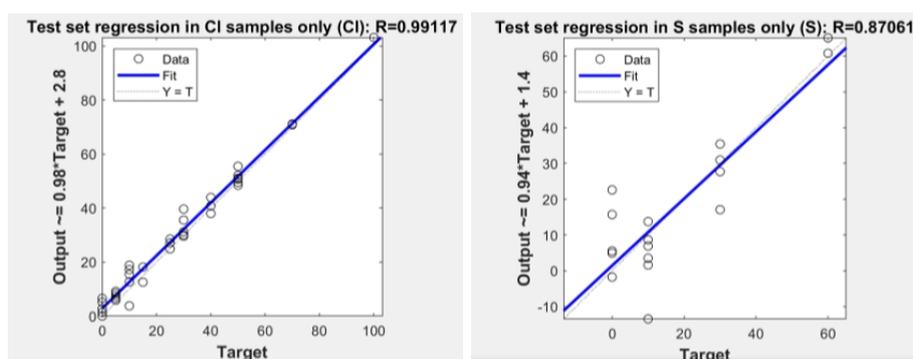


Figura 5.27: Gráficas que representan la estimación de cloruro y sulfato para las disoluciones que contienen únicamente cloruro y sulfato. En el eje de abscisas se representa la concentración objetivo. En el de ordenadas, la estimación de concentración obtenida en la red.

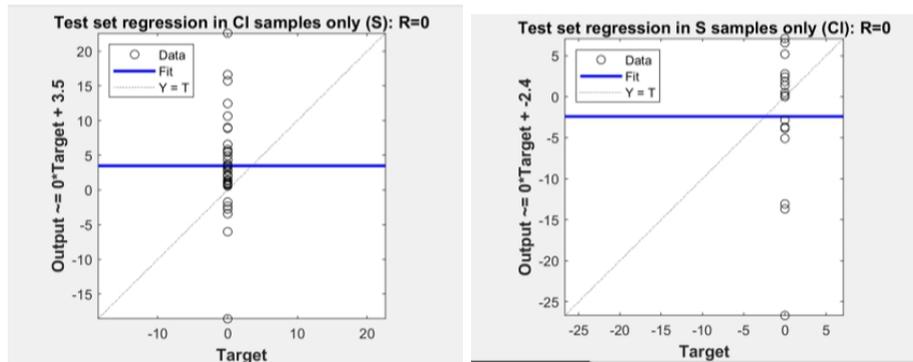


Figura 5.28: Gráficas que representan la estimación de cloruro para las disoluciones de sulfato y la estimación de sulfato para las disoluciones que contienen únicamente cloruro. En el eje de abscisas se representa la concentración objetivo. En el de ordenadas, la estimación de concentración obtenida en la red.

Para tener una visión global del funcionamiento de la red, en la Figura 5.28 se representan de nuevo los resultados del set test, esta vez ejecutando para todas las muestras: sólo cloruro, sólo sulfato, y las mezclas de ambas. Nuevamente, con la regresión se obtienen valores bastante buenos para el cloruro, sin embargo, para el sulfato son algo peores, por las mismas razones comentadas antes.

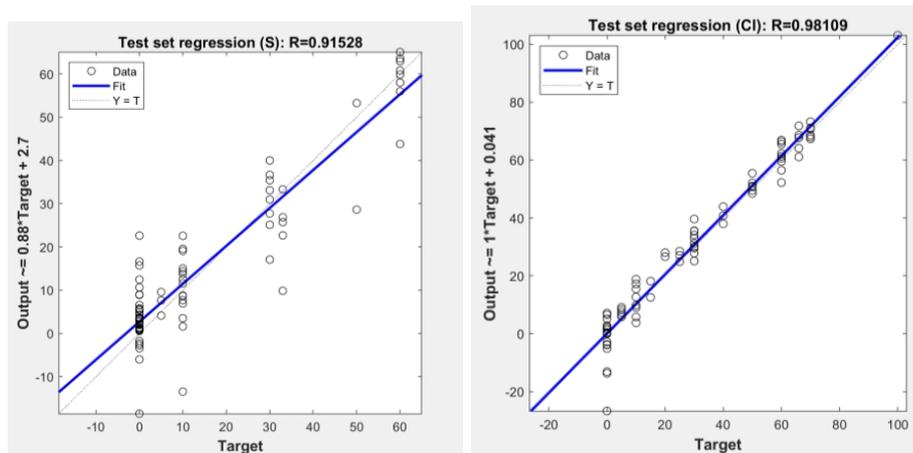


Figura 5.29: Gráficas que representan la estimación de cloruro y sulfato para todas las disoluciones: las sales por separado y las mezclas. En el eje de abscisas se representa la concentración objetivo. En el de ordenadas, la estimación de concentración obtenida en la red.

Con este estudio se demuestra cómo, utilizando un modelo relativamente sencillo de redes neuronales se pueden obtener resultados de clasificación aceptables de la concentración de sal de cloruro y sulfato en disolución considerando únicamente las bandas del stretching OH de los espectros, con diferentes proporciones de ambas sales y agua.

Capítulo 6

Conclusiones

- Los modelos de bandas desarrollados para la banda principal del agua (stretching OH) permiten comprobar cómo la salinidad de una disolución altera las vibraciones del agua, pudiendo incluso observar diferencias en función de los iones en disolución. Esto se debe a que el cloruro y el sulfato afectan de forma diferente al agua.
- En el caso de las disoluciones de sulfato, se ha obtenido un indicador que permite determinar la cantidad de sulfato en disoluciones acuosas. Además, con el análisis de bandas, se ha comprobado la escasa variación de la zona stretching OH con el aumento de la salinidad. Dada la intensidad de la banda principal del sulfato a mayores cantidades de soluto de las empleadas, en este estudio la diferencia de intensidad de la banda del sulfato y del agua podría ser tan alta que, para poder registrar bien el agua, se haga recomendable el uso de detectores con un elevado rango dinámico. Esto es relevante dado el creciente interés en los detectores CMOS en vez de CCD en los últimos años, ya que CMOS ofrecen típicamente un rango dinámico peor.
- En las disoluciones de cloruro, se ha conseguido obtener una relación entre la intensidad de la banda 2 y la cantidad de cloruro. También se ha conseguido para la anchura de esta misma banda, demostrando que cálculos quimiométricos son factibles a partir de un modelo de bandas del agua.
- Para las mezclas de sulfato y cloruro se ha visto que el modelo de bandas del cloruro deja de funcionar y se ha obtenido un nuevo indicador para estos casos, en el cual se puede observar que existe una relación entre el área de la banda principal OH de las mezclas, el área del pico del sulfato y la cantidad de cloruro para cada muestra.
- En mezclas de las dos sales, la intensidad relativa del pico principal del sulfato disminuye con la presencia de cloruro. A mayor porcentaje de cloruro, más decae el pico. Se puede utilizar este hecho para ver si sucede algo parecido a la hora de detectar orgánicos en disoluciones y cómo sería su impacto en la sensibilidad del equipo. Esto resultaría de utilidad para la detección de biomarcadores a la hora de estimar las capacidades de detección del futuro instrumento Raman.
- En todas las disoluciones, se verifica que las bandas 2 y 3 ocupan más del 90 % del espectro, lo cual es significativo y podría ayudar a que sólo con estas dos bandas se consiga automatizar un proceso. Sin embargo, estos porcentajes podrían no ser válidos para muestras que presenten mucho ruido.
- En las mezclas, se ha observado que para una misma cantidad de sulfato el pico disminuye con el aumento del porcentaje de cloruro.

- En el método basado en tres coordenadas, en las disoluciones en las que no hay sulfato, y sólo cloruro, se observa cierto agrupamiento en la coordenada correspondiente a la intensidad de la banda principal del sulfato. Como no hay sulfato en estas muestras, esta coordenada está directamente relacionada con la intensidad relativa del ruido en esa zona del espectro. Esta explicación es compatible con el hecho de que los diferentes puntos para una determinada disolución fueron obtenidos en las mismas condiciones, y por lo tanto, es esperable que este ruido sea comparable y pueda diferir al ruido existente en otra toma de datos para otra disolución. No obstante, si estas diferencias fuesen debidas a las muestras, los modelos multivariantes podrían mejorar la capacidad de clasificación a partir de los mismos espectros.
- Se han obtenido resultados satisfactorios al implementar redes neuronales en la zona de la banda principal del agua, probando la capacidad clasificatoria de la espectroscopía Raman. Esto permite estimar la cantidad de cloruro y sulfato en una disolución. Con lo que sin necesidad de realizar modelos de bandas a mano, un sistema de aprendizaje automático es capaz de clasificar las muestras con cierto éxito de manera autónoma, aunque requiere mayor potencia de cálculo. Cabe destacar también que un desarrollo similar empleando el espectro completo, en el que se tuviese en cuenta la banda del sulfato, mejoraría esperablemente los resultados de las Redes neuronales, aunque estos desarrollos quedan fuera del alcance del presente trabajo. No obstante, el modelo presentado de cálculo de tres indicadores y definición de coordenadas según composición, es más rápido y requiere de menos computación que las redes neuronales.

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| 2.1. Características de algunos de los instrumentos propuestos para la misión Europa Lander [31]. | 20 |
| 3.1. Láseres más típicos en espectroscopía Raman. | 29 |
| 3.2. Algunas de las aplicaciones más importantes de la espectroscopía Raman divididas por sectores. [39] | 31 |
| 4.1. Principales características de los modos de vibración intramoleculares del agua. Los tres modos son activos tanto en Raman como en infrarrojo. | 34 |
| 4.2. Rango de valores entre los que se encuentran las bandas, según las diferentes publicaciones que se han consultado. | 37 |
| 4.3. Modos vibracionales de los sulfatos. Las iniciales IR se refieren a infrarrojo. | 37 |
| 5.1. Distintos porcentajes en masa empleados en el experimento. En las mezclas de sales, el primer número se corresponde con la proporción de sulfato, mientras que el segundo es la proporción de cloruro. | 42 |
| 5.2. Parámetros de las bandas para el modelo 1 del agua en estado líquido. | 45 |
| 5.3. Parámetros de las bandas del agua para el modelo 2. | 45 |
| 5.4. Áreas de los espectros para las diferentes concentraciones del sulfato y su relación. | 47 |
| 5.5. Parámetros de las bandas para el sulfato. | 48 |
| 5.6. Parámetros de las bandas para el cloruro. | 50 |
| 5.7. Variación de los parámetros de las bandas del agua para diferentes concentraciones de sulfato y cloruro | 52 |
| 5.8. Parámetros de la intensidad máxima del pico del sulfato y su área para las mezclas de sales. | 53 |
| 5.9. Áreas de los espectros y altura de los picos del sulfato. | 54 |
| 5.10. Integrales e intensidad del pico del sulfato para las mezclas de sales. | 58 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 1.1. Representación de las capas internas de Ganímedes, Calisto y Europa. Créditos:NASA. | 3 |
| 1.2. Zona de habitabilidad del sistema solar, señalado en color verde. . . . | 4 |
| 1.3. Fotografía de la región caos de Europa, vista desde la nave Galileo. . . | 4 |
| 1.4. Imagen representativa del interior de Europa. Se pueden observar la zona "caos", las plumas, los posibles eventos geológicos que transcurren en el manto y los agentes externos que influyen en la superficie. | 5 |
| 1.5. Modelo del interior de Encélado en el cual sólo hay agua líquida en el polo sur del satélite. | 6 |
| 1.6. Interior de Encélado. Se muestran las posibles reacciones roca-océano, las fumarolas y las eyecciones de agua que han sido apreciadas por las sondas espaciales. | 7 |
| 1.7. Diagrama de los elementos esenciales para la vida. | 8 |
| 1.8. Representación de la capa de hielo que recubre el Lago Vostok, en la Antártida. El mapa situado en la parte inferior izquierda señala la ubicación del lago. Créditos: Nicolle Rager-Fuller. | 9 |
| 1.9. Ejemplos de organismos situados en cuevas volcánicas. Algunos lugares emblemáticos son Hawaii, Las Azores, Australia o Nuevo México. Créditos: Kenneth Ingham. | 10 |
| 1.10. "Plumas" de Encélado vistas a distancia. | 10 |
| 1.11. Representación artística de los lagos de metano de la superficie de Titán. Créditos: Agencia Espacial Europea (ESA) | 11 |
| 2.1. Recreación del robot Opportunity en la superficie de Marte. Créditos:NASA. | 13 |
| 2.2. El satélite Europa Clipper que sobrevolará Europa, previsiblemente, en algún momento de los años 20. | 14 |
| 2.3. Prototipo del instrumento RLS | 15 |
| 2.4. Representación de los posibles sobrevuelos de Europa Clipper. | 16 |
| 2.5. Esquema donde se muestran los componentes de la sonda de Europa Clipper. | 17 |
| 2.6. Ejemplo de trayectoria con lanzamiento en 2025. | 18 |
| 2.7. Ejemplo de trayectoria representativa llegando a Júpiter. | 19 |
| 3.1. Chandrasekhara Venkata Raman. | 21 |
| 3.2. Primer espectrómetro Raman de la historia. Datado en 1928. | 22 |
| 3.3. Espectrómetro Raman moderno de tamaño reducido analizando compuestos químicos. En el caso de la fotografía, isopropanol. | 23 |
| 3.4. Diagrama de Jablonski. Se puede observar el intercambio energético en los distintos procesos de dispersión de la luz: Rayleigh, Raman Stokes y anti-Stokes. | 26 |

| | |
|--|----|
| 3.5. Representación gráfica de un espectro Raman, donde se pueden apreciar las zonas Stokes, Anti-Stokes y Rayleigh | 26 |
| 3.6. Diagrama representativo de los saltos de un electrón. Es perceptible que el fenómeno de la fluorescencia es de una magnitud mucho mayor al resto de procesos. | 27 |
| 3.7. Esquema donde se muestran los componentes de un espectrómetro Raman y su distribución. | 28 |
| 3.8. Algunos tipos de láser y su ubicación en el espectro electromagnético según su longitud de onda. | 29 |
| 3.9. Esquema de un cabezal Raman. 1. Fibras ópticas, 2. Filtro interferencial, 3. Espejo, 4. Filtro Raman, 5. Lente de focalización, 6. Muestra. . | 30 |
| 4.1. Variación del espectro del agua dependiendo de su estado físico. En línea discontinua se muestra el espectro de hielo, a su derecha están los de la salmuera y el agua. Se puede apreciar un claro desplazamiento de la posición y la intensidad de las bandas con la temperatura y la salinidad. El número 60 de la figura indica el desplazamiento del espectro. | 33 |
| 4.2. En la parte superior se muestran los tres modos de vibración del agua. La primera, ν_1 , se corresponde con la vibración de la tensión simétrica del agua y ν_3 con la tensión asimétrica, ambas pertenecen a la zona stretching OH. Mientras, ν_2 es la vibración de flexión (zona bending). En la parte inferior, se muestran los tres modos de rotación del agua (vibraciones intramoleculares), que giran en torno a su eje de masas. . | 34 |
| 4.3. Posición de los modos de vibración de la molécula de agua en el espectro Raman. | 35 |
| 4.4. Espectros de los dos modelos más aceptados a cinco bandas del espectro del agua. | 35 |
| 4.5. Representación de los enlaces donador y aceptador en el OH. | 36 |
| 4.6. Esquema de los modos vibracionales para una molécula tetraédrica. En el caso del ion SO_4 , la X se corresponde con el azufre y la Y con el oxígeno. | 38 |
| 4.7. Variación de los espectros de $KCl-H_2O$ y $NaCl-H_2O$ para diferentes temperaturas y salinidades. Se puede apreciar la escasa variación entre los espectros, a causa de los cationes alcalinos. [55] | 39 |
| 5.1. Recipientes con cloruro de magnesio y sulfato de magnesio | 41 |
| 5.2. Imagen de todas las disoluciones elaboradas en el laboratorio. | 42 |
| 5.3. En la parte superior, ejemplo de un espectro sin la línea de base corregida. En la inferior, ejemplo de un espectro con la línea de base corregida. | 44 |
| 5.4. Espectro del agua pura para el modelo 1. Se señalan las bandas de la zona stretching OH. | 45 |
| 5.5. Espectro del agua pura para el modelo 2. Se señalan las bandas de la zona stretching OH. | 46 |
| 5.6. Espectro del agua pura completo con sus correspondientes bandas (modelo 2). | 46 |
| 5.7. Representación de la relación entre las áreas frente al porcentaje en masa del sulfato. | 47 |
| 5.8. Variación del espectro del $MgSO_4$ con distintos porcentajes de sal. . . | 49 |
| 5.9. Bandas para la disolución sulfato 100 %. | 49 |
| 5.10. Bandas para la disolución cloruro 100 %. | 50 |
| 5.11. Variación de la intensidad de la banda dos del cloruro. | 51 |
| 5.12. Variación de la anchura de la banda dos del cloruro. | 51 |
| 5.13. Variación del espectro del $MgCl_2$ | 52 |

| | |
|---|----|
| 5.14. Bandas para la disolución 60% cloruro, 60% sulfato. | 53 |
| 5.15. Representación del pico máximo del sulfato frente al porcentaje en masa del sulfato y de las mezclas de las sales. | 54 |
| 5.16. Representación de la nueva relación frente al porcentaje en masa para el sulfato 5. | 55 |
| 5.17. Representación de la nueva relación frente al porcentaje en masa para el sulfato 10. | 55 |
| 5.18. Representación de la nueva relación frente al porcentaje en masa para el sulfato 30. | 56 |
| 5.19. Representación de la nueva relación frente al porcentaje en masa para el sulfato 60. | 56 |
| 5.20. Representación del porcentaje en masa de cloruro frente a la relación entre las áreas, para todas las cantidades de sulfato. | 57 |
| 5.21. Representación 3D de la intensidad de la banda del sulfato (Sulfate intensity) y de las zonas $3050-3350\text{ cm}^{-1}$ y $3650-3700\text{ cm}^{-1}$ | 59 |
| 5.22. Representación del plano de las zonas $3050-3330\text{ cm}^{-1}$ y $3650-3700\text{ cm}^{-1}$ para las muestras que sólo tienen cloruro. | 60 |
| 5.23. Representación del plano de la intensidad del pico del sulfato y de la zona $3050-3330\text{ cm}^{-1}$ para las muestras que sólo tienen cloruro. | 60 |
| 5.24. Esquema básico de una red neuronal. Input layer hace referencia a la capa de entrada, hidden layer es la capa oculta y Output Layer la capa de salida. | 61 |
| 5.25. Espectros utilizados en el proceso. En el eje de abscisas se representa el desplazamiento Raman (cm^{-1}), en el de ordenadas, la intensidad (a.u.). | 62 |
| 5.26. Evolución de la precisión de clasificación para los sets de entrenamiento, validación y test. | 63 |
| 5.27. Gráficas que representan la estimación de cloruro y sulfato para las disoluciones que contienen únicamente cloruro y sulfato. En el eje de abscisas se representa la concentración objetivo. En el de ordenadas, la estimación de concentración obtenida en la red. | 63 |
| 5.28. Gráficas que representan la estimación de cloruro para las disoluciones de sulfato y la estimación de sulfato para las disoluciones que contienen únicamente cloruro. En el eje de abscisas se representa la concentración objetivo. En el de ordenadas, la estimación de concentración obtenida en la red. | 64 |
| 5.29. Gráficas que representan la estimación de cloruro y sulfato para todas las disoluciones: las sales por separado y las mezclas. En el eje de abscisas se representa la concentración objetivo. En el de ordenadas, la estimación de concentración obtenida en la red. | 64 |

Bibliografía

- [1] NEUBAUER, Fritz: Oceans inside Jupiter's moons. In: *Nature* 395 (1998), Nr. 6704, S. 749–751
- [2] PORCO, Carolyn C. ; HELFENSTEIN, Paul ; THOMAS, PC ; INGERSOLL, AP ; WISDOM, J ; WEST, Robert ; NEUKUM, Gerhard ; DENK, Tilmann ; WAGNER, Roland ; ROATSCH, Thomas u.a.: Cassini observes the active south pole of Enceladus. In: *science* 311 (2006), Nr. 5766, S. 1393–1401
- [3] VANCE, Steve ; BOUFFARD, Mathieu ; CHOUKROUN, Mathieu ; SOTIN, Christophe: Ganymede's internal structure including thermodynamics of magnesium sulfate oceans in contact with ice. In: *Planetary and Space Science* 96 (2014), S. 62–70
- [4] KIVELSON, Margaret G. ; KHURANA, Krishan K. ; RUSSELL, Christopher T. ; VOLWERK, Martin ; WALKER, Raymond J. ; ZIMMER, Christophe: Galileo magnetometer measurements: A stronger case for a subsurface ocean at Europa. In: *Science* 289 (2000), Nr. 5483, S. 1340–1343
- [5] TRUMBO, Samantha K. ; BROWN, Michael E. ; HAND, Kevin P.: Sodium chloride on the surface of Europa. In: *Science advances* 5 (2019), Nr. 6, S. eaaw7123
- [6] BAGENAL, Fran ; DOWLING, Timothy E. ; MCKINNON, William B.: *Jupiter: the planet, satellites and magnetosphere*. Bd. 1. Cambridge University Press, 2007
- [7] FORGET, François: On the probability of habitable planets. In: *International Journal of Astrobiology* 12 (2013), Nr. 3, S. 177–185
- [8] ZOLOTOV, Mikhail Y. ; SHOCK, Everett L.: Composition and stability of salts on the surface of Europa and their oceanic origin. In: *Journal of Geophysical Research: Planets* 106 (2001), Nr. E12, S. 32815–32827
- [9] SOTIN, Christophe ; HEAD III, James W. ; TOBIE, Gabriel: Europa: Tidal heating of upwelling thermal plumes and the origin of lenticulae and chaos melting. In: *Geophysical Research Letters* 29 (2002), Nr. 8, S. 74–1
- [10] JIA, Xianzhe ; KIVELSON, Margaret G. ; KHURANA, Krishan K. ; KURTH, William S.: Evidence of a plume on Europa from Galileo magnetic and plasma wave signatures. In: *Nature Astronomy* 2 (2018), Nr. 6, S. 459–464
- [11] HOBLEY, Daniel E. ; MOORE, Jeffrey M. ; HOWARD, Alan D. ; UMURHAN, Orkan M.: Formation of metre-scale bladed roughness on Europa's surface by ablation of ice. In: *Nature Geoscience* 11 (2018), Nr. 12, S. 901–904
- [12] DOUGHERTY, MK ; BURATTI, BJ ; SEIDELMANN, PK ; SPENCER, JR: Enceladus as an Active World: History and Discovery. In: *Enceladus and the Icy Moons of Saturn* (2018), S. 3

- [13] KERR, Richard A.: *Cassini Plumbs the Depths of the Enceladus Sea*. 2014
- [14] SEEWALD, Jeffrey S.: Detecting molecular hydrogen on Enceladus. In: *Science* 356 (2017), Nr. 6334, S. 132–133
- [15] NIMMO, Francis ; BARR, Amy C. ; BEHOUNKOVÁ, Marie ; MCKINNON, William B.: The thermal and orbital evolution of Enceladus: observational constraints and models. In: *Enceladus and the Icy Moons of Saturn* 475 (2018), S. 79–94
- [16] THOMAS, PC ; TAJEDDINE, R ; TISCARENO, MS ; BURNS, JA ; JOSEPH, J ; LOREDO, TJ ; HELFENSTEIN, P ; PORCO, C: Enceladus’s measured physical libration requires a global subsurface ocean. In: *Icarus* 264 (2016), S. 37–47
- [17] MILLER, Stanley L. u. a.: A production of amino acids under possible primitive earth conditions. In: *Science* 117 (1953), Nr. 3046, S. 528–529
- [18] MARTIN, Andrew ; MCMINN, Andrew: Sea ice, extremophiles and life on extra-terrestrial ocean worlds. In: *International Journal of Astrobiology* 17 (2018), Nr. 1, S. 1–16
- [19] DUDEJA, Suman ; BHATTACHERJEE, Aranya B. ; CHELA-FLORES, Julian: Antarctica as model for the possible emergence of life on Europa. In: *Life on Earth and other Planetary Bodies*. Springer, 2012, S. 407–419
- [20] BULAT, Sergey A. ; ALEKHINA, Irina A. ; MARIE, Dominique ; MARTINS, Jean ; PETIT, Jean R.: Searching for life in extreme environments relevant to Jovian’s Europa: Lessons from subglacial ice studies at Lake Vostok (East Antarctica). In: *Advances in Space Research* 48 (2011), Nr. 4, S. 697–701
- [21] NORDHEIM, Tom A. ; JASINSKI, Jamie M. ; HAND, Kevin P.: Galactic Cosmic-Ray Bombardment of Europa’s Surface. In: *The Astrophysical Journal Letters* 881 (2019), Nr. 2, S. L29
- [22] NORTHUP, Diana E. ; HATHAWAY, Jennifer J. ; SNIDER, Jessica R. ; BALASCH, Monica M. ; GARCIA, Matthew G. ; DAPKEVICIUS, Maria LN E. ; GABRIEL, Cristina R. ; STONE, Fred D. ; SPILDE, Michael N. ; BOSTON, Penelope J.: Life in Earth’s lava caves: implications for life detection on other planets. In: *Life on Earth and other Planetary Bodies*. Springer, 2012, S. 459–484
- [23] PRIETO-BALLESTEROS, Olga ; VOROBYOVA, Elena ; PARRO, Victor ; MANFREDI, Jose A R. ; GÓMEZ, Felipe: Strategies for detection of putative life on Europa. In: *Advances in space research* 48 (2011), Nr. 4, S. 678–688
- [24] PARRILLI, Ermenegilda ; SANNINO, Filomena ; MARINO, Gennaro ; TUTINO, Maria L.: Life in icy habitats: new insights supporting panspermia theory. In: *Rendiconti Lincei* 22 (2011), Nr. 4, S. 375–383
- [25] LUNINE, Jonathan I.: Ocean worlds exploration. In: *Acta Astronautica* 131 (2017), S. 123–130
- [26] DESIGN, Mission: NASA Facts. In: *Mars* (1976)
- [27] SHOWSTACK, Randy: Mars Opportunity rover finds gypsum veins. In: *Eos, Transactions American Geophysical Union* 92 (2011), Nr. 51, S. 479–479

- [28] RULL, Fernando ; MAURICE, Sylvestre ; HUTCHINSON, Ian ; MORAL, Andoni ; PEREZ, Carlos ; DIAZ, Carlos ; COLOMBO, Maria ; BELENGUER, Tomas ; LOPEZ-REYES, Guillermo ; SANSANO, Antonio u. a.: The Raman laser spectrometer for the ExoMars rover mission to Mars. In: *Astrobiology* 17 (2017), Nr. 6-7, S. 627–654
- [29] PHILLIPS, Cynthia B. ; PAPPALARDO, Robert T.: Europa Clipper mission concept: exploring Jupiter's ocean moon. In: *Eos, Transactions American Geophysical Union* 95 (2014), Nr. 20, S. 165–167
- [30] BAYER, Todd ; COOKE, Brian ; GONTIJO, I ; KIRBY, Karen: Europa Clipper Mission: the habitability of an icy moon. In: *2015 Ieee Aerospace Conference IEEE*, 2015, S. 1–12
- [31] HAND, Kevin P.: *Report of the Europa Lander science definition team*. National Aeronautics and Space Administration, 2017
- [32] OLSEN, Eugene D.: *Métodos ópticos de análisis*. Reverté, 1990
- [33] BARROW, Gordon M.: *Estructura de las Moléculas*. Reverté, 1967
- [34] HARRIS, Daniel C. ; BERTOLUCCI, Michael D.: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Daniel C. Harris, Michael D. Bertolucci. Oxford University Press, 1977
- [35] HASKIN, Larry A. ; WANG, Alian ; ROCKOW, Kaylynn M. ; JOLLIFF, Bradley L. ; KOROTEV, Randy L. ; VISKUPIC, Karen M.: Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for in situ planetary surface analysis: a point count method. In: *Journal of Geophysical Research: Planets* 102 (1997), Nr. E8, S. 19293–19306
- [36] RAMAN, Chandrasekhara V. ; KRISHNAN, Kariamanikkam S.: A new type of secondary radiation. In: *Nature* 121 (1928), Nr. 3048, S. 501–502
- [37] ADAR, Fran ; DELHAYE, Michel ; DASILVA, Edouard: *Evolution of instrumentation for detection of the Raman effect as driven by available technologies and by developing applications*. 2007
- [38] MCCREERY, Richard L.: *Raman spectroscopy for chemical analysis*. Bd. 225. John Wiley & Sons, 2005
- [39] RAMOS, Jorge C. ; LUNA, Adrián E V. ; LIMA, Carlos M O.: Espectroscopia Raman y sus aplicaciones. In: *Opt. Pura. Apl* (2013), S. 83–95
- [40] WANG, Alian ; HASKIN, Larry A. ; CORTEZ, Enriqueta: Prototype Raman spectroscopic sensor for in situ mineral characterization on planetary surfaces. In: *Applied Spectroscopy* 52 (1998), Nr. 4, S. 477–487
- [41] SHARMA, Shiv K.: Applications of Raman spectroscopy in earth and planetary sciences. In: *From Mantle to Meteorites: A Garland of Perspectives, Festschrift for Devendra Lal*, Indian Academy of Science, Bangalore, India (1990), S. 263
- [42] VILLAR, Susana E J. ; EDWARDS, Howell G.: Raman spectroscopy in astrobiology. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 384 (2006), Nr. 1, S. 100–113
- [43] CAREY, David M. ; KORENOWSKI, Gerald M.: Measurement of the Raman spectrum of liquid water. In: *The Journal of chemical physics* 108 (1998), Nr. 7, S. 2669–2675

- [44] SUN, Qiang: The Raman OH stretching bands of liquid water. In: *Vibrational Spectroscopy* 51 (2009), Nr. 2, S. 213–217
- [45] BASCHENKO, SM ; MARCHENKO, LS: On Raman spectra of water, its structure and dependence on temperature. In: *Semiconductor physics quantum electronics & optoelectronics* (2011), Nr. 14, № 1, S. 77–79
- [46] PEZZOTTI, Giuseppe ; PUPPULIN, Leonardo ; LA ROSA, Angelo ; BOFFELLI, Marco ; ZHU, Wenliang ; MCENTIRE, Bryan J. ; HOSOGI, Shigekuni ; NAKAHARRI, Takashi ; MARUNAKA, Yoshinori: Effect of pH and monovalent cations on the Raman spectrum of water: Basics revisited and application to measure concentration gradients at water/solid interface in Si3N4 biomaterial. In: *Chemical Physics* 463 (2015), S. 120–136
- [47] CHOE, ChunSik ; LADEMANN, Jürgen ; DARVIN, Maxim E.: Depth profiles of hydrogen bound water molecule types and their relation to lipid and protein interaction in the human stratum corneum in vivo. In: *Analyst* 141 (2016), Nr. 22, S. 6329–6337
- [48] ĐURIČKOVIĆ, Ivana ; MARCHETTI, Mario ; CLAVERIE, Rémy ; BOURSON, Patrice ; CHASSOT, Jean-Marie ; FONTANA, Marc D.: Experimental study of NaCl aqueous solutions by Raman spectroscopy: Towards a new optical sensor. In: *Applied spectroscopy* 64 (2010), Nr. 8, S. 853–857
- [49] JAHN, Sandro ; SCHMIDT, Christian: Speciation in aqueous MgSO4 fluids at high pressures and high temperatures from ab initio molecular dynamics and Raman spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010), Nr. 47, S. 15565–15572
- [50] RUDOLPH, WW ; IRMER, G ; HEFTER, GT: Raman spectroscopic investigation of speciation in MgSO 4 (aq). In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), Nr. 23, S. 5253–5261
- [51] RULL, F ; BALAREW, Ch ; ALVAREZ, JL ; SOBRON, F ; RODRIGUEZ, A: Raman spectroscopic study of ion association in aqueous magnesium sulphate solutions. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 25 (1994), Nr. 12, S. 933–941
- [52] KANNO, H ; HIRAISHI, J: Raman study of glassy aqueous solutions of magnesium salts: MgCl2, Mg (NO3) 2, MgSO4 and Mg (ClO4) 2. In: *Journal of Raman spectroscopy* 18 (1987), Nr. 3, S. 157–161
- [53] CATALÁN LAFUENTE, J: *Química del Agua-Ed.* 1981
- [54] SUN, Qiang ; ZHAO, Lei ; LI, Nuo ; LIU, Jin: Raman spectroscopic study for the determination of Cl- concentration (molarity scale) in aqueous solutions: Application to fluid inclusions. In: *Chemical Geology* 272 (2010), Nr. 1-4, S. 55–61
- [55] HU, Qingcheng ; ZHAO, Haiwen: Understanding the effects of chlorine ion on water structure from a Raman spectroscopic investigation up to 573 K. In: *Journal of Molecular Structure* 1182 (2019), S. 191–196
- [56] WU, Xiangen ; LU, Wanjun ; OU, Wenjia ; CAUMON, Marie-Camille ; DUBESSY, Jean: Temperature and salinity effects on the Raman scattering cross section of the water OH-stretching vibration band in NaCl aqueous solutions from 0 to 300° C. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 48 (2017), Nr. 2, S. 314–322

-
- [57] BURIKOV, SA ; DOLENKO, TA ; VELIKOTNYI, PA ; SUGONYAEV, AV ; FADEEV, VV: The effect of hydration of ions of inorganic salts on the shape of the Raman stretching band of water. In: *Optics and Spectroscopy* 98 (2005), Nr. 2, S. 235–239
- [58] BURIKOV, SA ; DOLENKO, TA ; FADEEV, VV ; VLASOV, II: Revelation of ion hydration in Raman scattering spectral bands of water. In: *Laser physics* 17 (2007), Nr. 10, S. 1255–1261
- [59] CHABAN, Galina M. ; HUO, Winifred M. ; LEE, Timothy J.: Theoretical study of infrared and Raman spectra of hydrated magnesium sulfate salts. In: *The Journal of chemical physics* 117 (2002), Nr. 6, S. 2532–2537
- [60] LI, Ruihua ; JIANG, Zhanpeng ; CHEN, Fenggen ; YANG, Hongwei ; GUAN, Yuntao: Hydrogen bonded structure of water and aqueous solutions of sodium halides: a Raman spectroscopic study. In: *Journal of molecular structure* 707 (2004), Nr. 1-3, S. 83–88
- [61] PUPPULIN, Leonardo ; PEZZOTTI, Giuseppe ; SUN, Hongxin ; HOSOGI, Shigekuni ; NAKAHARI, Takashi ; INUI, Toshio ; KUMAMOTO, Yasuaki ; TANAKA, Hideo ; MARUNAKA, Yoshinori: Raman micro-spectroscopy as a viable tool to monitor and estimate the ionic transport in epithelial cells. In: *Scientific Reports* 7 (2017), Nr. 1, S. 1–11

