



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Ciencia de soporte a SuperCam
mediante el emulador de operación UVa**

Autor: Juan Santamaría Sancho

*Tutor/es: José Antonio Manrique Martínez,
Guillermo López Reyes, Jesús Medina García*

Me gustaría agradecer a los miembros del equipo del Área de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid por haberme hecho partícipe de su grupo de trabajo desde el primer momento. Destacar muy especialmente el apoyo y orientación que me ha ofrecido José Antonio Manrique, mi tutor en este Trabajo de Fin de Grado. Finalmente, dar la gracias a mi familia y amigos por la paciencia y apoyo recibidos durante mi período universitario y siempre.

Introducción

Actualmente, Marte es el principal foco de atención de todas las agencias espaciales ya que el planeta reúne información tanto sobre el origen y evolución de la materia en el universo, como sobre sus paleoambientes y condiciones de habitabilidad pasada y presente. Este último aspecto es particularmente importante en la búsqueda de vida y, hoy en día, forma parte integral de los objetivos de las misiones espaciales. El año 2021 se ha definido como el Año de Marte. Un año que podría calificarse como prodigioso en la exploración del planeta rojo puesto que tres misiones de exploración espacial (*HOPE*, *TianWen-1* y *NASA Mars 2020*) ya han alcanzado Marte. En la misión *NASA Mars 2020*, la Universidad de Valladolid (UVa) participa en el desarrollo de SuperCam, uno de los siete instrumentos científicos que forman parte de la carga útil del rover Perseverance encargado de analizar la mineralogía del suelo marciano. Este rover, fue lanzado en julio de 2020 y llegó a la superficie de Marte en febrero de 2021 para iniciar la exploración in situ del planeta a través de distintas técnicas instrumentales, entre las que destacan dos: Raman resuelto en tiempo y LIBS.

En el Área de Cristalografía y Mineralogía del Departamento de Física de la Materia Condensada de la UVa, se ha desarrollado un emulador de SuperCam con el que se pretende identificar muestras relevantes y de calibración que ayuden a comprender los resultados recibidos por el rover Perseverance. Asimismo, el emulador permite examinar la muestra de calibración con la que cuenta Perseverance, y puede simular la calidad espectral de SuperCam para hacer ciencia de soporte del instrumento durante la caracterización de la mineralogía de Marte, contribuyendo a la toma de decisiones sobre qué muestras marcianas resultan más interesantes para su análisis.

Con este Trabajo de Fin de Grado, se plantean por tanto los siguientes objetivos:

- Calibrar y caracterizar el emulador UVa. El instrumento del que se dispone en el laboratorio consiste en un espectrómetro Raman-LIBS combinado, que opera en remoto. A través de él, se obtienen espectros cuyo análisis permite caracterizar la composición química de los materiales de estudio sin realizar un proceso previo de preparación de muestras, lo que convierte a esta técnica en una candidata perfecta para participar en la exploración de Marte. El espectrómetro necesita ser calibrado de forma precisa para evitar obtener conclusiones incorrectas.
- Identificar con el equipo de trabajo algunos minerales presentes en la Tierra análogos a los que se espera encontrar en Marte. De esta forma se ayuda a aumentar el conocimiento sobre la evolución geológica y ambiental del planeta rojo.
- Evaluar los resultados de la combinación de las técnicas Raman y LIBS con el modo

- de operación en remoto.
- Establecer parámetros de operación del emulador para imitar las condiciones de SuperCam y para tomar distintos espectros de posible interés.
 - Determinar las similitudes y diferencias entre el emulador disponible en el laboratorio y SuperCam.
 - Identificar posibles mejoras del emulador.

Índice general

| | |
|---|------------|
| Introducción | III |
| Índice general | VI |
| 1. Fundamento teórico | 1 |
| 1.1. Marte | 1 |
| 1.2. <i>NASA Mars 2020 rover</i> | 2 |
| 1.2.1. Rover Perseverance | 4 |
| 1.3. Efecto Raman | 4 |
| 1.3.1. Descripción clásica del efecto Raman | 5 |
| 1.3.2. Descripción cuántica del efecto Raman | 8 |
| 1.3.3. Intensidad del espectro Raman | 12 |
| 1.3.4. Raman remoto resuelto en tiempo (TRR) | 13 |
| 1.4. Interferencias en la detección de la señal Raman | 15 |
| 1.4.1. Absorción | 15 |
| 1.4.2. Fluorescencia y radiación de fondo | 15 |
| 1.4.3. Efectos térmicos, fotólisis y ablación láser | 16 |
| 1.4.4. Fuentes externas | 16 |
| 1.4.5. Otras | 17 |
| 1.4.6. Corrección de la línea de base | 17 |
| 1.5. Relación señal ruido del espectro Raman | 17 |
| 1.6. Luminiscencia | 18 |
| 1.6.1. Luminiscencia resuelta en tiempo (TRL) | 19 |
| 1.7. LIBS | 20 |
| 1.8. Minerales relevantes de estudio | 22 |
| 2. Instrumentación | 27 |
| 2.1. Espectrómetro Raman del emulador UVa | 27 |
| 2.1.1. Láser | 28 |
| 2.1.2. Monocromador | 31 |
| 2.1.3. Algunos componentes ópticos | 32 |
| 2.1.4. Detector | 34 |
| 2.1.5. Disposición del emulador UVa | 38 |
| 2.1.6. Combinación Raman-LIBS | 38 |
| 2.2. Rover Perseverance | 39 |
| 2.2.1. SuperCam | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 3. Planteamiento experimental | 47 |
| 3.1. Calibración del instrumento | 47 |
| 3.2. Caracterización del régimen temporal en Raman y en TRL | 52 |
| 3.3. Ajuste del láser a las condiciones de SuperCam | 56 |
| 3.4. Análisis de algunos minerales interesantes | 57 |
| 3.5. Análisis de carbonatos | 60 |
| 3.6. Espectros Raman del SCCT | 66 |
| 4. Conclusiones | 71 |
| Bibliografía | 73 |

1. Fundamento teórico

1.1. Marte

Marte siempre ha estado en el punto de mira de las observaciones astronómicas. En la antigüedad, se le dio el nombre del dios de la guerra y se le consideró presagio de muertes y plagas. Posteriormente, con las observaciones al telescopio de astrónomos como Giovanni Schiaparelli, se imaginó Marte como un planeta habitado y con densa vegetación. Sin embargo, ya en el comienzo de la era espacial, con observaciones telescópicas más avanzadas, quedó claro que Marte tiene un ambiente frío y seco que parecía carecer de vida [5].

Conforme se ha seguido estudiando el planeta, ha sido evidente a partir de las observaciones in situ de los orbitadores y de los rovers enviados, que Marte en el pasado fue muy diferente. Todos los indicios, incluidos resultados del MSL (*NASA's Mars Science Laboratory*), apuntan a que Marte tuvo agua líquida estable en su superficie, sobre la que existieron entornos habitables durante un período significativo de la historia del planeta. De hecho, un estudio sobre la composición de la atmósfera del planeta rojo llevado a cabo por el VTL (*Very Large Telescope*) del ESO (*European Southern Observatory*) y por el Telescopio Infrarrojo de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) ha concluido que, hace unos 4.000 millones de años, el planeta habría tenido suficiente agua como para cubrir toda su superficie con una capa líquida de unos 140 metros de profundidad. Lo más probable es que el líquido se hubiera acumulado formando un océano que habría ocupado casi la mitad del hemisferio norte de Marte alcanzando, en algunas regiones, profundidades superiores a 1.6 km. Básicamente, el estudio se centró en las observaciones del H₂O y del HDO, o agua semipesada, una variación natural del agua en la que un átomo de hidrógeno se reemplaza por deuterio. El HDO es más pesado que el H₂O, de modo que no es tan sencillo que se pierda en el espacio por evaporación. Así, cuanto mayor sea la pérdida de agua del planeta, mayor proporción de HDO frente a H₂O habrá en el agua restante. Al comparar esta proporción, se ha podido determinar cuánta agua ha escapado del planeta, lo que permite, a su vez, estimar la cantidad de agua que pudo haber en Marte hace miles de años, llegando a resultados tan sorprendentes como los que se han mencionado anteriormente.

Entonces, ¿qué provocó la desaparición del agua en el planeta rojo? Una de las teorías vigentes es que el agua se esfumó de Marte cuando el planeta perdió el campo magnético que lo protegía de los poderosos vientos solares. Sin embargo, se ha demostrado que este proceso no permite explicar la desaparición de todo el agua que albergaba el planeta, y

que gran parte del líquido fue absorbido por las rocas de basalto que, a diferencia de las piedras terrestres, son ricas en óxido de hierro por lo que pueden retener aproximadamente un 25 % más de agua en su interior. Este proceso fue tan poderoso que se estima que la corteza del planeta podría haber consumido el océano de su superficie.

Otra de las preguntas que se plantean los equipos de investigación es por qué en la Tierra no se desencadenó el mismo proceso. La comunidad científica apunta a que Marte es un planeta mucho más pequeño que la Tierra, con un perfil de temperatura diferente y un contenido más elevado de hierro en su manto de silicato. Estos factores, aunque sutiles, hacen que la superficie de Marte sea más reactiva al agua superficial y que pueda formar minerales que contengan agua que se arrastran hacia el interior del manto. En cambio, en los primeros años de formación de la Tierra, las rocas hidratadas tendían a flotar hasta deshidratarse [13].

Las observaciones de los orbitadores muestran también evidencias de volcanismo y ambientes hidrotermales que podrían proporcionar energía para la vida en el planeta rojo. Además, Marte tuvo acceso a carbono orgánico a través de la síntesis de este elemento en los respiraderos hidrotermales y a través del impacto de meteoritos. Todo esto ocurrió en el mismo momento en el que la vida empezó a desarrollarse sobre la Tierra, lo que lleva a la astrobiología a preguntarse si llegó o no a originarse vida en Marte y, en caso negativo, por qué no se formó.

En resumen, Marte es el cuerpo planetario que más potencial tiene para albergar o haber albergado vida. Esto lo convierte en un claro objetivo de interés astrobiológico para valorar su posible habitabilidad y para desvelar más acerca de la evolución de la Tierra y del Sistema Solar. Es por ello que el estudio y caracterización de ambientes terrestres análogos a los marcianos se ha convertido en una prioridad en el ámbito de la investigación científica y del desarrollo tecnológico. Estos estudios, junto con las observaciones de Marte desde la Tierra, han allanado el camino para la exploración espacial y descripción del planeta. Sin embargo, existen aún muchas cuestiones sin respuesta como, por ejemplo, si existe o existió vida en Marte, si hay agua en el planeta rojo o cuál es la composición y dinámica de la atmósfera marciana. Para abordar todas estas preguntas, entender la potencial habitabilidad de Marte, y buscar evidencias de vida pasada, NASA lanzó en 2020 el rover Perseverance rumbo a Marte, marcando el inicio de la misión *Nasa Mars 2020 rover*.

1.2. *NASA Mars 2020 rover*

A través del proyecto *NASA Mars 2020 rover* se pretende llevar a cabo una exploración pionera en Marte que permita a la comunidad científica global actualizar tanto lo que se conoce sobre el planeta rojo como lo que se teoriza de nuestro vecino espacial. La misión forma parte del *Programa de Exploración de Marte de la NASA* y es la culminación de un largo proceso de investigación y estudio in situ de Marte, diseñado para estudiar la geología del planeta y poder detectar señales de vida (esta misión es la primera liderada por la NASA con objetivos astrobiológicos). Para ello, cuenta con el helicóptero Ingenuity y con el rover Perseverance.

Tras el correcto amortizaje del rover sobre el cráter Jezero, se inicia el verdadero objetivo de la misión: la exploración internacional del cráter. Con ello, se busca:

- Explorar en Marte un ambiente que en la antigüedad haya sido relevante desde un punto de vista astrobiológico para describir su evolución geológica, incluyendo la evaluación de su habitabilidad en el pasado.
- Evaluar la preservación de biomarcadores dentro del ambiente geológico seleccionado y buscar nuevos signos de actividad biológica. Además, se intentará identificar agua subterránea y caracterizar el clima, el polvo y otras condiciones ambientales de Marte.
- Demostrar el desarrollo y progreso tecnológico a través del retorno a Tierra de muestras científicamente seleccionadas a lo largo de la ruta del rover.

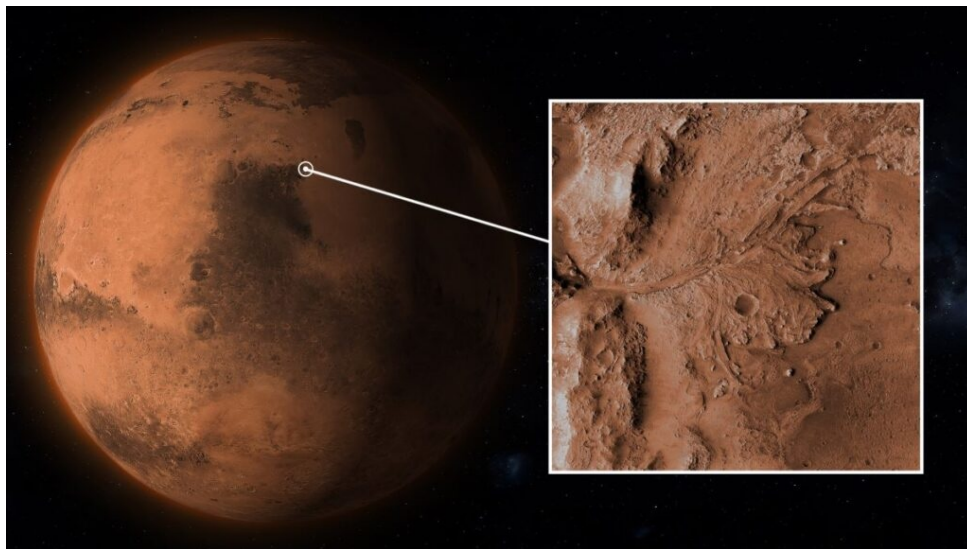


Figura 1.1: Imagen de la ubicación de Jezero y del delta que alberga en su interior.

La NASA eligió el cráter Jezero como el lugar donde el rover Perseverance debía amortizar. Este cráter tiene un diámetro de 45 kilómetros y está localizado en el extremo oeste de una zona plana llamada Isidis Planitia, situada al norte del ecuador marciano. La comunidad científica piensa que en el pasado este cráter albergó un lago y el delta de un río debido a los grandes abanicos deltaicos que se extienden sobre su superficie, por lo que en Jezero se podrían obtener signos de actividad biológica.

El cráter se formó por el impacto de un meteorito. Después, un segundo meteorito de menor tamaño colisionó sobre Jezero. Se cree que ambos impactos modificaron las condiciones ambientales convirtiéndolas en favorables para el desarrollo de la vida. El espectrómetro CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer) [6] del satélite marciano MRO (Mars Reconnaissance Orbiter) [24] ha revelado que el cráter contiene carbonatos además de arcillas, los cuales solo se forman en presencia de agua. En Tierra, se han encontrado esas mismas arcillas en el delta del río Mississippi, en las que se han observado restos de vida microbiana. Por tanto, los carbonatos en Marte son un objetivo importante para el estudio in situ y para el eventual retorno de muestras, ya que su composición isotópica

podría servir como un registro de la pérdida atmosférica en Marte y porque la precipitación de carbonatos en ambientes acuosos es un mecanismo excelente para la conservación de biomarcadores.

1.2.1. Rover Perseverance

Perseverance es el encargado de recolectar y almacenar el conjunto de muestras de roca y suelo que será traído a la Tierra por futuras misiones. Además, el rover pone a prueba la nueva tecnología que servirá como base para futuras exploraciones robóticas y humanas, y es capaz de realizar un estudio detallado de la composición mineral del suelo de Marte.

Entre los instrumentos principales para la misión astrobiológica con los que cuenta el rover, destaca SuperCam. Se trata de un observatorio geológico que permite identificar la composición de objetivos tan pequeños como la punta de un lápiz a una distancia de hasta 7 metros. Para ello, SuperCam utiliza tres técnicas distintas de espectroscopía, y está equipado con una cámara, un micrófono y un láser que le permiten determinar la textura de la superficie del suelo, así como la química, la mineralogía y las propiedades físicas de las rocas que se analizan.

SuperCam surge como un instrumento derivado del instrumento ChemCam del rover Curiosity lanzado en 2011 como parte de la misión *Mars Science Laboratory*. Durante la planificación del proyecto *NASA Mars 2020* se buscaba incluir técnicas de análisis remoto de minerales, sin retirar ni reducir la calidad de las técnicas de las que ya disponía ChemCam. De esta forma, los métodos de análisis con los que cuenta SuperCam son altamente complementarios y garantizan un estudio completo de las muestras. Sin embargo, su calibración representa retos de tipo científico y técnico nuevos hasta ahora ya que incluye numerosas técnicas integradas en un solo instrumento (tradicionalmente, cada instrumento lleva su propio sistema de calibración asociado). Este desafío ha implicado el diseño de un complejo sistema de calibración compuesto por 28 muestras con forma de discos de 1cm de diámetro dispuestas sobre un soporte montado en el exterior del rover. El desarrollo de este sistema ha sido fruto de la colaboración y trabajo de distintas instituciones entre las que se encuentre la Universidad de Valladolid.

1.3. Efecto Raman

Actualmente, la espectroscopía Raman es una técnica ampliamente utilizada para identificar de forma rápida y sencilla los componentes de sólidos, líquidos e incluso gases. Se fundamenta en el llamado efecto Raman que consiste en la dispersión inelástica de la radiación electromagnética en su interacción con los electrones del sistema que se analiza. Durante esta interacción, la energía de la radiación se transfiere entre los fotones y las vibraciones moleculares del sistema por lo que los fotones dispersados varían su energía (y por tanto su longitud de onda) con respecto a la de los fotones incidentes. La descripción de este efecto le valió el Premio Nobel de Física a Sir Chandrasekhara Venkata Raman en 1930.

1.3.1. Descripción clásica del efecto Raman

Cuando se introduce una molécula en un campo electromagnético \mathbf{E} , se origina una redistribución de las cargas de la molécula que induce una polarización con un momento dipolar \mathbf{p} asociado. La relación entre \mathbf{E} y \mathbf{p} se puede expresar a través de la serie de potencias

$$\mathbf{p} = \alpha \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2} \cdot \beta \cdot \mathbf{E}^2 + \frac{1}{6} \cdot \gamma \cdot \mathbf{E}^3 + \dots, \quad (1.1)$$

donde α , β y γ son los tensores polarizabilidad, primera hiperpolarizabilidad y segunda hiperpolarizabilidad, respectivamente [16]. Habitualmente, tienen órdenes de magnitud de $\alpha \sim 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^2$, $\beta \sim 10^{-50} \text{ C} \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{m}^3$ y $\gamma \sim 10^{-60} \text{ C} \cdot \text{V}^{-3} \cdot \text{m}^4$. Es decir, cada tensor es aproximadamente 10 órdenes de magnitud menos intenso que el tensor anterior, lo cual hace que en la mayoría de los casos se obtengan buenos resultados con tan solo considerar el tensor α . Por tanto, se reemplaza la ecuación (1.1) por

$$\mathbf{p} = \alpha \cdot \mathbf{E}. \quad (1.2)$$

La polarizabilidad depende tanto de la orientación de la molécula en el campo eléctrico, como del tamaño y dimensiones de los enlaces químicos. Por tanto, puesto que las distancias internucleares cambian por efecto de la vibración, la polarizabilidad dependerá de las vibraciones moleculares. En consecuencia, α se puede expresar en función de los $3N - 6$ modos normales de vibración de la molécula ($3N - 5$ si la molécula es lineal), donde N es el número de átomos que la forman. Por tanto, llamando $\{Q_k\}_{k \in \mathbb{N}}$ al conjunto de las coordenadas normales de vibración de la molécula y expandiendo en serie de Taylor, se tiene que

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 \cdot Q_k \cdot Q_l + \dots, \quad (1.3)$$

A partir de ahora, se aproxima (1.3) hasta el primer orden manteniendo solo los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación. Esto implica suponer también que las coordenadas normales son totalmente independientes y por ello no aparecen términos cruzados en la expresión de la polarizabilidad. Por tanto, (1.3) se reemplaza por

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k. \quad (1.4)$$

En caso de que \mathbf{E} esté generado por radiación electromagnética, como es la luz, se puede expresar como un campo eléctrico oscilante que en cada instante de tiempo t obedece la expresión

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_0 \cdot t), \quad (1.5)$$

siendo ν_0 la frecuencia de vibración de la radiación electromagnética. Además, la k -ésima coordenada normal de la molécula puede aproximarse por

$$Q_k = Q_{k0} \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_k \cdot t + \varphi_k), \quad (1.6)$$

con Q_{k0} la amplitud normal de vibración, ν_k la frecuencia de vibración y φ_k una diferencia de fase.

Por tanto, sustituyendo (1.6) en (1.4) se obtiene que

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_{k0} \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_k \cdot t + \varphi_k), \quad (1.7)$$

y sustituyendo ahora (1.7) y (1.5) en (1.2) se llega a

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot Q_{k0} \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \cdot \cos(2\pi\nu_k t + \varphi_k). \quad (1.8)$$

Utilizando la relación trigonométrica

$$\cos(A) \cdot \cos(B) = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)], \quad (1.9)$$

la ecuación (1.8) se puede reescribir como

$$\begin{aligned} \mathbf{p} = & \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \\ & + \frac{1}{2} \cdot \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot Q_{k0} \cdot \cos[2\pi \cdot (\nu_0 + \nu_k) \cdot t + \varphi_k] \\ & + \frac{1}{2} \cdot \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot Q_{k0} \cdot \cos[2\pi \cdot (\nu_0 - \nu_k) \cdot t - \varphi_k]. \end{aligned} \quad (1.10)$$

A partir de (1.10) se deduce que el momento dipolar inducido se puede descomponer en tres términos oscilantes, cada uno de los cuales tiene distinta frecuencia de vibración. Los electrones polarizados se convierten así en nuevas fuentes emisoras de radiación y, asumiendo clásicamente que los electrones emiten fotones con la misma frecuencia que la de sus oscilaciones, se demuestra que la luz incidente se dispersa en haces de tres frecuencias diferentes:

- **Dispersión de Rayleigh.** Corresponde a la dispersión elástica de la radiación. El dipolo inducido tiene la misma frecuencia, y por tanto la misma energía, que la radiación incidente. Está representado por el primer término de (1.10), de donde se deduce también que la intensidad de la radiación dispersada es proporcional a la polarizabilidad inherente a la molécula α_0 .
- **Dispersión Raman anti-Stokes.** Se produce por un aumento de la energía de la radiación dispersada respecto a la del haz incidente. Está asociada al segundo término de (1.10). Cuando se produce este efecto, la molécula pierde energía puesto que los fotones son desplazados a frecuencias más elevadas del espectro.
- **Dispersión Raman Stokes.** Se debe a una absorción de energía por parte de la molécula y, por tanto, a una disminución de la energía de la radiación dispersada respecto a la de la radiación incidente. Está representada por el tercer término de (1.10).

Obsérvese que en la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Por tanto, el resultado de cualquier dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula.

Cuando se hace espectroscopía Raman, se utiliza un haz de radiación electromagnética intenso y monocromático (habitualmente un láser). Este se focaliza en las muestras que se quieren estudiar y se mide la intensidad de la radiación dispersada en función de su longitud de onda. Habitualmente, en los espectros Raman la intensidad se representa

frente al número de ondas de desplazamiento Raman, $\Delta\nu$, expresado en cm^{-1} , que se define como la diferencia de frecuencias entre la luz incidente y la radiación electromagnética dispersada:

$$\Delta\nu = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_m = \frac{\nu_0}{c} - \frac{\nu_m}{c}. \quad (1.11)$$

En (1.11), ν_0 y ν_m son, respectivamente, la frecuencia de la radiación incidente y la frecuencia medida de la radiación dispersada; y c es la velocidad de la luz. Los desplazamientos Raman positivos corresponden a la dispersión de Stokes, mientras que los negativos corresponden a la dispersión anti-Stokes. La ecuación (1.11) también puede expresarse en función de la longitud de onda de la luz incidente λ_0 y de la longitud de onda medida de la luz dispersada λ_m , y se obtiene que

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_m}. \quad (1.12)$$

En esta Sección es importante tener en cuenta que la ecuación (1.10) se ha obtenido siguiendo los principios de la física clásica y, en consecuencia, está incompleta. Sin embargo, permite extraer algunas conclusiones de interés:

1. La intensidad del momento dipolar y las intensidades de la luz dispersada (tanto Rayleigh como Raman) son proporcionales a la intensidad de la luz incidente.
2. La diferencia de frecuencia $\Delta\nu$ entre la luz dispersada y la incidente es independiente de la longitud de onda de la luz incidente.
3. Solo generan dispersión Raman las vibraciones que provocan un cambio en la polarizabilidad, es decir, aquellas para las que $\sum_k \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0$.
4. El desplazamiento Raman $\Delta\nu$ puede ser tanto positivo como negativo. Sin embargo, los valores absolutos de $\Delta\nu$ no dependen del tipo de dispersión Raman (sea Stokes o anti-Stokes). Por lo tanto, el espectro Raman es simétrico respecto de la banda de Rayleigh.
5. El término $\sum_k \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ puede variar significativamente para distintas moléculas y para los distintos modos de vibración de cada molécula. Esto provoca grandes variaciones en la intensidad de la dispersión Raman.
6. Dado que α_0 es generalmente mucho mayor que $\sum_k \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \right)_0$, la dispersión Raman será mucho más débil que la dispersión Rayleigh (solo 1 de cada 10^6 fotones se dispersa inelásticamente). Esto hace que la observación del efecto sea relativamente difícil.
7. Si la molécula se encuentra inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es

mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes, motivo por el que la mayoría de los instrumentos Raman limitan su análisis a la zona Stokes (longitudes de onda superiores a la incidente).

1.3.2. Descripción cuántica del efecto Raman

En esta introducción al efecto Raman cuántico se estudiará únicamente el efecto Raman sobre una red cristalina [2].

Sea \mathbf{k} un vector de la red cristalina y \mathbf{K} el vector recíproco asociado. Si un fotón incide sobre la muestra y provoca la emisión o absorción de un fonón, el fotón dispersado resultante tendrá una energía diferente que la del fotón incidente provocando el efecto Raman. Sean ahora \mathbf{q} y \mathbf{q}' los vectores de onda de los fotones incidente y dispersado con frecuencias angulares asociadas ω y ω' , respectivamente, y sea ω_s la frecuencia angular del fonón que participa en el proceso. Teniendo en cuenta que los vectores de onda de los fonones dependen del índice n de refracción del material, se aplica el principio de conservación de la energía y del *momento cristalino* para un proceso en el que solo interviene un fonón. El resultado es

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_s(\mathbf{k}), \quad (1.13)$$

$$\hbar n\mathbf{q}' = \hbar n\mathbf{q} \pm \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K}, \quad (1.14)$$

donde \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π . En las dos ecuaciones anteriores el signo superior (+) hace referencia a la absorción de un fonón con la consecuente disminución de la energía vibracional de la red y el aumento de la energía del fotón dispersado, es decir, las ecuaciones caracterizan el efecto Raman anti-Stokes. El signo inferior (-) se refiere al proceso de la emisión de un fonón con la correspondiente disminución de la energía del fotón dispersado, es decir, las ecuaciones corresponden al efecto Raman Stokes.

Dado que el módulo de los vectores de onda de los fotones es pequeño (del orden de 10^5 cm^{-1}) en relación con las dimensiones de la zona de Brillouin (10^8 cm^{-1}), las ecuaciones (1.13) y (1.14) solo proporcionan información de los fonones en un entorno de $\mathbf{k} = 0$.

El efecto Raman sobre cualquier sistema se puede describir con la teoría de perturbaciones de la electrodinámica cuántica [9]. De forma cualitativa, el efecto Raman corresponde a la absorción y consecuente emisión de un fotón mediante el cambio de estado intermedio de un electrón, pasando por un estado virtual. El diagrama de Jabolonski de la Figura 1.2 describe el efecto de forma gráfica. La Figura 1.3 es el diagrama de Feynman de la dispersión Raman Stokes.

1.3.2.1. Regla de selección

Los movimientos vibratorios de las moléculas poliatómicas se pueden caracterizar en términos del estiramiento de los enlaces atómicos y de la flexión del ángulo de los componentes moleculares. Ambos movimientos se pueden suponer armónicos. Esto conduce a derivar una función de onda vibracional total ψ que puede escribirse como un producto de funciones de ondas

$$\psi = \prod_{i=1}^k \psi_i(n_i), \quad (1.15)$$

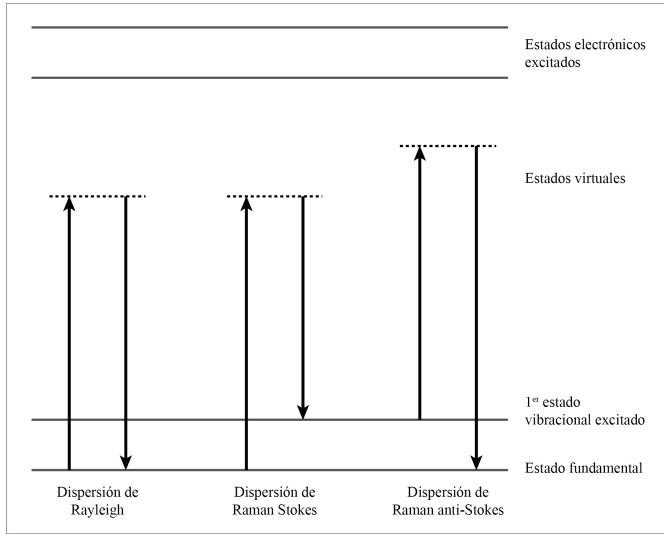


Figura 1.2: Diagrama de Jablonski de la dispersión Rayleigh y Raman.

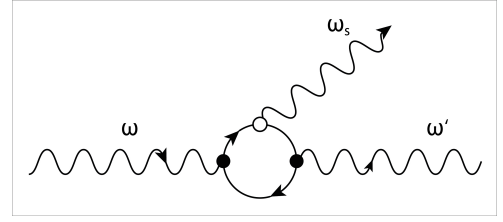


Figura 1.3: Diagrama de Feynman del efecto Raman Stokes. Este diagrama ayuda al cálculo de la probabilidad de dispersión de los fotones y fonones. Las frecuencias ω , ω' y ω_s corresponden, respectivamente, a las frecuencias angulares del fotón incidente, del fotón dispersado y del fonón emitido. El punto \circ representa la interacción electrón-fonón, y los puntos \bullet la interacción electrón-fotón.

siendo $\psi_i(n_i)$ la i -ésima vibración normal en el estado n_i .

A continuación se estudia el caso particular de las transiciones fundamentales, que es el caso de interés en el efecto Raman. Una transición fundamental es una transición desde un estado con todos sus modos normales de vibración en el estado fundamental a un estado con todas las vibraciones en el estado fundamental excepto una. Esa vibración particular j estará en el primer estado excitado. Matemáticamente se puede describir como

$$\prod_i \psi_i(0) \rightarrow \psi_j(1) \prod_{i \neq j} \psi_i(0) \quad (1.16)$$

o, equivalentemente, con la notación

$$\psi^{(0)} \rightarrow \psi^{j=1}. \quad (1.17)$$

Por su parte, la amplitud del momento dipolar inducido durante la transición (1.17) se define como

$$[\mathbf{p}_0]_{j=1 \leftarrow 0} = \int (\psi^{j=1})^* \hat{\alpha} \psi^0 d\tau \cdot \mathbf{E}_0, \quad (1.18)$$

donde $\hat{\alpha}$ es el operador polarizabilidad y τ es la coordenada espacial. Con intención de poder aplicar la teoría de las perturbaciones independiente del tiempo [12], se ha considerado solo la amplitud del momento dipolar de transición, es decir, la parte independiente del tiempo. Por analogía con (1.2), se puede tomar el primer factor de la parte derecha de (1.18) como el equivalente cuántico del tensor α . En consecuencia, utilizando la notación de Dirac, se tiene que la variación de la polarizabilidad en una transición fundamental viene dada por

$$[\alpha]_{j=1 \leftarrow 0} = \int (\psi^{j=1})^* \hat{\alpha} \psi^0 d\tau = \langle \psi^{j=1} | \hat{\alpha} | \psi^0 \rangle. \quad (1.19)$$

Utilizando la aproximación (1.4), la ecuación (1.19) se transforma en

$$[\alpha]_{j=1 \leftarrow 0} = \alpha_0 \cdot \langle \psi^j | \psi^0 \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \langle \psi^j | Q_k | \psi^0 \rangle. \quad (1.20)$$

A partir de esta última expresión cuántica se deducen importantes conclusiones. En primer lugar, por la ortogonalidad de las funciones de onda, el primer sumando del lado derecho de (1.20) admite solo dos valores posibles:

$$\begin{cases} \langle \psi^j | \psi^0 \rangle = 0 & \text{si } j \neq 0, \\ \langle \psi^j | \psi^0 \rangle = 1 & \text{si } j = 0. \end{cases} \quad (1.21)$$

Es por tanto inmediato deducir que este término corresponde a la dispersión de Rayleigh. En segundo lugar, se puede comprobar que el efecto Raman viene descrito por el segundo sumando de (1.20). En particular, a través de (1.20) se deduce que la condición para que ocurra el efecto Raman es que los dos factores del segundo sumando de la ecuación difieran de 0. Por tanto, en la dispersión Raman la polarizabilidad debe cambiar durante la vibración molecular (tal y como se había visto en la descripción clásica del efecto) y, además, $\langle \psi^j | Q_k | \psi^0 \rangle$ debe ser distinto de 0 para algún k , lo cual ocurre cuando la función de onda ψ^j y la coordenada normal Q_k están determinadas por el mismo número cuántico ($j = k$). En conclusión, para la dispersión de Raman Stokes, (1.20) queda como

$$[\alpha]_{j=1 \leftarrow 0} = \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \langle \psi^1 | Q_1 | \psi^0 \rangle. \quad (1.22)$$

La evaluación de (1.22) suele basarse en propiedades de simetría de las moléculas que permitan distinguir si $[\alpha]_{j=1 \leftarrow 0}$ es o no nula. De esta forma, a partir de la simetría molecular se puede determinar si una vibración origina una banda fundamental, es decir, si es activa Raman [27]. De ahí el papel fundamental que juega la estructura molecular en este tipo de análisis.

1.3.2.2. Grupos de frecuencias

A lo largo de esta sección se estudiará cómo el efecto Raman ayuda a describir las estructuras moleculares que forman los compuestos de estudio. Esto es de especial interés ya que se demuestra que la espectroscopía Raman constituye una técnica complementaria y de apoyo al LIBS descrito en la Sección 1.7, puesto que ayuda a determinar no solo los elementos que forman un determinado compuesto, si no también qué tipo de enlaces lo constituyen. Por ejemplo, permite distinguir diamante de grafito a pesar de que ambos materiales estén formados por átomos de carbono.

En primer lugar, se supone que los electrones moleculares están sometidos a un potencial armónico y, por tanto, se trabaja bajo la aproximación del oscilador armónico cuántico. Esta hipótesis es muy habitual ya que cualquier potencial se puede aproximar por un potencial armónico en un entorno del punto de equilibrio [9]. Por consiguiente, tras la resolución de la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico cuántico, se obtiene que los niveles de energía permitidos vienen dados por

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \cdot h\nu_v \quad \forall v \in \mathbb{N}, \quad (1.23)$$

donde v es el número cuántico vibracional, ν_v es la frecuencia de vibración de la molécula, y h es la constante de Planck.

Durante la transición de un nivel energético al siguiente, la diferencia en los números

cuánticos entre el primer y el último estado debe ser 0 o ± 1 por tratarse de un oscilador armónico [9]. Si la diferencia es igual a 0, se obtiene la dispersión de Rayleigh; si es igual a 1, la de Raman Stokes; y si es -1, la de Raman anti-Stokes. En consecuencia, la diferencia de energía ΔE asociada a una transición Raman es

$$\Delta E = \pm h \cdot \nu_v. \quad (1.24)$$

Esta diferencia energética expresada en desplazamiento Raman como en la ecuación (1.11), es la que se representa en el eje horizontal de los espectros Raman.

De nuevo por la hipótesis del oscilador armónico, se puede calcular la frecuencia de vibración como

$$\nu_v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}, \quad (1.25)$$

con κ la constante elástica del enlace y μ la masa reducida de la molécula, en concreto, $1/\mu = \sum_i 1/m_i$ donde m_i son las masas de los i átomos que forman el enlace molecular. De las ecuaciones (1.25) y (1.24) se observa que la posición de la banda Raman depende de los factores κ y μ . Una vez conocidos, la posición de la banda Raman se puede calcular. De forma análoga, si lo que se conoce es la posición de la banda Raman y la masa reducida de la molécula, se puede calcular la constante elástica del enlace. Debido a la estabilidad del valor de κ para un tipo de enlace o para un grupo funcional específico, se puede determinar un grupo de frecuencias asociadas a κ . Estas frecuencias características dan una indicación de la región sobre la que se espera encontrar un espectro Raman, pero no aseguran si la banda estará presente o no, lo cual depende de las reglas de selección descritas en la sección anterior debido a la dependencia de la forma final del espectro con la simetría molecular.

En la Tabla 1.1 se recogen algunos ejemplos de grupos de frecuencias asociados a las vibraciones de algunos enlaces moleculares de compuestos orgánicos. Por otro lado, en la Figura 1.4 se representan algunos ejemplos de espectros tomados para distintos minerales.

| Vibración | $\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$ | Intensidad Raman |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------|
| Estiramiento del C=O | 1870-1650 | f-d |
| Estiramiento antisimétrico del C-O-C | 1150-1060 | d |
| Estiramiento simétrico del C-O-C | 970-800 | f-m |
| Estiramiento del O-H | 3650-3000 | d |

Tabla 1.1: *Asignación de frecuencias expresadas en desplazamiento Raman para algunas vibraciones moleculares. En la tercera columna la letra f representa una intensidad fuerte, la letra d débil y la m media.*

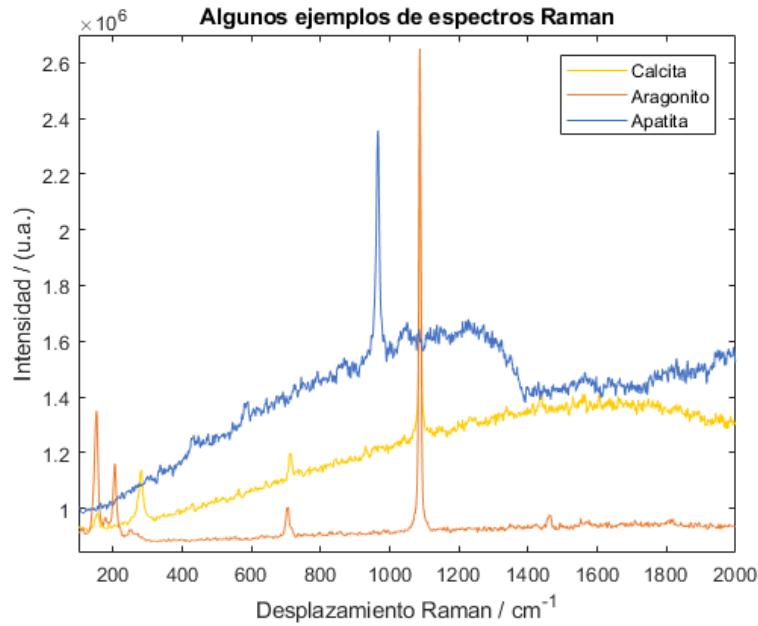


Figura 1.4: Ejemplo de algunos espectros obtenidos con tres minerales diferentes (calcita, aragonito y apatita). En la gráfica se muestra el resultado proporcionado por el instrumento de trabajo limitado al intervalo $[100, 2000]$ de desplazamiento Raman en cm^{-1} , sin corregir interferencias ni escalar la intensidad. El tratamiento de los espectros solución se detalla en las secciones siguientes.

1.3.3. Intensidad del espectro Raman

La intensidad I de la banda Raman puede expresarse como el producto de dos factores, de forma que

$$I = \xi \cdot \delta, \quad (1.26)$$

donde ξ engloba los parámetros relacionados con la muestra, y δ los parámetros asociados al instrumento. Estos últimos pueden expresarse como

$$\delta = B \cdot V \cdot F_{instr}, \quad (1.27)$$

donde B es la intensidad de la fuente de radiación, V es el volumen que se analiza, y F_{instr} es un conjunto de factores asociados a la eficiencia del instrumento.

De ahora en adelante, se despreja el factor instrumental. Con carácter general, la intensidad de la luz dispersada es igual a la variación que el flujo $d\Phi$ del campo electromagnético experimenta sobre un ángulo sólido Ω , es decir,

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}. \quad (1.28)$$

El ángulo sólido Ω describe un círculo de área A a una distancia r de la fuente de la radiación dispersada, de forma que

$$dA = r^2 \cdot d\Omega. \quad (1.29)$$

Para un área específica A , como es el tamaño de las lentes colectoras que forman parte del instrumento de detección, la intensidad medida será por tanto inversamente proporcional

al cuadrado de la distancia a la fuente. Por otro lado, la relación entre la intensidad de la luz dispersada por efecto Stokes $I_{t(Stokes)}$ y anti-Stokes $I_{t(anti-Stokes)}$ viene dada por [25]

$$\frac{I_{t(Stokes)}}{I_{t(anti-Stokes)}} = \frac{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_v)^4}{(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_v)^4} e^{hc\bar{\nu}_v/kT}, \quad (1.30)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura en Kelvin, c la velocidad de la luz, $\bar{\nu}_v = \nu_v/c$, y el resto de magnitudes mantienen la notación utilizada hasta ahora.

La expresión (1.30) es mayor que la unidad ya que $\frac{(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_v)^4}{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_v)^4} < e^{hc\bar{\nu}_v/kT}$ a temperatura ambiente. En concreto, para $T = 298\text{K}$, expresando h en $\text{J}\cdot\text{s}$, c en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ y k en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ se tiene que

$$0 < \frac{hc}{kT} \simeq 4.8 \cdot 10^{-5}. \quad (1.31)$$

Esto implica que $e^{hc/kT}$ es mayor que 1. En consecuencia, $e^{hc\bar{\nu}_v/kT} = e^{hc\nu_v/(\lambda\nu kT)}$ es una magnitud mucho mayor que $(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_v)^4/(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_v)^4$ ya que la longitud de onda del láser incidente será del orden de 10^{-9}m y los resultados experimentales muestran que la frecuencia de la luz dispersada es del mismo orden que la de la radiación incidente.

Por tanto, queda probado que la intensidad de la dispersión Stokes es más intensa que la de la dispersión anti-Stokes. Consecuentemente, el desarrollo experimental centra su análisis en la detección de la luz dispersada por efecto Stokes.

1.3.3.1. Escalar la intensidad Raman

La intensidad absoluta del espectro Raman depende de distintos factores experimentales difíciles de computar. Por ello, es habitual escalar los espectros para obtener intensidades relativas que permitan comparar los distintos resultados obtenidos. Existen varios modos de realizar el proceso de escalado. El más sencillo y por el que se ha optado en este informe, consiste en realizar una escala lineal asignando la unidad al valor máximo de la intensidad $I_{m\acute{a}x}$, y 0 al valor mínimo $I_{m\acute{i}n}$. De esta forma, a partir de la intensidad original del espectro I_o se obtiene la intensidad escalada I_e mediante la ecuación

$$I_e = \frac{I_o - I_{m\acute{i}n}}{I_{m\acute{a}x} - I_{m\acute{i}n}}. \quad (1.32)$$

1.3.4. Raman remoto resuelto en tiempo (TRR)

El principal objetivo de este informe es replicar las condiciones en las que opera SuperCam [26]. En concreto, el rover Perseverance utiliza la técnica Raman remoto resuelto en tiempo a través de un telescopio, un láser pulsado y un generador de retardos (ver Sección 2.1).

Para reproducir el Raman remoto, las muestras de análisis se han fijado a una distancia de 4 m del espectrómetro. A diferencia de la microscopía Raman en la que el tamaño del punto de enfoque del láser sobre la muestra (denominado spot) es del orden de μm , en el caso remoto el tamaño del spot es mucho mayor. Concretamente, en los experimentos llevados a cabo en el laboratorio, tiene un radio de 0.5 cm, lo cual implica que el campo de visión del espectrómetro a través del telescopio es de $\sim 5 \mu\text{rad}$. Por ello, esta técnica presenta varios inconvenientes. En primer lugar, se registrarán varias fases minerales

simultáneamente, dificultando la caracterización de las muestras. En segundo lugar, la intensidad de la señal obtenida será mucho menor que en la microscopía Raman donde se analizan muestras a una distancia de unos pocos milímetros, ya que de acuerdo con (1.29) la intensidad es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia a la que se encuentran las muestras. Entre las ventajas evidentes, está la capacidad de poder analizar minerales lejanos a SuperCam o inaccesibles a las otras técnicas de las que dispone el rover.

La combinación del método descrito con el Raman resuelto en tiempo proporciona a SuperCam una técnica de medida dependiente del tiempo con dos importantes características. La primera es que ayuda a evitar la fluorescencia que es la principal interferencia que afecta a la detección de la señal de interés. Esto se consigue gracias a la diferencia de vida media entre la señal Raman y la luminiscencia. La señal Raman solo se produce de forma efectiva durante el pulso de excitación del láser, y tiene una vida media de $\sim 10^{-15}$ s. El efecto es relativamente rápido ya que se corresponde con un proceso de absorción-emisión que pasa por un estado virtual inestable. Sin embargo, la luminiscencia y otro tipo de señales que son provocadas por la excitación láser continúan decayendo después del final del pulso, lo que les lleva a tener una vida media de más de 10^{-9} s. Lo que hace que la emisión del Raman sea un efecto más rápido que la luminiscencia es que esta última pasa a través de una serie de estados estables, además de que los procesos de emisión de radiación también necesitan de mayor tiempo. La sincronización entre el detector de la señal y el láser permite seleccionar cuándo se abre el detector (este valor se denomina retardo del gate y está descrito detalladamente en la Sección 2.1.4.1) y cuánto tiempo permanece abierto (este parámetro se denomina ancho del gate y se define en la Sección 2.1.4.1), de forma que es posible seleccionar un marco de tiempo lo suficientemente pequeño después del disparo láser para capturar solo la señal emitida por dispersión Raman (o al menos que la fluorescencia detectada sea lo menos intensa posible).

La segunda de las características relevantes de la espectroscopía Raman resuelta en tiempo es que permite seleccionar los fenómenos que se quieren observar. En concreto, para detectar solo la señal Raman se debe buscar el retardo óptimo que permita al detector observar la señal, y se debe fijar un ancho del gate suficientemente pequeño (del orden de los nanosegundos) para evitar la intrusión de señales parásitas. Si se quiere observar el Raman junto con la luminiscencia, bastará aumentar el ancho del gate varios órdenes de magnitud (por lo menos a los microsegundos). Otra posibilidad consiste en detectar solo la luminiscencia, lo cual se detalla en la Sección 1.6.1. Este último caso se conseguiría manteniendo el ancho del gate en los microsegundos pero aumentando el tiempo de retardo. En la Figura 1.5 se representa un diagrama que ayuda a visualizar cada una de las configuraciones posibles.

Conviene tener en cuenta que los pulsos del láser no afectarán a la detección de la señal ni siquiera cuando el ancho del gate es de varios milisegundos. Esto se debe a que incluso operando con el máximo de frecuencia láser (para el instrumento de trabajo es de 30 Hz), los pulsos se producen cada 0.03 s. Es decir, el intervalo temporal entre dos pulsos láser consecutivos es varios órdenes de magnitud mayor que el ancho máximo del gate utilizado para detectar la luminiscencia.

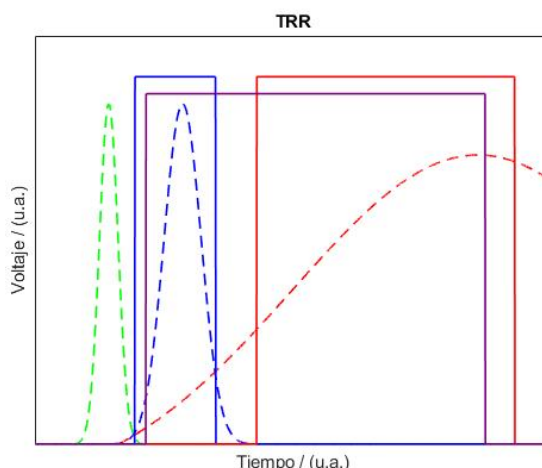


Figura 1.5: Diagrama de las distintas configuraciones en las que puede operar un espectrómetro Raman resuelto en tiempo. Las líneas discontinuas verde, azul y roja marcan de forma simbólica la señal asociada al láser, al efecto Raman y a la luminiscencia, respectivamente. Los pulsos de voltaje representan ejemplos de cada una de las posibles configuraciones del ancho del gate. El pulso azul detecta solo el efecto Raman, el rojo solo la luminiscencia, y el morado los dos fenómenos.

1.4. Interferencias en la detección de la señal Raman

Existen numerosas interferencias que generan ruido sobre la señal que se quiere medir o alteran las muestras dificultando la detección del efecto Raman. Entre ellas destacan la absorción, la fluorescencia, la radiación de fondo, los efectos térmicos, la fotólisis, la ablación láser, la luz ambiental y los rayos cósmicos. Un breve análisis de cada una permite concluir que el láser de luz verde, con una longitud de onda entre 520 y 571 nm, es el más adecuado para los objetivos que se plantean en este documento.

1.4.1. Absorción

Cuando la longitud de onda del láser se corresponde con una banda de absorción de una molécula, la luz del láser se absorbe y las moléculas pasan a un estado energético excitado. Esta energía absorbida se libera en forma de calor por transiciones sin emisión de radiación.

La absorción interfiere claramente en la detección del efecto Raman puesto que la intensidad de la radiación dispersada es proporcional al número de fotones incidentes que alcanzan la molécula. Además de la absorción del haz del láser, puede absorberse la luz dispersada por efecto Raman. En este caso, es recomendable usar un láser con una longitud de onda diferente o analizar la radiación emitida por dispersión anti-Stokes.

1.4.2. Fluorescencia y radiación de fondo

En la espectroscopía Raman la principal interferencia es la fluorescencia. Las interferencias provocadas por este fenómeno pueden minimizarse utilizando un láser con una longitud de onda diferente para excitar a la molécula. En concreto, si se utiliza un láser con una mayor longitud de onda, la energía de los fotones incidentes no será lo suficientemente alta para generar la transición de los electrones a un estado excitado. No obstante, puesto

que la intensidad Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia del láser [25], la intensidad de la señal Raman también decae al utilizar como radiación estimulante láseres con longitudes de onda cercanas al infrarrojo.

Otro método para reducir la fluorescencia es utilizar un espectrómetro Raman resuelto en tiempo cuyo funcionamiento se ha detallado en la Sección 1.3.4.

El background o radiación de fondo es un término general cuya definición varía según la bibliografía que se consulte. En este informe, el background hace referencia a cualquier fotón detectado que surja del láser o la muestra pero que no sean fotones Raman. Esto incluye a la luminiscencia (tanto fosforescencia como fluorescencia, definidas en la Sección 1.6), a la luz dispersada del láser (incluyendo la dispersión Rayleigh, reflexiones del láser en el interior del espectrómetro o reflexiones provocadas por la presencia de polvo en el exterior), a la radiación infrarroja que emite una muestra caliente, etc. Evidentemente, este tipo de radiación también dificulta la detección del efecto Raman.

1.4.3. Efectos térmicos, fotólisis y ablación láser

En la Sección 1.3.1 se comprobó que la intensidad de la señal Raman es proporcional a la intensidad del haz de luz incidente. En consecuencia, parece conveniente medir fijando la intensidad del láser lo más alta posible. Sin embargo, si la energía incidente es muy elevada, pueden aparecer efectos destructivos que alteran el estado inicial de las muestras con la consecuente modificación de los espectros Raman obtenidos. En primer lugar, la muestra se puede calentar. Esto ocurre por la absorción de radiación por la muestra seguida de una escasa transmisión de calor a su entorno. Este efecto es especialmente crítico cuando se utilizan láseres infrarrojos. En segundo lugar, si se usa un láser con una longitud de onda pequeña, la energía incidente puede corresponderse con la energía de los enlaces moleculares provocando su ruptura (fotólisis).

La ablación láser es un fenómeno donde parte del material es retirado de la muestra. Este efecto se observa fundamentalmente con el uso de láseres pulsados (Sección 2.1.1.1) y se debe a la confluencia de varios procesos. Por un lado, se da una fotólisis provocada por una dilatación y contracción térmica generadas entre un pulso del láser y el siguiente. Por otro lado, existe una interacción mecánica entre el láser y la muestra. Cuando la energía mecánica depositada en el sistema es mayor que energía del enlace molecular y que la energía disipada, se produce la ablación láser con la consecuente perforación de la muestra [25].

1.4.4. Fuentes externas

Las fuentes externas son las fuentes de ruido que no tiene su origen ni en la muestra ni en el instrumento. Entre ellas destacan la luz ambiental y los rayos cósmicos. La luz ambiental es la radiación presente en la habitación donde se lleva a cabo la toma de espectros. En función de la técnica de medición que se utilice, debe evitarse puesto que la dispersión Raman es un efecto débil que se oculta fácilmente por la presencia de luz. Por ello es habitual tomar los espectros bajo condiciones controladas de luz, en laboratorios a oscuras. El efecto de los rayos cósmicos es más localizado, ya que se observan como picos de elevada intensidad que ocupan solo un elemento del detector.

1.4.5. Otras

Existen muchas otras fuentes de interferencia [20] como fluctuaciones en la potencia del láser (*flicker noise*), variaciones en la conversión de los electrones del detector en intensidad (*readout noise*), generaciones espontáneas de electrones en el interior del detector (*dark noise*), alteraciones del instrumento, ruido de disparo (*shot noise*), etc. Todas ellas generan ruido de forma aleatoria sobre la señal.

1.4.6. Corrección de la línea de base

Otra manera de evitar tanto la fluorescencia como el resto de señales parásitas es utilizar herramientas matemáticas para corregir la línea de base de los espectros obtenidos. Existen distintas formas de llevar a cabo esta corrección. La que se describe aquí es una de las más sencillas y consiste en realizar un proceso iterativo. En primer lugar se ajusta el espectro Raman total (incluyendo los picos de intensidad máxima) a un polinomio de segundo grado. Después, se define una línea de base formada por los puntos del espectro cuya intensidad está por debajo de los valores de la interpolación polinómica, y por los puntos del polinomio cuyo valor es mayor que su intensidad asociada. En la siguiente iteración se calcula un nuevo polinomio que se ajuste a la línea de base obtenida. Este procedimiento se itera hasta que no se consiga una mejora significativa en la descripción de la línea de base, es decir, hasta que la diferencia entre dos ajustes consecutivos esté por debajo de un valor límite.

1.5. Relación señal ruido del espectro Raman

La capacidad para extraer información analítica de cualquier técnica espectroscópica está habitualmente limitada por la relación señal-ruido (SNR) de las condiciones instrumentales. En el caso particular de la espectroscopía Raman, la señal emitida es en general débil respecto a la intensidad de la fluorescencia que emiten las muestras. Este problema ha llevado al límite las capacidades de la tecnología existente para reducir el ruido y mejorar la SNR.

La definición rigurosa de la SNR corresponde al inverso de la desviación típica relativa del valor medido. Por tanto, la SNR del máximo de la intensidad de un espectro Raman es la altura media del pico \bar{S}_p , generalmente medida por encima de la línea de base, dividida por la desviación típica de la altura del pico σ_p ,

$$SNR = \frac{\bar{S}_p}{\sigma_p}. \quad (1.33)$$

Como ocurre en la determinación de cualquier desviación típica, la precisión de la SNR mejora cuanto mayor sea el número de medidas tomadas del máximo de la intensidad. Esta definición solo es consistente en experimentos donde se adquieran varias repeticiones del espectro para un mismo objetivo de la muestra. Sin embargo, si la densidad de puntos del eje horizontal del espectro es suficientemente grande, se puede determinar σ_p a partir de un solo espectro, usando un número suficiente de puntos en un entorno del máximo de la intensidad del espectro. Otra opción posible consiste en sustraer dos espectros sucesivos tomados en la mismas condiciones para eliminar las contribuciones Raman y la radiación

de fondo, y quedarse solo con la señal del ruido. A partir del espectro sustraído, σ_p se reemplaza por la desviación típica de la señal en la zona donde se alcanza el máximo dividida entre $\sqrt{2}$. El motivo por el que se divide entre esta cantidad es que la resta entre los dos espectros no elimina el ruido, ya que por definición es aleatorio y, en consecuencia, no se puede reproducir. Restar dos espectros es útil para observar mejor la señal Raman, pero aumenta el ruido en un factor de $\sqrt{2}$ ya que la varianza de la señal y del ruido son aditivas [20].

La definición de SNR que se utilizará en adelante será

$$SNR = \frac{S}{\sigma}, \quad (1.34)$$

donde S es el valor máximo de la intensidad y σ es la desviación típica del ruido. A pesar de no ser fiel a la definición original de la SNR, para los propósitos de este informe, la ecuación (1.34) conduce a los mismos resultados en el análisis de los límites de detección de un espectro. El uso de esta definición alternativa se ha normalizado por la frecuencia de su uso. Además, permite calcular la SNR a partir de un solo espectro.

Indicar también que en este documento se utilizará la anchura a media altura (Full Width at Half Maximum o FWHM) para fijar la precisión con que se puede caracterizar el máximo de intensidad de un espectro, es decir, para fijar la resolución espectral.

1.6. Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz por parte de algunas sustancias debido a la presencia de estados electrónicos excitados. Este fenómeno se divide en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia. La descripción gráfica del proceso se muestra en la Figura 1.6.

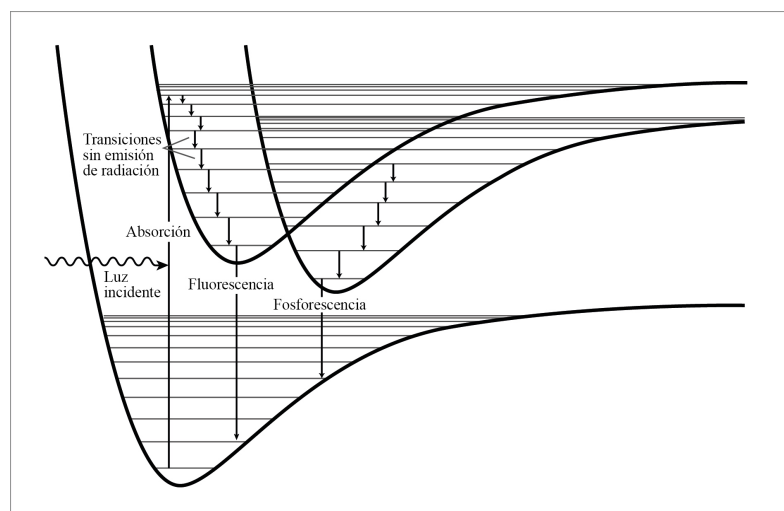


Figura 1.6: Diagrama del proceso de luminiscencia.

Las moléculas se excitan por un haz de luz incidente y pasan a un estado de mayor energía. A través de transiciones sin emisión de radiación, la molécula decae a estados de menor

energía, y desde estos niveles puede decaer al estado fundamental emitiendo radiación menos energética que la del haz incidente.

Desde el punto de vista de la química cuántica, la fluorescencia corresponde a la emisión de un fotón provocada por la transición permitida desde un estado singlete excitado al estado singlete fundamental [14]. El tiempo de vida medio de la fluorescencia está en torno a los 10 ns. Por su parte, la fosforescencia es la emisión de un fotón provocada por la transición desde un estado triplete excitado al estado singlete fundamental, ambos con el mismo número de espín [14]. La escala de tiempo de esta última transición es del orden de los segundos o milisegundos. En la Figura 1.7 se muestran los estados por los que pasa cada proceso.

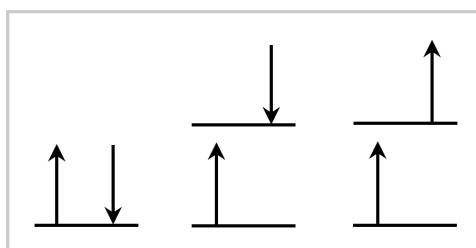


Figura 1.7: Utilizando la notación de la química cuántica, se dice que un átomo o molécula se encuentra en un estado de espín electrónico singlete si todos los espines de todos sus electrones se encuentran apareados. Es decir, si la suma total de espines electrónicos es cero. En la representación de la figura se utiliza la base no acoplada $|s_i, m_i\rangle$, con $i \in \mathbb{N}$, para representar el espín de cada partícula [9], de forma que si $m_i = 1/2$ la partícula i se representa con una flecha hacia arriba, y si $m_i = -1/2$ se representa con una flecha hacia abajo. En el esquema se muestra un sistema de dos partículas. El primer diagrama representa el estado singlete fundamental, el segundo se corresponde con un estado singlete excitado, y el último con un estado triplete excitado.

Los minerales pueden emitir luminiscencia debido a la sustitución de un anión de su estructura cristalina por un anión de una tierra rara. Las tierras raras representan un grupo de 17 elementos químicos (itrio, escandio y 15 elementos del grupo de los lantánidos) que pueden actuar como centros luminiscentes [23] si se instalan en la estructura cristalina de los minerales y, por tanto, pueden ser detectadas mediante técnicas espectroscópicas. A pesar de que los espectros de la luminiscencia de las tierras raras suelen observarse como líneas finas, en los minerales naturales el espectro de la luminiscencia puede llegar a ser muy complejo y presentar varias bandas superpuestas. Esto se debe a varios factores. Por ejemplo, la red cristalina del mineral puede separar los niveles energéticos de los iones de las tierras raras y generar así más líneas de emisión de luminiscencia. Además, la intensidad de la señal emitida depende tanto de la cristalinidad del material como del entorno del centro luminiscente.

1.6.1. Luminiscencia resuelta en tiempo (TRL)

La espectroscopía de luminiscencia resuelta en tiempo o TRL (Time Resolved Luminescence) es una técnica en la que las moléculas o defectos cristalinos son excitados electrónicamente por un láser pulsado monocromático. La emisión óptica resultante puede analizarse tanto en el dominio de la longitud de onda como en el del tiempo. Esta espectroscopía permite observar los centros luminiscentes asociados a moléculas orgánicas, tierras raras

y oligoelementos presentes en los minerales. Algunos de los centros luminiscentes más comunes son las tierras raras presentes en la apatita, el Fe^{3+} en los feldespatos, o el Mn^{2+} en los carbonatos. La luminiscencia también puede inducirse por daños provocados en la muestra debido a la radiación incidente o a colisiones.

Tal y como se detalla en la Sección 2.1.4.1, cuando un láser pulsado se sincroniza con el detector de la señal, parte de la radiación emitida por la muestra de análisis se puede resolver temporalmente. De esta manera, se puede observar cómo decae la luminiscencia y se puede calcular su tiempo de vida medio a partir de la expresión

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.35)$$

donde N_e es el número de iones luminiscentes en el estado excitado, t es el tiempo, y τ es la vida media de la luminiscencia [26]. La caracterización de la vida media puede utilizarse para identificar algunos compuestos.

Esta técnica es complementaria al Raman, ya que existen minerales con una señal Raman muy débil que presentan una señal luminiscente muy intensa. Además, en ocasiones es la técnica de entre las que dispone SuperCam más sensible a las tierras raras presentes en los minerales, convirtiéndola también en una técnica complementaria al LIBS.

1.7. LIBS

La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es un método de espectroscopía de emisión atómica (AES o Atomic Emission Spectroscopy) que utiliza un láser de alta potencia como fuente de atomización y excitación [10]. Esta técnica constituye una de las principales herramientas de SuperCam para el análisis de la composición elemental de las muestras, junto con la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía Raman. Sin embargo, queda fuera de los objetivos de este informe que se centra en los resultados proporcionados por el TRR y por la TRL en remoto. Aún así, se llevará a cabo una comparación entre los datos de la espectroscopía Raman y los obtenidos mediante la técnica LIBS a partir de una base de datos proporcionada por el grupo de investigación del Área de Cristalografía y Mineralogía de la UVa. Además, se utilizará el método LIBS para la calibración del instrumento como se detalla en la Sección 3.1. Por tanto, se ha considerado necesario explicar las principales bases del funcionamiento de esta técnica.

Una medida LIBS se basa en la formación de un plasma láser sobre la muestra de análisis para después recoger y analizar espectralmente la luz emitida por el plasma. Al igual que en el Raman, los resultados tanto cuantitativos como cualitativos se derivan tras analizar la posición e intensidad de las líneas espectrales (las posiciones características de las líneas de emisión es lo que ayuda a identificar los elementos que forman las muestras). Además de la identificación elemental de un material, la técnica LIBS puede determinar las concentraciones relativas y masas absolutas de los elementos del objeto analizado. El procedimiento general que sigue esta técnica se describe cualitativamente a continuación [18]:

- Mediante un sistema de lentes, se enfoca un haz láser de alta potencia sobre un punto de la superficie del material a analizar.

- El láser aumenta rápidamente la temperatura de la zona enfocada hasta alcanzar el punto de evaporación (se producen temperaturas de entre 10000 y 20000 K). Si la potencia del láser consigue sobrepasar un umbral de temperatura crítico, que depende de la naturaleza de cada material, se inicia en la superficie un proceso de ionización dando lugar a una serie de especies atómicas (iones, fotoelectrones, moléculas neutras, etc.) que se separan de la superficie del material conformando una estructura conocida como plasma o pluma. El plasma se caracteriza por una elevada temperatura y una alta densidad electrónica, lo que genera una banda ancha de emisión en la región ultravioleta-visible correspondiente a las diferentes especies de elementos presentes en él.
- Tras la generación del plasma, se analiza la señal emitida mediante un espectrómetro. En los primeros instantes la emisión es continua y conjunta, de forma que no se diferencian las emisiones correspondientes a cada especie, pero, tras la relajación del plasma, los picos de emisión producidos por cada especie comienzan a ser visibles. Como resultado, se obtiene un análisis cualitativo que nos informa de la presencia de los diferentes elementos químicos presentes en la superficie del material. Si lo que se busca es la concentración de los elementos, puede llevarse a cabo un análisis cuantitativo basado en relacionar la intensidad de la emisión de cada especie con su densidad en el plasma.

En la Figura 1.8 se muestra un diagrama del ciclo que sigue la técnica LIBS para obtener un espectro. Es importante observar que el primer paso de la espectroscopía LIBS consiste en la atomización de la muestra, por lo que esta técnica no distingue entre los compuestos moleculares que forman los minerales analizados. De ahí su alto grado de complementariedad con la espectroscopía Raman que, como se ha detallado en las secciones anteriores, es capaz de identificar varios tipos de enlaces moleculares así como determinados grupos funcionales.

El plasma se genera por el proceso de ionización debido a la disociación del material (*break down*) provocada por la excitación óptica. Esta ionización puede explicarse de forma cualitativa en dos pasos. El primero, implica tener o generar unos pocos electrones libres a través de la acción del láser sobre la muestra. Estos electrones servirán como receptores iniciales de energía en las colisiones de tres cuerpos que se produzcan entre ellos, los fotones y las partículas neutras. El segundo paso, se corresponde con la ionización en cascada que se produce en la región focal. Clásicamente, los electrones libres son acelerados por el campo eléctrico asociado al pulso láser en el período entre colisiones. Conforme la energía de los electrones aumenta, las colisiones entre las partículas producen ionizaciones, otros electrones y una mayor absorción de energía por el efecto bremsstrahlung inverso. Todo esto genera un aumento en la población de electrones e iones en la región focal, que provoca una ionización en cascada.

Siguiendo a la disociación, el plasma se expande en todas las direcciones y se escucha un sonido característico provocado por la propagación de una onda sonora. La tasa de expansión es mayor hacia las lentes focales, ya que la energía láser entró en el plasma en esa dirección. Se da por tanto una expansión anisótropa que hace que la pluma de plasma tenga una forma inicial de pera. No obstante, el plasma pasa por varias fases desde que se origina (momento en el que alcanza una tasa de expansión del orden de 10^5 m/s) hasta que decae. El plasma emite las líneas espectrales más adecuadas para ser estudiadas durante

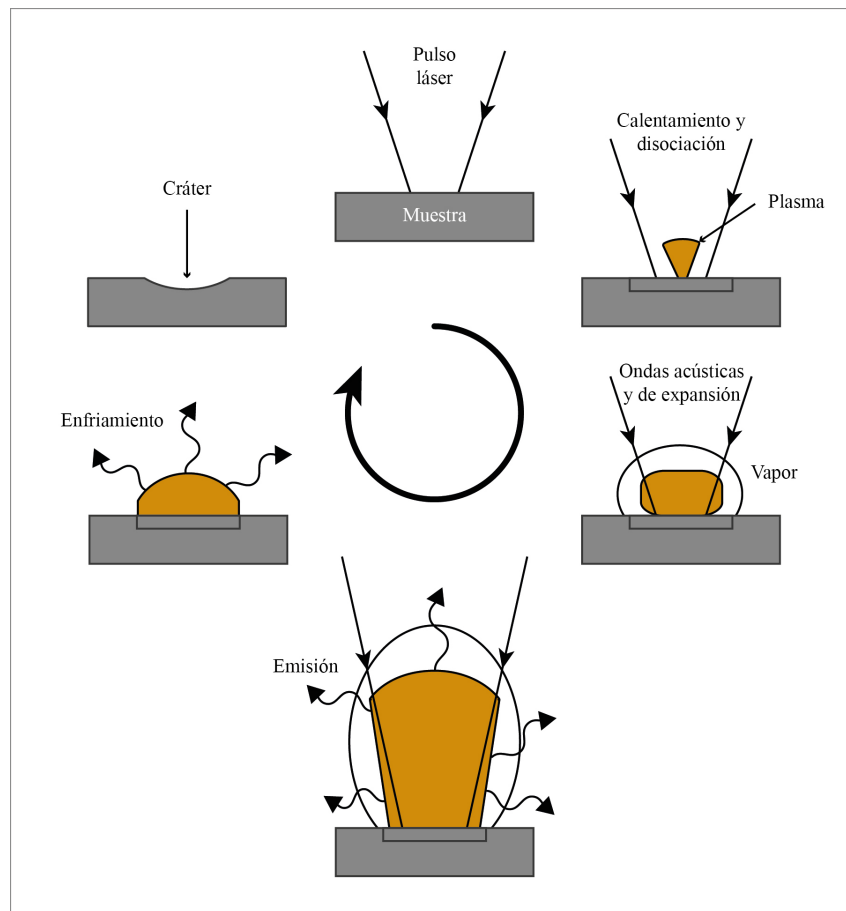


Figura 1.8: Esquema del proceso de obtención de una medida LIBS.

la fase de expansión, mientras se enfría y decae debido a que sus componentes pierden su energía de varias formas (recombinación electrónica, radiación, conducción,...).

El desarrollo y uso de la técnica LIBS van unidos a la invención del láser pulsado (ver Sección 2.1.1.1). A través de los pulsos de este tipo de láseres, es posible focalizar una gran densidad de potencia sobre la muestra, de modo que se inicia la ruptura atómica y se genera el plasma láser de estudio. Cada disparo del láser induce una única medida LIBS pero, al igual que en la espectroscopía Raman, es habitual sumar los resultados obtenidos por la acción de varios pulsos para obtener una mejor calidad del espectro.

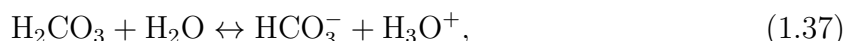
1.8. Minerales relevantes de estudio

La presencia de carbonatos y arcillas en Marte convierte a estos minerales en las muestras más relevantes de estudio para poder comparar y entender los espectros que envíe el rover Perseverance. Por lo tanto, serán el foco de estudio del emulador de SuperCam a lo largo de este informe. Los carbonatos son minerales que dan testimonio de la existencia de entornos acuosos. Del estudio de carbonatos se puede inferir mucho sobre el pasado geológico de Marte [4], mientras que las arcillas no solo van ligadas a la presencia de agua, sino que además su estructura puede servir como medio para la conservación de biomarcadores [13].

Los carbonatos son compuestos que tienen como característica común la presencia del complejo aniónico $(\text{CO}_3)^{2-}$. En la naturaleza se forman a partir del ácido carbónico H_2CO_3 en solución acuosa. El proceso concreto parte de la disolución de dióxido de carbono CO_2 en agua según la reacción



Esta reacción es muy lenta y por ello parte del CO_2 disuelto en agua no forma ácido carbónico, que se encuentra en equilibrio con el anión bicarbonato HCO_3^- y el anión carbonato $(\text{CO}_3)^{2-}$ según las reacciones



Una vez obtenido el ión $(\text{CO}_3)^{2-}$ se pueden formar distintos tipos de carbonatos. La mayoría de ellos son poco solubles en agua y, por ello, forman parte de muchos minerales y rocas entre los que destaca el carbonato cálcico CaCO_3 . Debido a la acción de procesos sedimentarios y metamórficos, el catión calcio Ca^{2+} del CaCO_3 puede sustituirse por otros iones como Mn^{2+} , Fe^{2+} o Mg^{2+} , formando series isomorfas que se extienden desde la siderita (FeCO_3) hasta la magnesita (MgCO_3) pasando por la ankerita ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) y la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) tal y como se muestra en la Figura 1.9.

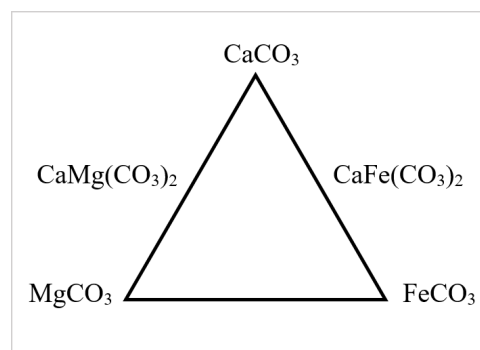


Figura 1.9: Diagrama de la serie isomorfa entre el CaCO_3 , la FeCO_3 y la MgCO_3 . Los vértices del triángulo corresponden a los minerales cuyos cationes son del mismo elemento.

A continuación se hace una breve descripción de los minerales mencionados:

- **Carbonato cálcico (CaCO_3).** Es el carbonato más abundante en la naturaleza. Se halla tanto en formas minerales como constituyendo rocas sedimentarias o metamórficas. Además, es a menudo el cemento natural de algunas areniscas. Las formas del carbonato de calcio que se han considerado más apropiadas para su análisis son:

 - **Calcita.** La calcita tiene una amplia distribución por todo el planeta convirtiéndola en el mineral formado por CaCO_3 más común. Este mineral cristaliza en el sistema romboédrico formando cristales trigonales y presenta numerosas variedades, entre las que destaca el **espato de Islandia**. Esta variedad, presente en cavidades basálticas de Islandia, está formada por fragmentos transparentes de calcita y muestra con mucha claridad el fenómeno de la birrefringencia o refracción doble.
 - **Aragonito.** Junto con la calcita y la vaterita, es una de las formas cristalinas del carbonato de calcio. A diferencia de la calcita, cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Figura 1.10 se muestra gráficamente las diferentes estructuras cristalinas de la calcita y el aragonito.

- **Mármol.** Es una roca metamórfica compacta formada a partir de rocas calizas que, sometidas a elevada presión y temperatura, alcanzan un alto grado de cristalización. El componente básico del mármol es el carbonato cálcico, cuyo contenido supera el 90 %. Los demás componentes son los que le dan distintos colores y definen sus características físicas.

A pesar de no formar parte de los carbonatos, conviene detallar aquí algunas propiedades de la **arenisca**. Es una roca sedimentaria, de color variable, compuesta por clastos de entre 0.063 y 2 mm entre los que tiene espacios intersticiales. En rocas de origen reciente estos espacios están vacíos, mientras que en rocas antiguas se encuentran habitualmente rellenos de una matriz de cemento de carbonato de calcio. Es por ello, que se ha considerado relevante para ser estudiada.

- **Magnesita (MgCO_3).** Es un mineral cuya composición química fundamental es carbonato de magnesio aunque es habitual que contenga impurezas de otros elementos que le dan distintas coloraciones. Cuando se trata con ejemplares perfectamente cristalizados, la magnesita se presenta incolora y transparente si es pura, y amarilla pardusca, amarillenta o translúcida si contiene impurezas de otros elementos como hierro, manganeso o calcio. Expuestos a luz ultravioleta (UV) presentan una intensa fluorescencia verde-blanca o azul-blanca.
- **Siderita (FeCO_3).** Se trata de un mineral pesado, con una composición de carbonato de hierro y un ordenamiento interno hexagonal.
- **Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).** Es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio, originado por la sustitución iónica del calcio por magnesio en la calcita.
- **Ankerita ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$).** La composición química ideal de este mineral es carbonato de calcio y magnesio, sin embargo, se trata de un ideal puro que ni se ha encontrado en la naturaleza ni se ha podido sintetizar hasta el momento. La composición real de la ankerita contiene también trazas de magnesio y manganeso.

Además de los carbonatos, se ha decidido probar el emulador de SuperCam con representantes de otros grupos minerales. En concreto, se ha optado por representantes del grupo de los fosfatos (apatita) y del grupo de los sulfatos (yeso y anhidrita).

- **Apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$).** Es el mineral más abundante de la categoría de los ortofosfatos (compuestos que tienen en común el anión $(\text{PO}_4)^{3-}$). Su composición química aproximada es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ y dependiendo del anión que predomine en la segunda parte de la fórmula se distinguen tres especies: fluorapatita, clorapatita e hidroxiapatita. Frecuentemente se encuentran en forma de cristales hexagonales y su color varía en función de las impurezas que contenga.
- **Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).** Es un mineral muy común en la naturaleza compuesto de sulfato de calcio (CaSO_4) hidratado. Puede formar rocas sedimentarias y contiene 79.07 % de sulfato de calcio anhidro y 20.93 % de agua. Es incoloro o blanco en estado puro, sin embargo, generalmente presenta distintas coloraciones debido a impurezas como la arcilla, el óxido de hierro, la sílice o la caliza. Entre los yacimientos de este mineral destaca el de Sorbas (Almería, España) generado en un período de desecación del mar Mediterráneo. El yeso es sulfato cálcico dihidratado, pero en la

naturaleza pueden encontrarse también sulfato cálcico anhidro (anhidrita) y sulfato cálcico hemihidratado (**bassanita**). Este último es un mineral muy inestable por lo que es raro encontrarlo en forma natural.

- **Anhidrita (CaSO_4)**. La anhidrita es un mineral compuesto de sulfato de calcio anhidro (CaSO_4). Está formada por un 41.2% de CaO y un 58.8% de SO_3 . Es habitual encontrarla en depósitos de sal, pero es raro que esté bien cristalizada. Cuando se expone a la acción del agua, la anhidrita la absorbe y se transforma en yeso.

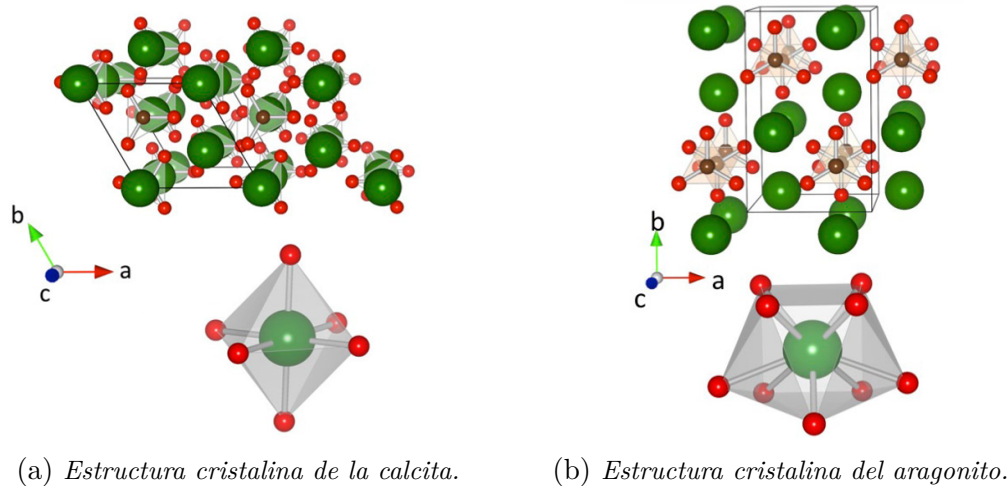


Figura 1.10: La calcita y el aragonito presentan la misma composición química (CaCO_3) pero difieren en su cristalización y en sus propiedades. En la imagen se muestra un esquema gráfico de las distintas formas en que cristaliza cada mineral. Los átomos de calcio se representan en verde, los átomos de oxígeno en rojo, y los átomos de carbono en un rojo más oscuro. Las figuras de la parte inferior solo señalan la posición de los átomos de oxígeno respecto a los de calcio.

2. Instrumentación

2.1. Espectrómetro Raman del emulador UVa

El esquema básico de un espectrómetro Raman se muestra en la Figura 2.1. Tal y como se ha detallado en el capítulo anterior, el efecto Raman se genera iluminando la muestra de análisis con luz monocromática procedente de un láser. Los desplazamientos de frecuencia generados por el efecto Raman son más débiles en órdenes de magnitud que la energía del láser. Por lo tanto, una de las tareas principales durante el diseño de un espectrómetro Raman es la supresión de la radiación láser y de la dispersión Rayleigh de la señal mediante un proceso de filtrado. La luz transmitida por el filtro se separa en las distintas longitudes de onda que la componen empleando un monocromador. A la salida de este, existe un detector que mide y registra la intensidad de cada longitud de onda del espectro recibido. A partir de este espectro se extrae la información que se necesita mediante la unidad de procesamiento (UP), lo cual permite obtener una representación de la intensidad de la señal en función del desplazamiento Raman.

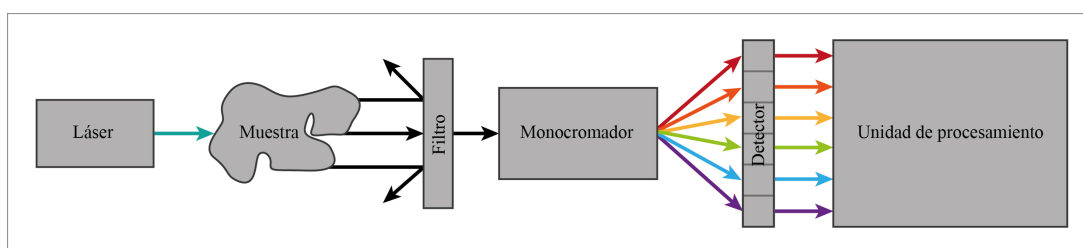


Figura 2.1: *Esquema general de un espectrómetro.*

Remarcar que la Figura 2.1 es un diagrama orientativo de un espectrómetro Raman, y que el sentido de las flechas no marca la dirección de la luz en el instrumento. En concreto, el espectrómetro utilizado opera de manera que la intensidad medida corresponde a la radiación dispersada en la dirección de propagación del láser. La descripción de esta forma concreta de operar se detalla en la Sección 2.1.5. Asimismo, es importante tener en cuenta que en este informe se analizan muestras a gran distancia, a diferencia del modo de operación de la mayoría de los espectrómetros Raman comerciales. Estos operan a distancias cortas, combinando el instrumento con un microscopio óptico para analizar regiones muy pequeñas de una muestra. En este desarrollo experimental se sustituye el microscopio por un telescopio.

A continuación se describen algunos de los elementos principales que constituyen el espectrómetro Raman que se ha utilizado durante el trabajo de laboratorio.

2.1.1. Láser

Un láser (Light Amplification through Stimulated Emission of Radiation) es una fuente intensa de luz monocromática con un conjunto de características óptimas para utilizar en la espectroscopía Raman. En particular, es intenso, es monocromático, está polarizado y es una fuente de luz coherente, es decir, la relación de fase de las ondas que lo componen es constante. Un láser consta de tres componentes principales: medio activo (es un material con niveles de energía que pueden poblarse de forma selectiva), fuente de bombeo y resonador.

El funcionamiento de un láser se basa en la amplificación de la señal de luz a través del fenómeno de la emisión estimulada [7]. Esta ocurre cuando los átomos excitados del medio activo del láser se encuentran envueltos por una radiación de la misma frecuencia que la que son capaces de emitir, lo cual provoca que todos los átomos excitados del láser emitan radiación electromagnética en la misma dirección y en fase con la onda de excitación, además de con su misma frecuencia y polarización. Con lo cual, la onda aumenta su grado de coherencia y su intensidad, ya que no existe ningún tipo de interferencia entre los fotones emitidos. De esta forma, se alcanzan potencias de hasta 10^{12} W y longitudes de coherencia del orden de 10^7 m.

Para conseguir este efecto, es necesario tener muchos átomos en el estado excitado, es decir, generar un régimen de inversión de poblaciones. Esto se produce suministrando luz o energía eléctrica al sistema mediante la fuente de bombeo, de forma que los electrones de la descarga excitan a los átomos del medio activo que pasan a un estado de mayor energía. Una vez en estos estados, ceden parte de su energía al medio y decaen rápidamente a un estado metaestable donde permanecen bastante tiempo por ser muy lenta su emisión espontánea (típicamente, el tiempo de permanencia en el estado metaestable es 1000 veces mayor que en el estado excitado). Se consigue así una fuerte inversión de población que decae rápidamente por la emisión estimulada. En la Figura 2.2 se muestra un esquema gráfico del proceso descrito.

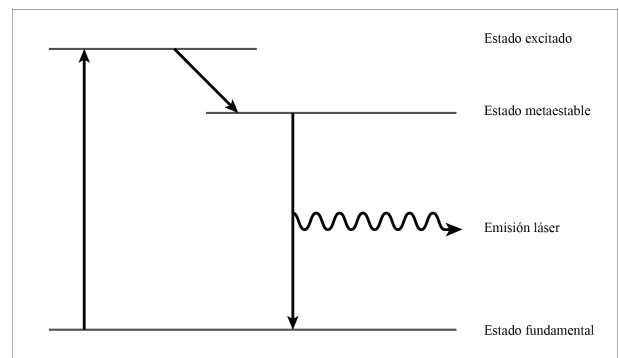


Figura 2.2: Esquema del proceso de emisión láser con tres niveles.

Tras la emisión estimulada, se generan dos fotones con la misma frecuencia que, a su vez, pueden generar nuevos fotones si interactúan con otros átomos excitados. El número de fotones generados es proporcional a la longitud que recorre la luz en el medio activo del láser. La función del resonador es reflejar la luz generada por la emisión estimulada amplificando su intensidad debido al aumento del número de interacciones entre los fotones y los átomos excitados. El resonador está compuesto por dos espejos, uno de los

cuales es parcialmente reflectante, con el fin de que una parte de la radiación generada sea transmitida. El medio activo se coloca entre los espejos, y el sistema se alinea para que únicamente la luz en el eje del láser sea reflejada y transmitida. La longitud de la cavidad del resonador selecciona las longitudes de onda utilizando el criterio de la onda estacionaria [7], según el cual, la longitud de la cavidad debe ser un múltiplo entero de la mitad de la longitud de onda del láser. En la Figura 2.3 se muestra gráficamente el proceso de amplificación mediante el resonador.

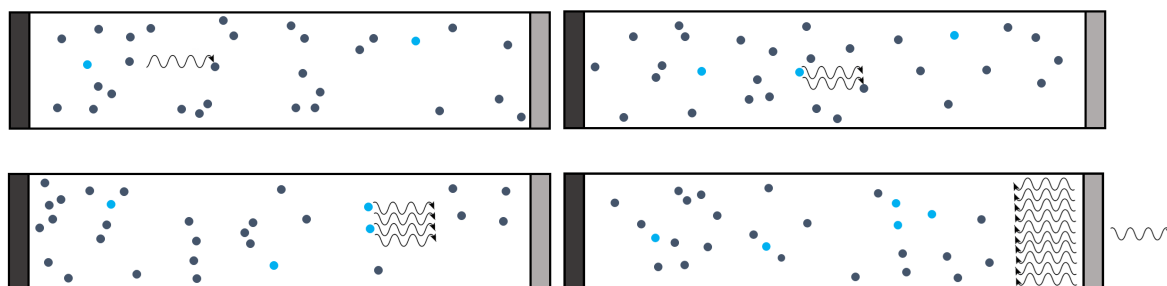


Figura 2.3: Esquema del resonador de un láser. Cada rectángulo representa las distintas etapas durante el proceso de amplificación en la cavidad de un láser. Los extremos gris oscuro y gris claro de cada rectángulo representan, respectivamente, un espejo total y otro parcialmente reflectante. Los puntos azules son átomos en su estado fundamental mientras que los círculos grises representan átomos excitados. Las flechas curvilíneas representan a los fotones emitidos por la desexcitación de los átomos. Este esquema se corresponde con un láser de gas. En los láseres de estado sólido, como el que se ha utilizado, el proceso de amplificación ocurre en una barra sólida.

El láser que se utilizará durante el trabajo de laboratorio es un láser de estado sólido que usa como medio activo un cristal YAG (cristal de granate de aluminio de itrio) dopado con iones de neodimio Nd^{3+} (se conoce como láser Nd:YAG o neodmium-doped yttrium aluminum garnet laser). Este tipo de láser habitualmente emite luz de 1064 nm de longitud de onda, pero es capaz de producir fotones de 532 nm a través de la generación de un segundo armónico. Este fenómeno consiste en un proceso óptico no lineal que produce luz láser con el doble de frecuencia (mitad de longitud de onda) que la del láser original. De esta forma, dos fotones de frecuencia ν conforman un nuevo fotón cuya frecuencia es 2ν [21]. La fuente de bombeo que se utiliza es un diodo semiconductor. En cuanto al proceso de inversión de poblaciones, es ligeramente distinto al descrito anteriormente ya que intervienen cuatro niveles de energía diferentes. En la Figura 2.4 se muestra un diagrama del proceso. En concreto, el fenómeno ocurre después de la excitación del ión de Nd^{3+} hacia los niveles más energéticos, con el consiguiente decaimiento al estado superior de la transición láser (${}^4\text{F}_{3/2}$). De esta forma, se genera la inversión de poblaciones entre el estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ y el ${}^4\text{I}_{11/2}$, también excitado. La despoblación de este último estado hacia el estado fundamental ${}^4\text{I}_{9/2}$ ocurre de forma rápida, lo cual ayuda a mantener el régimen de inversión de

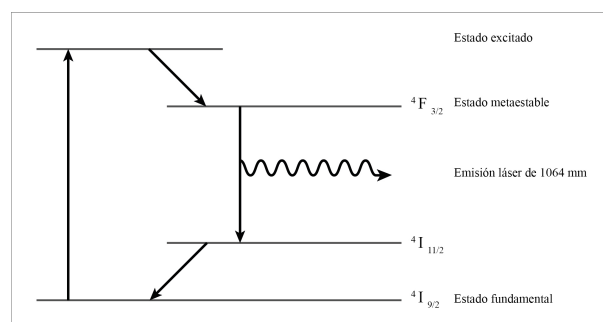


Figura 2.4: Esquema del proceso de emisión láser con cuatro niveles en un láser Nd:YAG.

poblaciones.

2.1.1.1. Láser pulsado

Gran parte de las aplicaciones científicas y técnicas de la radiación láser, como la propia espectroscopía Raman a distancia, están ligadas a la producción de pulsos ultracortos ($\sim 10^{-12}$ s) y de gran potencia ($\sim 10^8$ W/cm²). La producción de los pulsos se puede llevar a cabo por distintos procedimientos, entre los que destaca la modulación del factor de calidad (*Q-switching*) [7]. Este factor Q , se define como

$$Q = \frac{2\pi\nu_0 \times \text{energía media que almacena la cavidad láser}}{\text{pérdidas de energía en la unidad de tiempo}}, \quad (2.1)$$

donde ν_0 es la frecuencia resonante en el interior de la cavidad del láser, producida por la emisión de luz entre el estado metaestable y el estado fundamental. Para producir los pulsos se recurre a dispositivos que aumentan las pérdidas de la intensidad de la luz generada, de forma que se aumenta también el valor del denominador de (2.1), con la consiguiente disminución del valor de Q . Si a la vez la luz exterior excitadora sigue produciendo bombeo en el medio activo, al haber tantas pérdidas se producirá poca emisión estimulada y el nivel metaestable aumentará su población hasta llegar a un máximo. Si al alcanzarlo se restituye Q a su valor óptimo, la cavidad resuena y se produce una fuerte avalancha de emisión estimulada (pulso láser).

Todo esto se consigue con el mecanismo representado en el diagrama de la Figura 2.5. La cavidad resonante la forman dos espejos externos, y dentro de ella se colocan un polarizador lineal P y una célula Kerr (K). El polarizador está a 45° con el campo en la célula, y esta se polariza de modo que equivalga a una lámina $\lambda/4$. La luz excitadora actúa sobre el medio activo produciéndose una emisión láser continua mientras la célula K no se active. Si ahora se aplica tensión a la célula, la luz que se refleja en el espejo para volver al medio activo no volverá a él, ya que después de atravesar el polarizador y dos veces la lámina $\lambda/4$ (en total $\lambda/2$), su plano de polarización habrá girado 90°, y no llegará al medio activo porque no pasa por el polarizador. Con lo cual, no se puede engrosar la emisión estimulada.

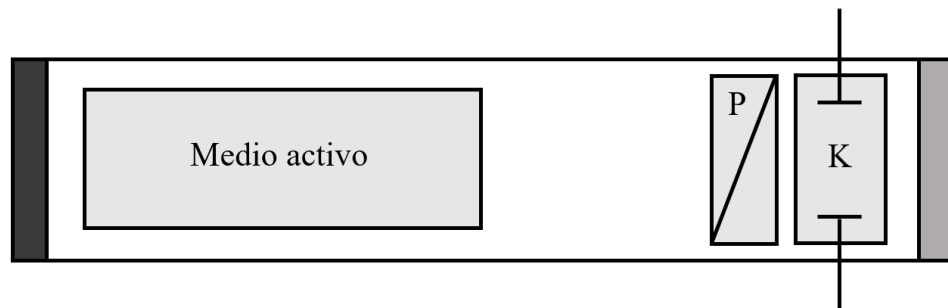


Figura 2.5: Esquema general de un láser pulsado. La letra P hace referencia al polarizador, y la letra K a la célula K.

Al no existir emisión estimulada para la frecuencia resonante ν_0 porque esta luz no retorna al medio activo, mientras actúe la luz excitadora exterior se seguirá enriqueciendo el nivel

metaestable hasta el límite posible, ya que se enriquece a base de empobrecer la población del nivel que se la suministra. Si conseguida esta superpoblación máxima del nivel metaestable se quita la tensión a la célula K, la cavidad vuelve a resonar y se produce la avalancha de luz estimulada por desexcitación del nivel superpoblado, es decir, el pulso. Estos pulsos se producen con la misma frecuencia que la que se establece para el circuito que alimenta la célula K.

El láser pulsado que se utiliza en los experimentos emite pulsos de 60 mJ de energía y 6 ns de ancho aproximadamente. Está equipado con un regulador de potencia y con un control de frecuencia ajustable hasta los 30 Hz. Como parámetros nominales se fija la potencia al 100 % (condición de máxima irradiancia), y la frecuencia a 10 Hz.

2.1.2. Monocromador

Un monocromador es un instrumento que separa la luz de entrada en las diferentes longitudes de onda que la componen mediante un elemento de difracción que, en este caso, es una rejilla de difracción.

Una rejilla de difracción puede considerarse un arreglo periódico de elementos de reflexión, a veces de transmisión, separados por una distancia comparable con la longitud de onda de la luz bajo estudio.

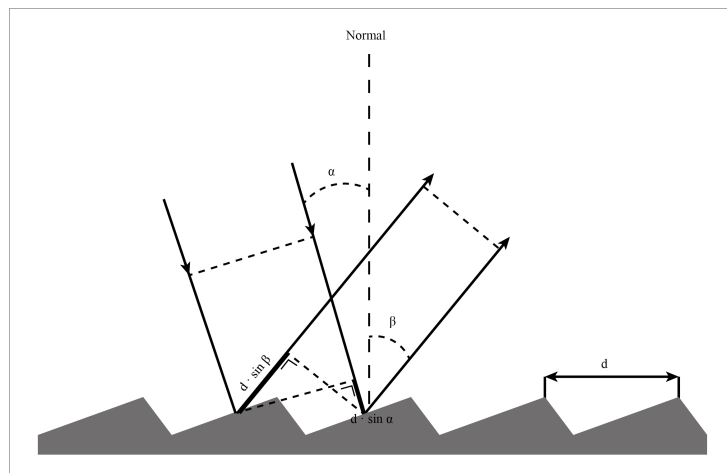


Figura 2.6: Esquema de un monocromador.

Las redes de difracción se elaboran tallando una serie de ranuras sobre un sustrato reflexivo como se representa en la Figura 2.6, y su principal propósito es difractar en distintas direcciones las longitudes de onda que componen la luz que incide sobre su superficie. Debido a la variación periódica de la red, cuando luz monocromática incide sobre ella con un ángulo α , se difracta de modo que pueden observarse interferencias constructivas bajo distintos ángulos β_n , los cuales dependen del ángulo de incidencia α , de la longitud de onda λ de la luz, y del espaciado d entre las ranuras de la red. Considerando ahora dos rayos de luz paralelos que inciden sobre la red de difracción, solo se producen interferencias constructivas cuando la diferencia de caminos entre los rayos difractados es igual a un

número entero n de longitudes de ondas, es decir, si se verifica que

$$n\lambda = d(\sin(\alpha) - \sin(\beta_n)). \quad (2.2)$$

A partir de esta ecuación es posible calcular la dirección en la que son difractadas las diferentes longitudes de onda que componen la luz de entrada que incide a un ángulo α . En concreto

$$\beta_n(\lambda) = \sin^{-1} \left(\sin(\alpha) - \frac{n\lambda}{d} \right). \quad (2.3)$$

Con todo este proceso se consigue separar la radiación dispersada por efecto Raman Stokes, por efecto Raman anti-Stokes y por efecto Rayleigh antes de llegar al detector, ya que cada una tiene una longitud de onda característica y todas inciden bajo el mismo ángulo sobre el espectrómetro. Asimismo, también se separa la radiación parásita procedente de las interferencias detalladas en la Sección 1.4.

Conviene tener en cuenta que se puede seleccionar las longitudes de onda que llegan al detector variando el ángulo de incidencia α entre la red de difracción y la radiación incidente, lo cual se consigue rotando la red. Para una mayor compacidad y estabilidad, el espectrómetro de trabajo no permite esta rotación, de modo que está configurado para detectar longitudes de onda en un rango aproximado de entre 532 y 690 nm. A través del desarrollo multitrack descrito en la Sección 2.1.4.4, este intervalo de longitudes de onda se transforma en un rango de desplazamiento Raman de 0 a 4300 cm^{-1} .

2.1.3. Algunos componentes ópticos

2.1.3.1. Filtros

Los filtros son dispositivos que solo permiten el paso de la luz con ciertas propiedades. Los más comunes son los filtros de color que transmiten la luz dentro de un cierto rango de frecuencias [11]. En espectroscopía Raman se utilizan tres tipos de filtros: filtros de línea, filtros pasa-alta, y filtros notch.

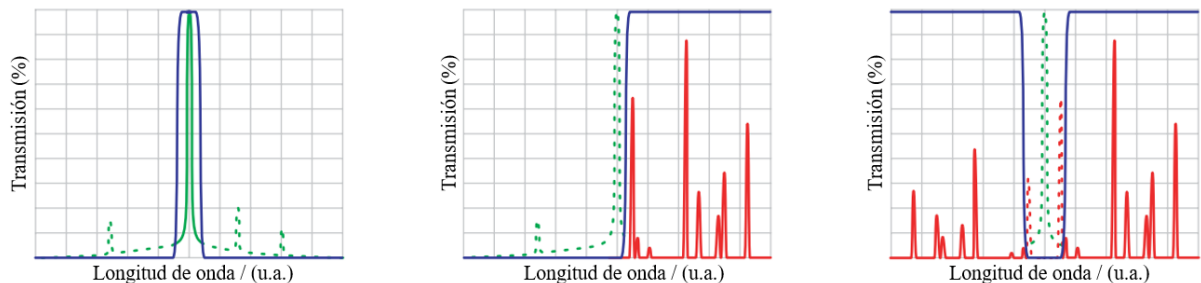


Figura 2.7: Esquema de los distintos filtros que se utilizan en la espectroscopía Raman. Las líneas azules representan la transmisión de los filtros, las líneas verdes son el espectro del láser, y las líneas rojas representan las señales Raman. La gráfica de la izquierda se corresponde con un filtro de línea utilizado para la transmisión láser. La gráfica central muestra la figura de mérito de un filtro de borde, y la de la derecha, la de un filtro notch; ambos utilizados para bloquear la luz láser y la dispersada por efecto Rayleigh.

Los filtros de línea sirven para reducir el ancho espectral del láser. Los filtros notch se usan para impedir el paso de la dispersión Rayleigh hacia el espectrómetro. Estos filtros permiten observar en el mismo experimento el efecto Stokes y anti-Stokes. Finalmente, los filtros pasa-alta, conocidos comercialmente como filtros de borde, tienen una frecuencia de corte más próxima a la longitud de onda del láser que los filtros notch, por lo que permiten observar señales con longitudes de onda muy cercanas a la longitud de onda de excitación; sin embargo, los instrumentos que emplean este filtro, solo pueden estudiar un lado del espectro. Como ya se ha comentado, se va a medir únicamente el efecto Stokes, por lo que, en este caso, es más ventajoso utilizar un filtro de borde que un filtro notch. En la Figura 2.7 se presenta la respuesta típica de los filtros descritos.

2.1.3.2. Fibra óptica

Además de los filtros, los espectrómetros Raman contienen otros componentes ópticos para dirigir la luz de estudio entre los distintos elementos que forman el instrumento. Se necesitan tanto lentes y espejos como cables de fibra óptica. La transmisión de luz a través de estos cables se basa en la reflexión total del haz de luz contra sus paredes. Estas están formadas por un material transparente de elevado índice de refracción envuelto por un revestimiento con un índice de refracción menor. Cuando se utiliza fibra óptica se debe tener en cuenta que los propios cables pueden producir señal Raman o fluorescencia. Por tanto, se necesitan filtros para eliminar estas señales parásitas.

2.1.3.3. Telescopio

Como ya se ha comentado, en este informe se lleva a cabo un análisis remoto de muestras. Para ello, se necesita un telescopio que capte la radiación emitida por la muestra y la focalice sobre el monocromador. En general el telescopio está formado por dos sistemas, objetivo y ocular, acoplados foco con foco, es decir el foco imagen del objetivo F'_{ob} coincide con el foco objeto del ocular F_{oc} . De esta forma se crea un sistema afocal que tiene sus focos y planos principales en el infinito, de manera que la imagen de un objeto en el infinito está también en el infinito [7]. Conviene colocar el monocromador sobre la pupila de salida del sistema para evitar los viñeteos. El telescopio de trabajo cuenta con un puntero láser para facilitar una correcta alineación de las muestras con el espectrómetro.

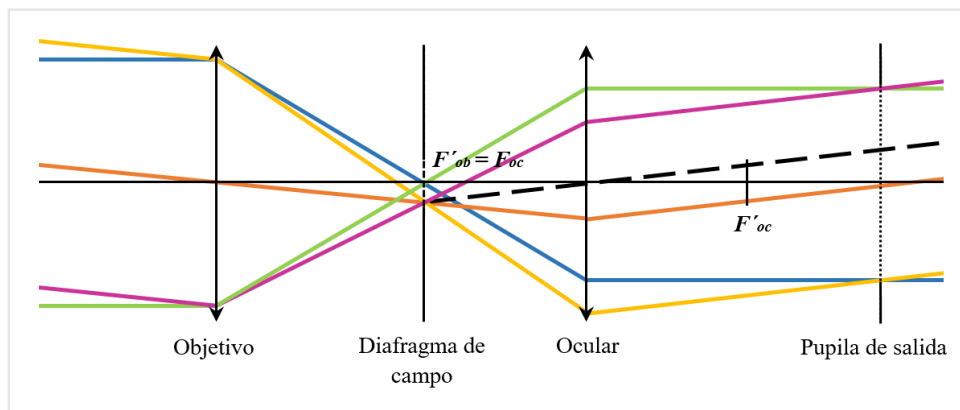


Figura 2.8: Esquema general de un telescopio, en concreto, de un anteojos astronómico.

2.1.4. Detector

El detector está formado por el conjunto ICCD que consta del intensificador (I) y de un dispositivo de carga acoplado o charged-coupled-device (CCD).

2.1.4.1. Intensificador

El intensificador permite aumentar el número de fotones que recibe el detector CCD para poder superar el límite de detección de la señal. Además, a través del intensificador se pueden programar tiempos de adquisición de la señal muy cortos.

El intensificador consta de un fotocátodo, una placa de microcanales (MCP) y una pantalla de fósforo. Cuando un fotón llega al fotocátodo, gracias al efecto fotoeléctrico se emite un electrón que es atraído hacia la MCP por la presencia de un campo eléctrico. La MCP es un disco fino (de aproximadamente 1 mm de ancho) formado por millones de canales paralelos de cristal, de entre 6 y 10 μm cubiertos de una capa resistiva y dispuestos en forma de panal de abeja. Entre los extremos de la MCP se aplica una gran diferencia de potencial que acelera a los fotoelectrones en el interior de los canales del disco. Cuando la energía de los fotoelectrones es suficientemente grande, son capaces de arrancar nuevos electrones de las paredes de la MCP. Estos electrones secundarios son a su vez acelerados debido a la diferencia de potencial aplicada, lo cual desencadena un efecto cascada que genera una gran nube de electrones a la salida de la MCP. La ganancia del intensificador hace referencia al incremento entre el número de electrones que salen de la MCP respecto a los que entran, y depende del voltaje aplicado sobre la placa, el cual se puede controlar desde el dispositivo. Después de salir de la MCP, los electrones golpean la pantalla de fósforo emitiendo fotones de luz que, a través de una fibra óptica, llegan al sensor CCD para producir una imagen intensificada de la señal. La Figura 2.9a es una representación del funcionamiento de un intensificador.

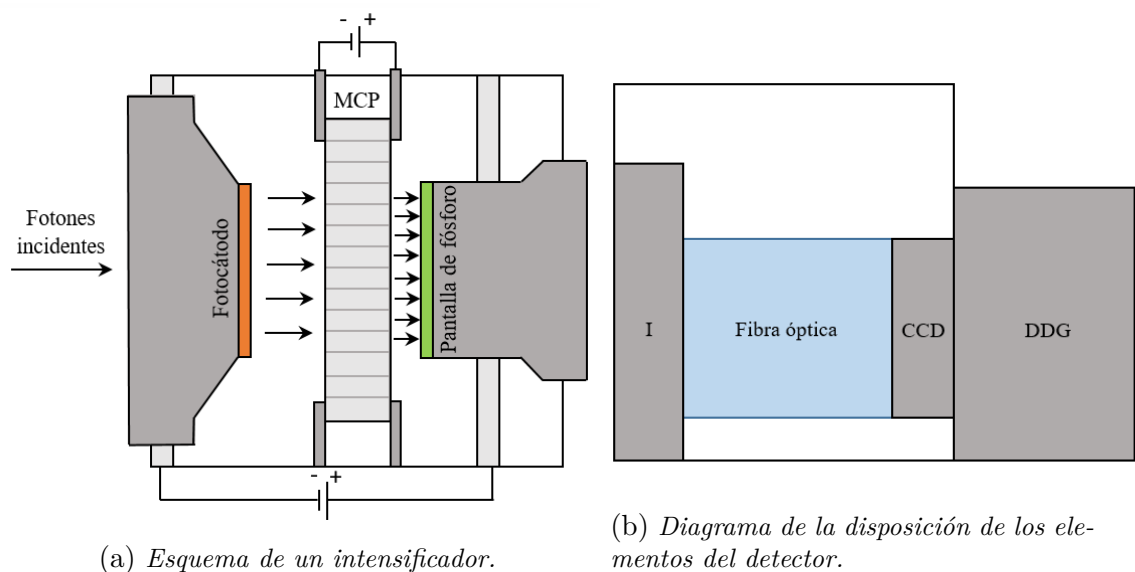


Figura 2.9: Representación del funcionamiento de un intensificador y su posición en el detector.

Gracias a la acción de un DDG acoplado al sistema (Digital Delay Generator o generador

digital de retardos), el intensificador puede sincronizarse con el láser de forma automática fijando un tiempo de retardo t_D (*delay* del *gate* del intensificador). Con esta configuración, el intensificador aplicará la diferencia de potencial a la MCP después de un tiempo t_D tras la emisión de un pulso láser. Asimismo, también puede configurarse el tiempo durante el cual el intensificador aplica esta diferencia de potencial, es decir, el ancho del pulso del voltaje aplicado sobre los extremos de la MCP (ancho del *gate* del intensificador). Con esto se consigue seleccionar el fenómeno que se quiere observar (efecto Raman, luminiscencia o ambos), lo cual se ha detallado en la Sección 1.3.4. Otra de las configuraciones posibles que ofrece el DDG consiste en registrar varios pulsos del láser en una sola lectura del detector CCD. Esto se consigue produciendo un tren de pulsos de potencial (*co-adds on chip*) que aplicados sobre los extremos de la MCP permiten al CCD detectar varios pulsos del láser en cada lectura de la señal. En concreto, de acuerdo con las indicaciones del fabricante del instrumento, una vez fijado un número concreto n_c de *co-adds*, el intensificador se sincroniza automáticamente para que el detector reciba exactamente n_c pulsos del láser en cada lectura. La ventaja de este modo de operar es la reducción del readout noise pero, a cambio, se aumenta el dark noise. En la Figura 2.9b se muestra un esquema básico de la disposición de los elementos del detector.

2.1.4.2. CCD

Un CCD se basa en el almacenamiento y control de los electrones generados en un conductor fotosensible habitualmente elaborado a partir de una unión PN de silicio. La fotodetección se produce tras la generación de un par electrón-hueco en la zona de carga espacial por un fotón de suficiente energía. La energía del fotón incidente debe exceder la banda prohibida del silicio, por lo que los fotones de una mayor longitud de onda y, por tanto, menor energía, simplemente pasan a través del conductor. Los fotones en el rango de entre 200 y 1100 nm son los que generan fotoelectrones en el detector de silicio.

Durante la elaboración del CCD se deposita sobre la superficie del silicio un circuito que consiste en una secuencia de electrodos sometidos a un potencial positivo. Cada electrodo forma un pozo de potencial que atrae a los electrones generados por los fotones incidentes y los mantiene en esta región de potencial positivo. Estos pozos de potencial pueden almacenar aproximadamente entre 10^4 y 10^6 fotones antes de exceder su capacidad máxima. De esta forma, los electrodos colectan y guardan los fotoelectrones. La carga acumulada es directamente proporcional al nivel de luz incidente. La Figura 2.10 es un esquema del funcionamiento de un CCD. Los símbolos e^- y h^+ representan los electrones y huecos generados, respectivamente. El producto $h\nu$ se corresponde con la energía del fotón incidente, las letras P y N con cada lado de

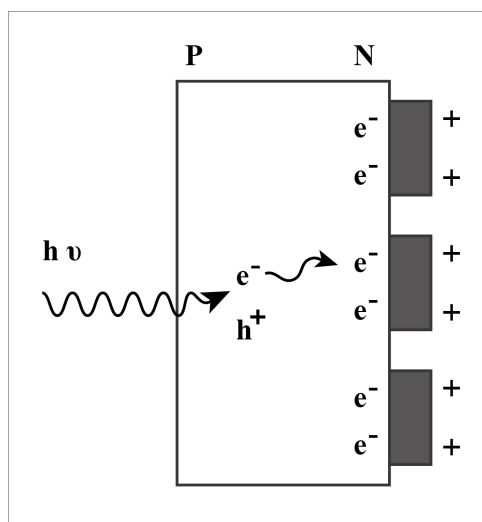


Figura 2.10: Esquema del funcionamiento de un CCD.

la unión PN, y los rectángulos grises con los electrodos bajo un potencial positivo.

Los electrodos se distribuyen a lo largo de las dos dimensiones del detector, por lo que cada columna de electrodos se asocia con una de las longitudes de onda entre las difractadas por el espectrómetro. En la Figura 2.11 puede observarse el esquema de un CCD. Cada cuadrado de la imagen representa una de las áreas fotosensibles o píxeles.

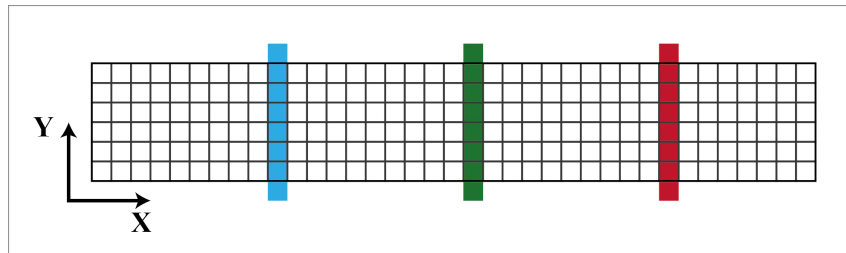


Figura 2.11: Esquema de un CCD. Los cuadrados pequeños representan los píxeles del detector, de forma que cada columna de píxeles registra una única longitud de onda. El desplazamiento hacia la derecha en el eje X supone un aumento también en el valor de las longitudes de onda detectadas. Los rectángulos de colores representan a modo de ejemplo la luz de color azul, de color verde y de color rojo que llega al CCD.

Habitualmente, el CCD se lee columna a columna. Esto equivale a suponer que se dispone de píxeles más altos, a cada uno de los cuales les corresponde una única longitud de onda y, consecuentemente, un único valor de desplazamiento Raman. Es lo que se conoce como configuración superpíxel.

El tiempo durante el cual el CCD está capturando fotones y, por tanto, acumulando electrones en sus pozos de potencial, se denomina período de integración. Después de este tiempo, se obtiene un valor digital asociado a cada grupo de electrones acumulados mediante un conversor analógico-digital. La ganancia de un CCD es el número de fotoelectrones acumulados que se necesitan para producir una unidad digital, y se expresa en electrones por cuenta [e^-/cuenta]. Puesto que la localización de cada píxel está biunívocamente asociada con una longitud de onda, el espectro puede ser reconstruido como una gráfica del número de electrones almacenados frente a la posición que ocupan en el CCD. Esta posición puede calibrarse, de forma que se obtenga un espectro Raman tal y como se ha descrito en el Capítulo 1, es decir, un espectro en el que se represente la intensidad de la señal (o el número de fotoelectrones acumulados) frente al desplazamiento Raman.

Una forma básica de caracterizar el CCD que se está utilizando es dar el número de píxeles en sus dos dimensiones. El que se ha empleado durante el experimento es de (256×2048) píxel cuadrado. Puesto que cada píxel es un cuadrado de $25 \mu\text{m}$ de lado, cubren un área total de $(6.4 \times 51.2) \text{ mm}^2$.

2.1.4.3. Sincronismo entre el intensificador y el CCD

Hasta ahora solo se ha descrito el régimen de operación *shot to shot* o de una sola acumulación, es decir, cada espectro Raman obtenido se corresponde con una sola lectura del CCD. Por tanto, operando bajo un solo co-add, el espectro Raman que devuelve el

instrumento se debe a la respuesta de la muestra originada por un único pulso del láser. Sin embargo, también es posible configurar el instrumento para que cada espectro Raman obtenido sea la suma de un número determinado de lecturas realizadas por el CCD. Es lo que se denomina operar en el régimen de acumulaciones. Este modo de operación devuelve espectros finales que computan el efecto de varios pulsos del láser sobre la muestra, y consiguen mejorar la relación señal-ruido de los resultados desde el propio instrumento. No obstante, operar con una sola acumulación presenta en general más ventajas ya que no se pierde la información de cada una de las lecturas que hace el CCD. Además, esta forma de operar permite obtener los espectros acumulados sumando los resultados obtenidos a través de un software independiente del espectrómetro. Su principal desventaja frente al régimen de acumulaciones es que su tiempo de operación es mayor.

Otro parámetro que puede modificarse según los objetivos del experimento es el tiempo de exposición del CCD, es decir, el tiempo durante el cual el detector está leyendo la señal procedente del intensificador. El tiempo de exposición del CCD debe ser coherente con la frecuencia del láser, con los parámetros establecidos en el intensificador y con el número de co-adds de operación. En concreto, el tiempo de exposición debe ser mayor que el cociente entre el número de co-adds y la frecuencia del láser. De esta forma, el CCD no interrumpe la llegada de fotones procedentes del intensificador y hace una lectura completa de la señal según los parámetros fijados.

2.1.4.4. Configuración multitrack

La configuración superpíxel descrita en la Sección 2.1.4.2 implica suponer que el detector CCD con el que se trabaja consta de 2048 píxeles a lo largo del eje horizontal y solo uno en el eje vertical, es decir, equivale a asumir que el detector es unidimensional. A través de la adquisición multipista o *multitrack* se aprovecha la naturaleza bidimensional del CCD para monitorizar los píxeles del eje vertical en más de un grupo. Esto resulta en dos o más tracks a lo largo de la superficie del CCD, que se pueden digitalizar de forma independiente. Los distintos tracks pueden utilizarse para adquirir simultáneamente espectros de distintas muestras o para obtener espectros en distintos rangos del espectro Raman. Esta última opción es la que se plantea en el desarrollo experimental que se ha utilizado.

El caso más sencillo consiste en usar dos tracks que cubran cada una de las mitades del rango total del desplazamiento Raman del espectro (como ya se ha comentado anteriormente, en este desarrollo experimental, el desplazamiento Raman abarca desde el 0 hasta los 4300 cm^{-1}). Usando dos redes de difracción con distintos ángulos, es posible dispersar el intervalo $[0, 2150]$ del desplazamiento Raman en cm^{-1} a la mitad superior del CCD, y el intervalo $[2150, 4300]$ a la mitad inferior.

Existe una alternativa más sofisticada que permite conseguir el mismo resultado. Consiste en el uso de técnicas holográficas para crear una red de difracción con dos planos focales y distintos rangos de desplazamiento Raman [20]. De esta manera, el proceso de dispersión está codificado holográficamente en la red de difracción, lo cual permite utilizar el área entera de la red para generar los dos tracks. Por tanto, este método mantiene la resolución y la intensidad que se obtenían para un solo track, pero con la ventaja de duplicar el barrido espectral de la señal detectada.

En los experimentos llevados a cabo, se consigue un espectro de 4300 cm^{-1} después de dividir el CCD de (256×2048) píxeles cuadrados en dos tracks. Por tanto, cada mitad del espectro de 2150 cm^{-1} se monitoriza por un CCD de (128×2048) píxeles cuadrados. De esta forma, se consigue que cada píxel cubra solo $2150/2048 \sim 1\text{ cm}^{-1}$, en vez de $4300/2048 \sim 2\text{ cm}^{-1}$. El CCD se convierte así en un detector con 4096 píxeles en el eje horizontal y 128 en el eje vertical, donde se pueden definir dos zonas de interés (*Regions Of Interest o ROI*), cada una de las cuales se usa para cubrir un rango espectral diferente [26]. En el caso de SuperCam se usan tres tracks (utilizados para Raman, LIBS y fluorescencia que requieren de un rango espectral que cubra hasta 800 nm) como se detallará en la Sección 2.2.1.

2.1.5. Disposición del emulador UVa

En el desarrollo experimental que se describe en este informe, se ha colocado el telescopio del espectrómetro adyacente al láser y frente a la muestra. De esta forma es capaz de detectar la radiación emitida por la muestra en la dirección de propagación del láser imitando las condiciones de trabajo del rover Perseverance. Después de llegar al telescopio, los fotones emitidos por la muestra se conducen a través de un cable de fibra óptica hasta el espectrómetro, reproduciendo el sistema implementado en SuperCam. En la Figura 2.12 se representa la distribución de los instrumentos descrita.

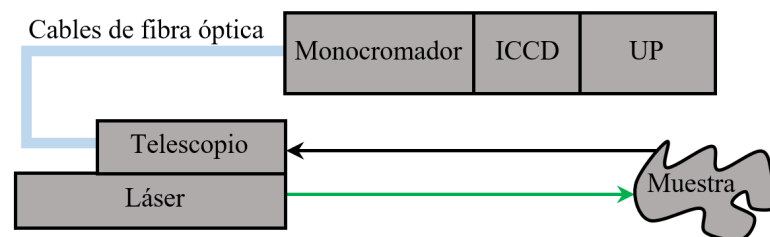


Figura 2.12: Representación de la disposición de los instrumentos en el laboratorio.

2.1.6. Combinación Raman-LIBS

La instrumentación necesaria para la técnica LIBS es esencialmente análoga a la utilizada para la espectroscopía Raman. Esto permite usar prácticamente los mismos materiales de trabajo para ambas técnicas. Las principales diferencias que obligan a alterar el equipo instrumental descrito en la Sección 2.1 son [15]:

1. La densidad de energía que necesita cada técnica espectroscópica para su funcionamiento. En el caso Raman, la energía láser aplicada a las muestras no debe ser muy elevada (del orden de 10 MW/cm^2) para evitar la ablación láser. Sin embargo, la técnica LIBS necesita densidades de energía mucho mayores (del orden de 1 GW/cm^2) para producir la atomización de la muestra y generar un plasma útil que se pueda analizar. En el sistema del laboratorio, este problema se soluciona variando el tamaño del spot láser según la técnica que se quiera utilizar, puesto que de esta forma se modifica la irradiancia. En el caso de SuperCam, al trabajar con un láser de Nd:YAG, la emisión fundamental (la más energética) se utiliza para el LIBS y se

focaliza mediante el telescopio (el spot láser se reduce aumentando la irradiancia); y para el Raman, se pasa la frecuencia fundamental por un generador de armónicos para obtener una emisión verde de aproximadamente la mitad de la energía que en el estado fundamental.

2. La sensibilidad espectral. El efecto Raman es muy débil en relación con la fluorescencia y radiación parásita que emiten las muestras. Sin embargo, con el método LIBS se obtienen señales mucho más intensas. En consecuencia, un sistema de detección adecuado para la espectroscopía Raman será efectivo para la detección LIBS, pero no tiene por qué ocurrir al revés.
3. El rango espectral de cada método. Utilizando un láser de 532 nm para la excitación de la muestra, las líneas de emisión de la técnica LIBS cubren un rango de 650 nm desde el ultravioleta hasta el visible, mientras que el espectro Raman tiene un rango mucho más estrecho. En concreto, como se ha comentado anteriormente, en este desarrollo experimental el espectro Raman tan solo cubre unos 160 nm (aproximadamente de los 532 nm hasta los 690 nm). Todo esto obliga a usar dos espectrómetros independientes para cada técnica. Alternativamente, puede utilizarse un solo espectrómetro que cubra todo el rango espectral para las medidas LIBS y que tenga una elevada resolución para que pueda detectar la señal Raman.
4. El uso de filtros. En relación al punto anterior, es necesario seleccionar correctamente los filtros ópticos para cada técnica. En la espectroscopía Raman el uso de filtros de borde no limita el rango espectral de los resultados (de hecho lo amplía ya que tiene una frecuencia de corte más próxima a la longitud de onda del láser que los demás filtros). Sin embargo, la técnica LIBS necesita utilizar filtros notch obligatoriamente para poder mantener toda la información espectral de los resultados. Estos filtros cortan solo una pequeña región del espectro dejando pasar longitudes de onda tanto superiores como inferiores, ambas de interés para el LIBS.
5. Los tiempos de respuesta de cada técnica espectroscópica. Como ya se ha comentado, la espectroscopía Raman es un fenómeno prácticamente instantáneo. Sin embargo, para conseguir una observación eficiente de la emisión atómica para medidas LIBS, se precisa de un tiempo de retardo significativo que pueda eliminar el ruido debido a los procesos de recombinación electrón-ión y bremsstrahlung. En concreto, necesita retardos del orden de los microsegundos. En consecuencia, se recomienda el uso de generadores de retardo independientes.

2.2. Rover Perseverance

El rover Perseverance puede caracterizar los minerales de la superficie de Marte gracias al observatorio geológico del que dispone: SuperCam.

2.2.1. SuperCam

SuperCam proporciona al rover Perseverance una serie de técnicas muy versátiles que pueden utilizarse tanto a distancia como en el área de trabajo que cubre el brazo robótico del rover [26]. Estas técnicas incluyen LIBS, TRR, TRL y espectroscopía de reflectancia

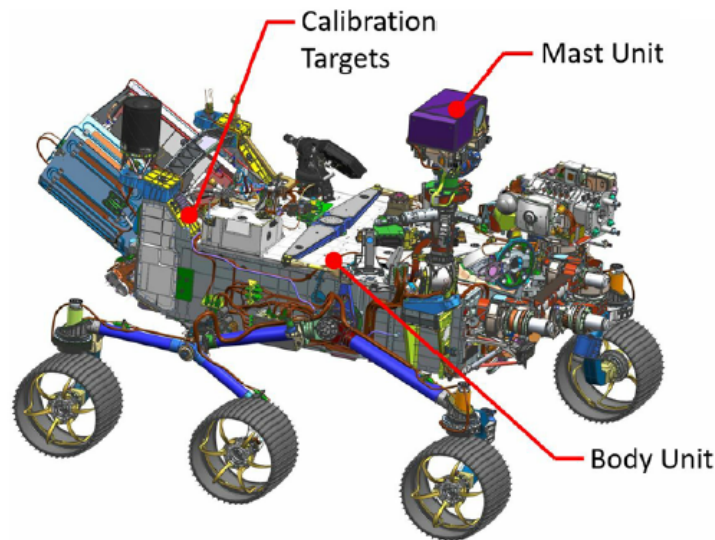


Figura 2.13: Representación del rover Perseverance con indicaciones de las posiciones que ocupan los tres componentes de SuperCam.

visible e infrarroja (VISIR; de forma separada se las denomina VIS e IR). El estudio de la mineralogía en Marte se beneficia de la combinación de todas estas técnicas complementarias entre sí. La técnica VISIR es la única de la que aún no se ha hablado en este informe. Se trata de un método sensible a los cambios del momento dipolar de los átomos, lo cual le permite caracterizar minerales indistinguibles por la espectroscopía Raman. Por ejemplo, el VISIR es sensible a algunos estiramientos asimétricos de las moléculas que no detecta el TRR. Además, SuperCam cuenta con un micrófono y con un dispositivo Micro-Imager remoto (RMI) que proporciona una alta resolución de las imágenes que se toman en Marte. El micrófono se utiliza para la detección acústica de las ondas sonoras producidas por el plasma del LIBS, con lo que se puede determinar las propiedades físicas de las rocas y del suelo marciano en remoto. SuperCam está compuesto por tres partes:

- La unidad mástil o *mast unit* (MU). Incluye el láser, el telescopio, el RMI, el espectrómetro infrarrojo (IR) y la electrónica asociada para garantizar su funcionamiento. El MU se conecta con el cuerpo del rover a través del mástil de teledetección o *Remote Sensing Mast* (RSM).
- Las muestra de calibración o SuperCam Calibration Target (SCCT). Este montaje se encuentra en la parte trasera del rover y cuenta con varios objetivos de calibración, los cuales están entre 1.541 y 1.567 m del MU para ángulos de elevación del RSM de entre -27.15° y -29.91° . Cuando el rover está sobre una superficie llana, el SCT se encuentra a 50° respecto a la horizontal.
- El cuerpo o *body unit* (BU). Esta parte está en el interior del cuerpo del rover y recibe la luz procedente del MU a través de una fibra óptica de 5.8 m de largo. La luz se dispersa primero en tres bandas de longitudes de onda diferentes a través de un demultiplexor, y después se redirige cada banda hacia tres espectrómetros mediante sendos cables de fibra óptica de 184 mm de longitud. Los dos primeros espectrómetros, son espectrómetros Czerny-Turner de reflexión. El tercero, es un

espectrómetro de transmisión (la única diferencia con uno de reflexión es el uso de una red de difracción de transmisión cuyo funcionamiento es análogo al descrito en la Sección 2.6) con un generador de retardos acoplado. Los tres espectrómetros se utilizan para el LIBS. Los espectros Raman y de luminiscencia solo se obtienen a partir del espectrómetro de transmisión. Por su parte, los espectros de la técnica VIS se generan en el segundo espectrómetro (en particular, en este instrumento se miden las bandas violetas) y en el de transmisión. En la Figura 2.15 se muestra una visión general del diseño óptico de esta parte de SuperCam.

En la Tabla 2.1 se recogen algunas de las propiedades físicas de los componentes de SuperCam, y en la Figura 2.14 se representa un diagrama de los mismos.

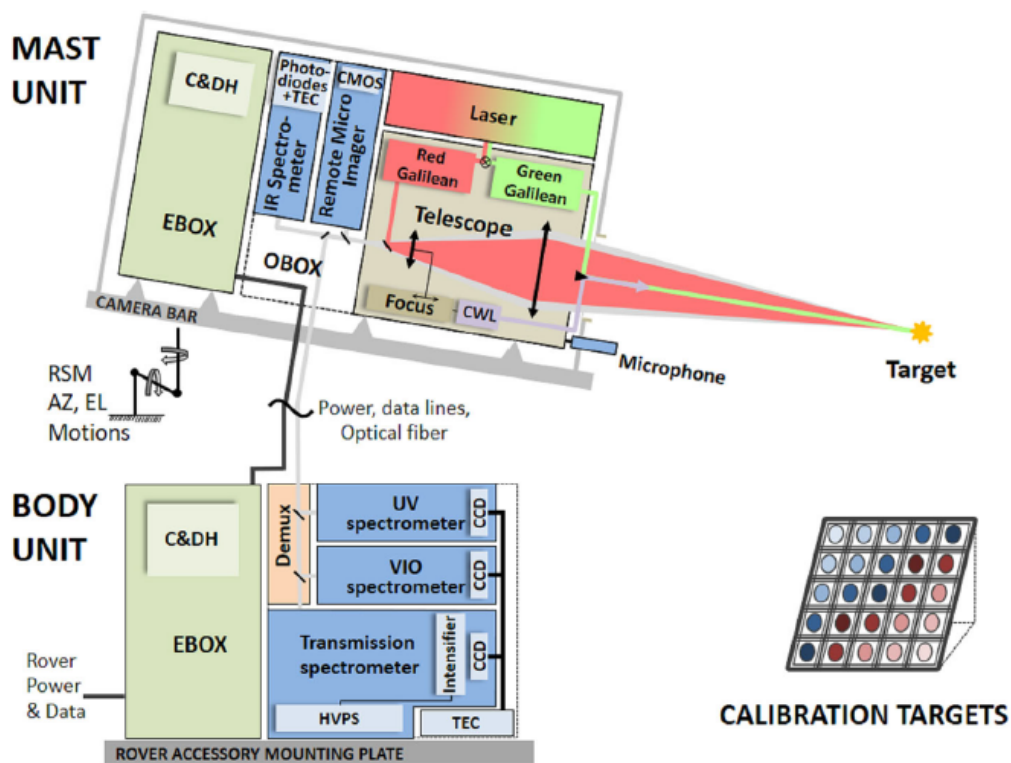


Figura 2.14: Esquema de los tres componentes que forman SuperCam. El MU está formado por un láser que puede emitir en dos longitudes de onda diferentes utilizando dos expansores de haz de Galileo, además del telescopio, de un láser continuo para enfocar, y del micrófono. La caja óptica (OBOX) alberga el IR y el RMI. La caja electrónica EBOX controla los distintos subsistemas del MU. El enfoque de los distintos objetivos minerales es posible gracias al RSM que permite el movimiento azimutal (AZ) del MU, así como su elevación (EL). Respecto al BU, el intensificador del espectrómetro de transmisión (transmission spectrometer) se abastece del high-voltage power supply (HVPS). El cuadro TEC hace referencia a los thermoelectric coolers que enfrían los CCDs. La caja EBOX del BU, es la que se encarga de realizar las operaciones en el instrumento a través de la comunicación con el rover gracias al control and data handling (C&DH). Además, también se encarga de dar potencia al BU y al MU. A la derecha del todo, se representa la SCCT.

SuperCam tiene la distinción de utilizar por primera vez en el espacio espectroscopía Raman con un láser de luz verde. Se trata de un láser pulsado de Nd:YAG, de frecuencia doblada que opera a 532 nm y 10 Hz, con pulsos de 4 ns de ancho y 10 mJ de energía.

| | Masa / kg | Dimensiones: (l × a × h)/mm |
|-------------|-----------|------------------------------|
| Mast Unit | 6.11 | 383 × 201 × 163 |
| Body Unit | 4.44 | 221 × 157 × 205 |
| Cal. Target | 0.25 | 110 × 100 × 17 |
| Total | 10.8 | |

Tabla 2.1: *Propiedades físicas de SuperCam. En la columna de las dimensiones, l se corresponde con la longitud, a con el ancho y h con la altura.*

Cuando el láser se enfoca sobre los objetivos, ilumina un área de unos pocos milímetros cuadrados. Se consigue así una irradiancia sobre la muestra del orden de los 10^{10} W/m². El láser permite operar a distancias de hasta 7 m. En este caso, el spot láser tiene ~ 5.2 mm de diámetro por lo que se consigue un campo de visión de 0.74 mrad sobre las lentes del telescopio. Para obtener los espectros Raman, SuperCam suele realizar entre 100 y 200 disparos del láser sobre la muestra, a una distancia de 2-5 m. A veces, para mejorar la SNR, se toma un mayor número de disparos, sin sobrepasar el máximo número de los 1000 disparos permitidos.

El mecanismo con el que cuenta el RSM, asegura que la fibra óptica que dirige la luz desde el telescopio hasta los espectrómetros esté siempre por encima de su radio mínimo de curvatura. El resto de componentes del cable óptico son análogos a los utilizados en el laboratorio. Por tanto, las diferencias que puedan encontrarse entre los resultados del instrumento de trabajo de SuperCam y los del emulador UVa, no estarán relacionadas con la transmisión de la luz entre los componentes del espectrómetro por la fibra óptica. El paso por el demultiplexor tampoco debería afectar. Este aparato está formado por una lente colimadora, dos espejos dicróicos para reflejar las bandas UV y violeta a sus respectivos espectrómetros Czerny-Turner, y un espejo para que el espectrómetro de transmisión recoja el resto de la radiación (ver Figura 2.15). El primer espejo refleja más del 90 % de la radiación entre 240 y 340 nm, y transmite más del 95 % de la luz entre los 385 y los 930 nm; el segundo espejo dicróico refleja más del 90 % de luz entre los 385 y los 460 nm, y transmite más del 95 % entre los 500 y los 930 nm. El último, es un espejo dieléctrico con una reflexión de más del 95 % entre los 500 y los 930 nm. En conclusión, las pérdidas de luz en este proceso deberían ser mínimas.

Como se muestra en la Figura 2.15, el demultiplexor también cuenta con un filtro de borde al final de su cavidad para eliminar la luz del láser de 532 nm, así como la dispersada por efecto Rayleigh. Además, en el MU hay un filtro notch que elimina el 95 % de la luz de 532 nm, para minimizar la excitación Raman cuando la luz pasa por la fibra óptica. Este filtro notch transmite longitudes de onda menores de 465 nm y mayores de 535 nm. En consecuencia, provoca una disminución del rango espectral que se puede detectar respecto al que se mide en el instrumento de laboratorio que solo utiliza un filtro de borde.

2.2.1.1. Espectrómetro de transmisión del BU

Como se ha indicado previamente, este espectrómetro es el que se encarga de las técnicas TRR y TRL. Por tanto, es el de mayor interés para este documento. Además, también introduce algunas mejoras para los espectros del LIBS y se ocupa de parte de la espectros-

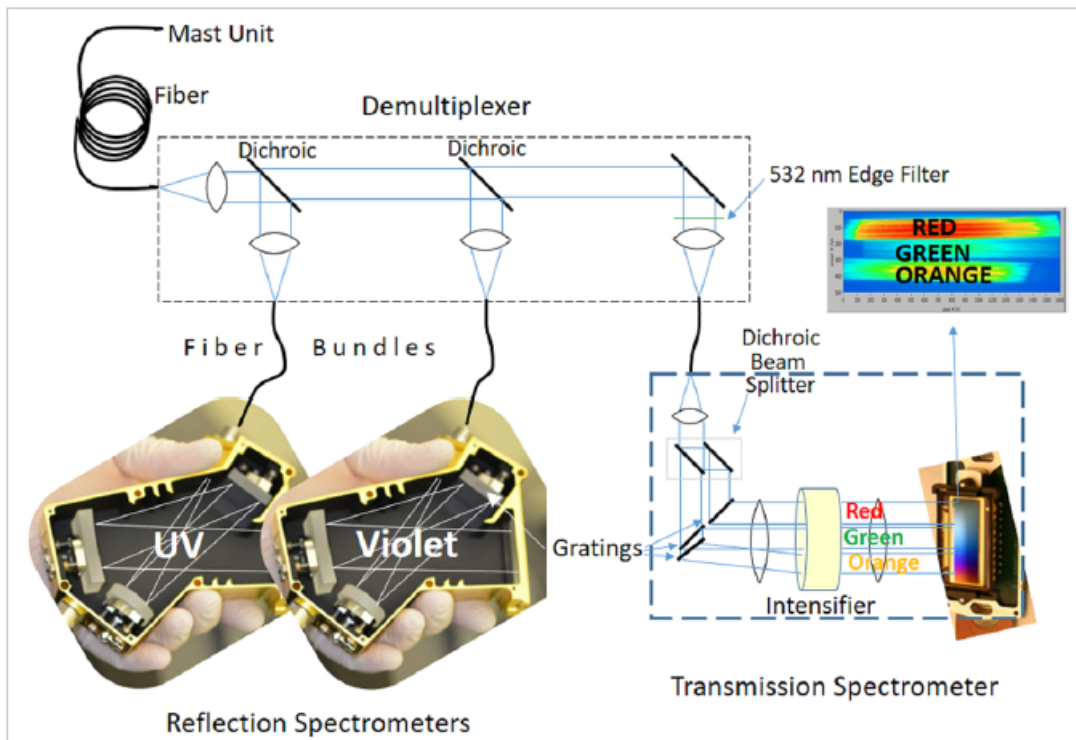
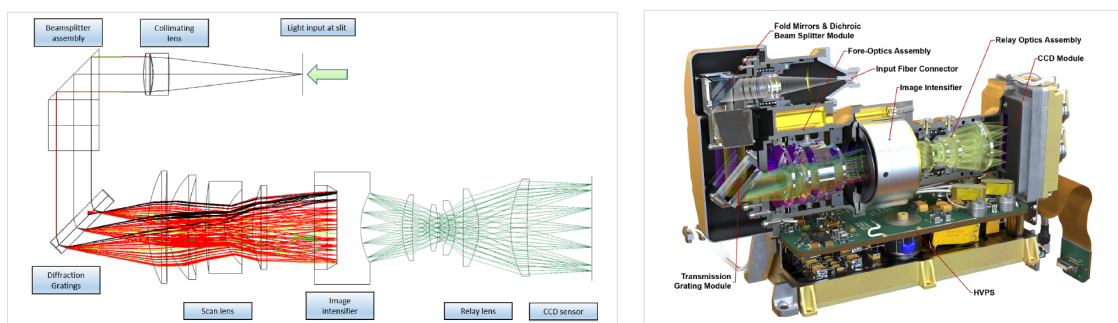


Figura 2.15: Esquema del sistema óptico del BU de SuperCam. El cable de fibra óptica transfiere luz desde el MU hacia el demultiplexor, que usa dos espejos dicróicos para separar la luz en tres bandas. Un filtro de borde (edge filter) elimina la luz verde que interfiere en la detección de la señal Raman. Otra serie de fibras ópticas (fiber bundles) transmiten la luz del demultiplexor a los espectrómetros. Las bandas ultravioleta y violeta son dispersadas y registradas por dos espectrómetros Czerny-Turner de igual diseño, pero con sus propias redes de difracción.

copía de reflectancia VIS. Por tanto, el instrumento necesita reunir todas las condiciones detalladas en la Sección 2.1.6. En concreto, este espectrómetro dispone de un ICCD con un generador de retardos que fija el ancho del gate en un valor nominal de 100 ns. En la Figura 2.15 se muestra la arquitectura básica del espectrómetro, mientras que en la Figura 2.16a se detalla el trazado de los rayos en el interior del instrumento.



(a) Trazado de rayos en el interior.

(b) Corte del espectrómetro de transmisión.

Figura 2.16: Diagramas de ayuda para visualizar el funcionamiento del espectrómetro de transmisión.

Antes de que la luz llegue al CCD, este espectrómetro la divide a través de un beam splitter en dos haces de luz. Uno de ellos es una banda de luz roja (712-853 nm). El otro, posteriormente, se separa en otras dos bandas: una naranja (620-712 nm) y otra verde

(535-620 nm). Estas tres bandas difractadas se utilizan simultáneamente para cubrir el rango espectral que necesita el LIBS (535-853 nm). Al mismo tiempo, el espectrómetro garantiza la resolución que necesita el Raman (un valor de FWHM de 12 cm^{-1}) sobre su rango de detección (aproximadamente de los 105 a los 4000 cm^{-1} o, equivalentemente, de los 535 a los 676 nm ya que el láser utilizado es de 532 nm). Esto se consigue optimizando la resolución espectral sobre el rango Raman, pero sin dejar de cubrir el rango necesario para la técnica LIBS [4].

El CCD consta de 2048×512 píxeles cuadrados. Los 512 píxeles se dividen entre las tres bandas dejando 18 píxeles de separación entre ellas, y 45 píxeles de separación con los extremos del CCD. En consecuencia, cada banda cuenta con aproximadamente 128 píxeles en el eje vertical ($128 \approx (512 - 18 \cdot 2 - 45 \cdot 2) / 3$), al igual de los que dispone el instrumento de trabajo. Respecto a los píxeles del eje horizontal, debido al acoplamiento con el intensificador, solo se pueden utilizar 1680 de los 2048 píxeles. Por tanto, se esperan obtener espectros mejores en el laboratorio.

2.2.1.2. SuperCam Calibration Target (SCCT)

Cada una de las técnicas que utiliza SuperCam necesita calibrarse de forma individual después de que el rover haya amartizado. Esto permite:

- Llevar a cabo un chequeo del instrumento después del lanzamiento, vuelo, amartizaje y despliegue del mástil. Cualquier cambio en los componentes físicos del rover puede inducir errores en la toma de resultados.
- Evaluar la capacidad de detección real del instrumento bajo los efectos de la temperatura, presión y polvo marcianos.
- Hacer un seguimiento del rendimiento del instrumento, el cual puede empeorar debido al envejecimiento de los componentes del rover bajo las condiciones de Marte o a la acumulación de polvo.
- Proporcionar una referencia para los espectros que envía SuperCam.

El SCCT [17] incluye distintos objetivos que cubren todas las necesidades de calibración de cada técnica utilizada. Estos objetivos, se encuentran sobre un montaje que los protege de las difíciles condiciones ambientales y físicas a las que están sometidos durante el proceso de lanzamiento y amartizaje.

Después de cada medida de calibración tomada sobre el SCCT, los resultados enviados por el rover se comparan con los datos de calibración obtenidos en el laboratorio. Estos datos permiten el desarrollo de funciones de transferencia entre las medidas tomadas en Marte y las observaciones hechas en Tierra a través de réplicas instrumentales. En respuesta a todos estos requisitos, SuperCam cuenta con un conjunto de 36 objetivos de calibración que fueron rigurosamente seleccionados y caracterizados. Sin embargo, este número está limitado a las capacidades físicas del rover, lo cual obliga a realizar un análisis de un mayor número de muestras en el laboratorio. Además, como se ha descrito anteriormente, el SCCT se encuentra a $\sim 1.56 \text{ m}$ del MU, una distancia menor que la distancia a las que se encuentran las muestras de análisis (2-7 m). Por todo esto, se creó una serie de

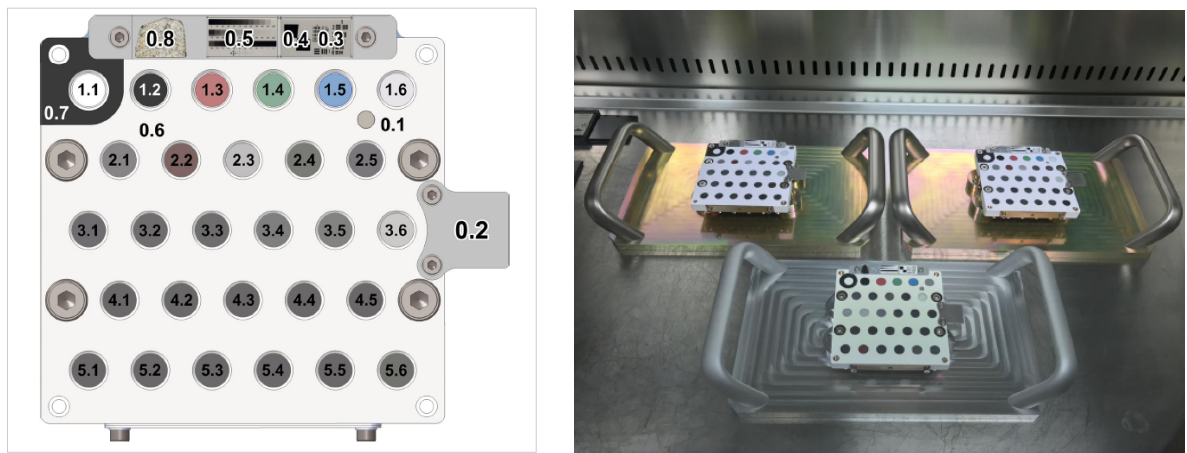


Figura 2.17: Esquema de la SCCT e imagen de algunas de las réplicas de las muestras de calibración.

réplicas del SCCT para complementar la calibración in situ del instrumento durante la misión. El equipo del Área de Cristalografía y Mineralogía de la UVa dispone de una de estas réplicas sobre las que se llevará a cabo la toma de algunos de los espectros que se recogen en este informe.

3. Planteamiento experimental

A lo largo de este capítulo se pretende caracterizar el equipo de trabajo y ajustar sus parámetros a las condiciones en las que opera SuperCam. El principal objetivo es poder contar en Tierra con una instrumentación lo más parecida posible a la instrumentación de Marte. De esta forma, se obtendrá un simulador de SuperCam que sirva de soporte a los datos recibidos del rover Perseverance.

3.1. Calibración del instrumento

La calibración del instrumento consiste en asignar a cada píxel de la CCD un valor del desplazamiento Raman para poder obtener así una representación de la intensidad de la señal frente a $\Delta\nu$. Para ello, se obtiene primero un espectro que permita relacionar cada píxel de la CCD con una longitud de onda λ . Este espectro se suele tomar utilizando lámparas de calibración cuyas líneas de emisión son muy finas y ya están perfectamente caracterizadas. En segundo lugar, se realiza un ajuste de los puntos (número de píxel, λ) a un polinomio de grado 3. Después, se mide la longitud de onda del láser a partir del espectro Raman de una muestra conocida, en este caso, se utiliza el espectro obtenido a partir del diamante. Por último, se asigna a cada píxel un valor de $\Delta\nu$ usando (1.12).

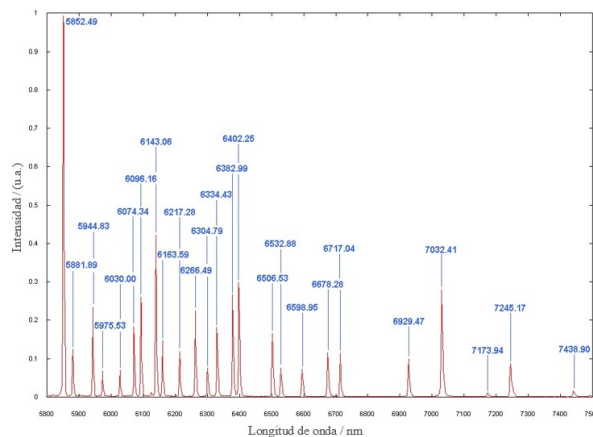


Figura 3.1: Espectro referencia de la lámpara de calibración de Neón.

Puesto que el equipo de trabajo está configurado para obtener señal en un intervalo aproximado de 500-700 nm, se han utilizado una lámpara de neón (Ne) y otra de mercurio y argón (Hg-Ar) ya que presentan numerosas líneas espectrales en el intervalo de interés.

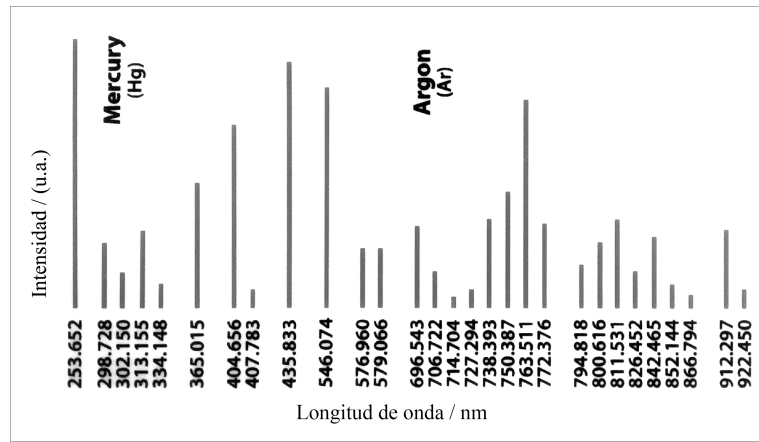


Figura 3.2: Espectro de referencia de la lámpara de calibración de Hg-Ar.

Los espectros de referencia de cada lámpara se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2. Además, se ha utilizado también el espectro LIBS de la placa de titanio de la réplica del SCCT disponible en los laboratorios. Por tratarse de un elemento muy puro, las líneas espectrales que se obtienen del titanio pueden desempeñar la misma función que la que realizan las líneas de emisión de las lámparas y, de hecho, es el método de calibración que utiliza SuperCam. En la Figura 3.3 se muestran las señales que se captan en cada uno de los dos tracks del espectrómetro, previas a la calibración en longitud de onda.

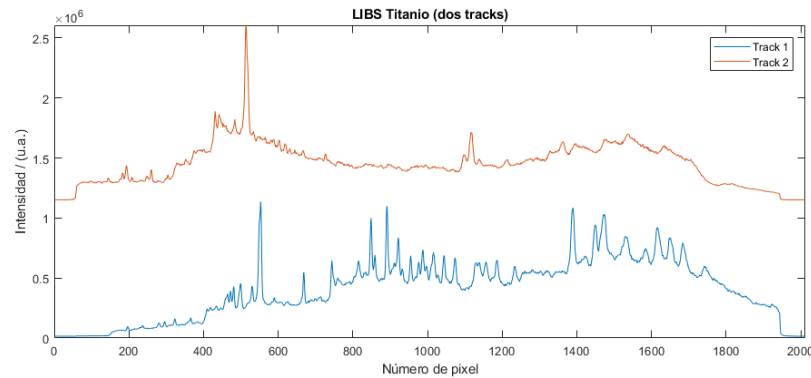


Figura 3.3: Relación intensidad-píxel obtenida para la placa de titanio.

Después de tomar un espectro para cada lámpara, por comparación con los espectros de las Figuras 3.1 y 3.2, se obtienen los datos recogidos en las Tablas 3.1 y 3.2. Los valores en azul corresponden a la lámpara de Ne y los que están en rojo a los de la lámpara de Hg-Ar. De acuerdo con la limitación instrumental del equipo de trabajo, el error total en la determinación del número de píxel es de $E_{\text{núm.píxel}} = 0.001$ (el software no devuelve un número entero de píxel sino que hace un ajuste al centroide con el error especificado, sin embargo, la resolución del equipo está por encima de este valor puesto que, como ya se ha especificado en la Sección 2.1.4.4, cada píxel cubrirá $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ del espectro). Por otro lado, según las referencias de donde se han recogido los espectros de calibración, el error total de cada longitud de onda es $E_{\lambda} = 0.001 \text{ nm}$.

Todos los puntos de interés se han ajustado a un polinomio de grado 3 obteniendo

$$p_{\text{track1}}(x) = -5.2 \cdot 10^{-10}x^3 - 2.4 \cdot 10^{-6}x^2 + 5.4 \cdot 10^{-2}x - 597, \quad (3.1)$$

| Track 1 | |
|------------|---------------------|
| núm. píxel | λ/nm |
| 187.007 | 607.434 |
| 228.010 | 609.616 |
| 316.958 | 614.306 |
| 355.984 | 616.359 |
| 458.992 | 621.728 |
| 553.981 | 626.649 |
| 629.005 | 630.479 |
| 687.049 | 633.443 |
| 784.100 | 638.299 |
| 824.012 | 640.225 |
| 1038.958 | 650.653 |
| 1094.026 | 653.288 |
| 1235.971 | 659.895 |
| 1411.071 | 667.828 |
| 1499.048 | 671.704 |

 Tabla 3.1: *Calibración del track 1.*

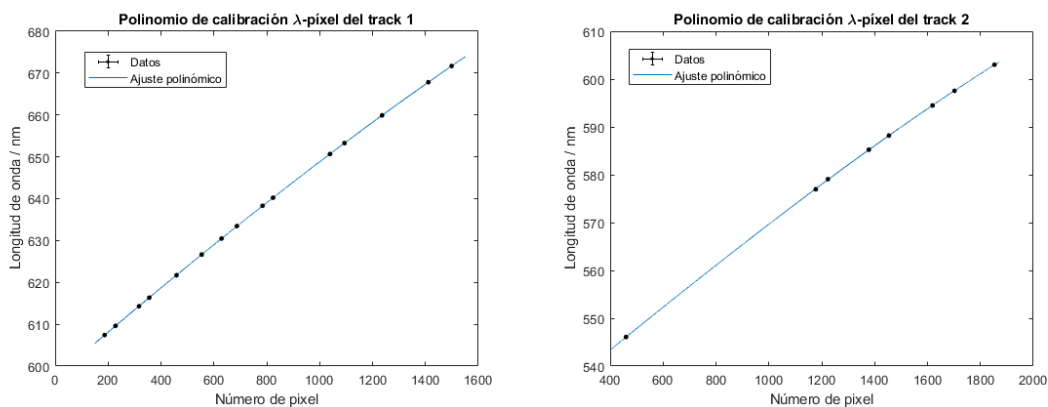
| Track 2 | |
|------------|---------------------|
| núm. píxel | λ/nm |
| 1378.058 | 585.249 |
| 1453.977 | 588.189 |
| 1619.051 | 594.483 |
| 1702.017 | 597.553 |
| 1853.017 | 603.000 |
| 460.081 | 546.074 |
| 1177.297 | 576.960 |
| 1223.178 | 579.066 |

 Tabla 3.2: *Calibración del track 2.*

para el primer track, y

$$p_{\text{track}2}(x) = -1.1 \cdot 10^{-9}x^3 - 4.2 \cdot 10^{-7}x^2 + 4.5 \cdot 10^{-2}x + 525 \quad (3.2)$$

para el segundo. La representación gráfica de estos polinomios se recoge en la Figura 3.4.



(a) *Representación del polinomio de calibración λ -píxel del primer track junto con los datos medidos.* (b) *Representación del polinomio de calibración λ -píxel del segundo track junto con los datos medidos.*

Figura 3.4: *Polinomios de calibración de la longitud de onda λ .*

A partir de los polinomios (3.1) y (3.2) se puede obtener la relación longitud de onda-píxel para el espectro medido sobre la placa de titanio del SCCT, representado en la Figura 3.3. El resultado gráfico se puede observar en la Figura 3.5, donde se muestra claramente que en el track 1 hay numerosos picos (máximos locales de la intensidad del espectro) que pueden utilizarse para obtener un polinomio de calibración análogo a (3.1) si se dispone de un espectro de referencia para el titanio. Sin embargo, el track 2 es más

parco en señales con una buena SNR, lo que obligaría a recurrir a espectros de otros elementos para obtener una buena calibración a partir de este segundo track. En concreto, en el track 1 existen hasta 33 picos de la intensidad claramente identificables, frente a los apenas 4 del segundo track. Los valores donde la longitud de onda alcanza un máximo local de intensidad para los tracks de cada espectro, se muestran en las Tablas 3.3 y 3.4. El segundo track necesitaría completarse, como mínimo, con un elemento abundante en líneas espectrales entre los 620 y los 660 nm.

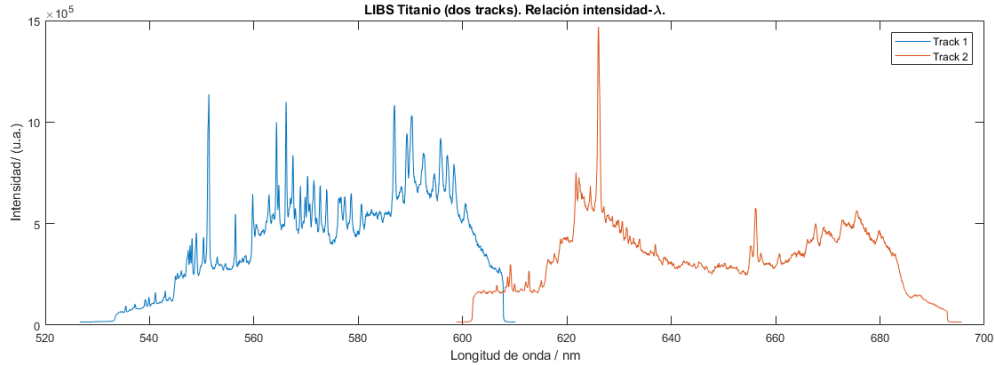


Figura 3.5: Relación intensidad-λ obtenida para la placa de titanio. La superposición entre tracks se debe a la configuración multitrack descrita en la Sección 2.1.4.4.

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| núm. máx. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| λ | | 547.3 | 547.8 | 548.1 | 548.9 | 550.3 | 551.3 | 556.5 | 559.8 | 560.9 | 562.9 |
| núm. máx. | | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| λ | | 564.3 | 564.8 | 566.1 | 567.4 | 568.9 | 570.3 | 571.5 | 572.6 | 574.1 | 576.4 |
| núm. máx. | | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| λ | | 577.4 | 578.8 | 580.5 | 586.9 | 588.1 | 589.3 | 590.2 | 592.7 | 594.6 | 595.8 |
| núm. máx. | | 31 | 32 | 33 | | | | | | | |
| λ | | 597.1 | 598.4 | 600.4 | | | | | | | |

Tabla 3.3: En la tabla se recogen los resultados derivados de la calibración intensidad-λ para el primer track del espectro de calibración de la longitud de onda del titanio (Figura 3.5). En concreto, se muestra el valor de la longitud de onda (λ) para el i-ésimo pico del espectro, con $i \in \{1, \dots, 33\}$, denotado por núm. máx. a la izquierda de cada tabla.)

| | | | | | |
|---------|--|-------|-------|-----|-------|
| núm máx | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| λ | | 609.2 | 612.7 | 626 | 656.2 |

Tabla 3.4: En la tabla se recoge el valor de la longitud de onda λ asociada al i-ésimo máximo (núm. máx.) del espectro de la Figura 3.5, para $i \in \{1, \dots, 4\}$.

A continuación, de acuerdo con el procedimiento descrito, se mide la longitud de onda del láser a partir de un espectro Raman de diamante. Para ello, mediante los polinomios de

calibración (3.1) y (3.2), se obtiene la relación entre la longitud de onda y la intensidad del espectro del diamante medido en el laboratorio. El resultado se muestra en la Figura 3.6. Se tiene que el máximo de intensidad se alcanza en $\lambda = 572.6$ nm (con una resolución espectral de 0.3 nm) y, según la base de datos que se proporciona en <https://rruff.info/>, el desplazamiento Raman del diamante es de $\Delta\nu = (1331.82 \pm 0.01) \text{ cm}^{-1}$ [26]. Por tanto, utilizando (1.12) se concluye que la longitud de onda del láser de trabajo es de $\lambda_l = (532.08 \pm 0.26) \text{ nm}$. Este procedimiento para determinar λ_l es necesario puesto que la longitud de onda del láser varía ligeramente con la temperatura. Además, el espectro Raman del diamante en SuperCam puede utilizarse para comprobar que el láser no se degrada.

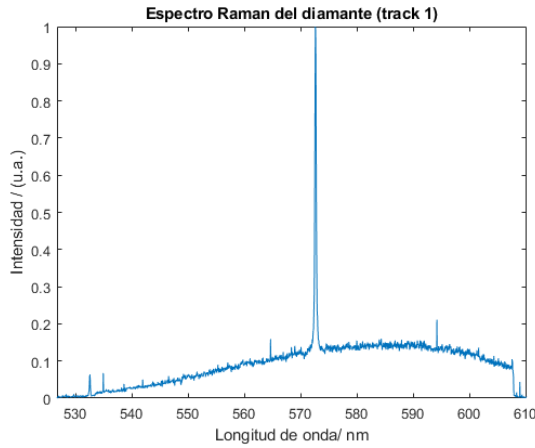
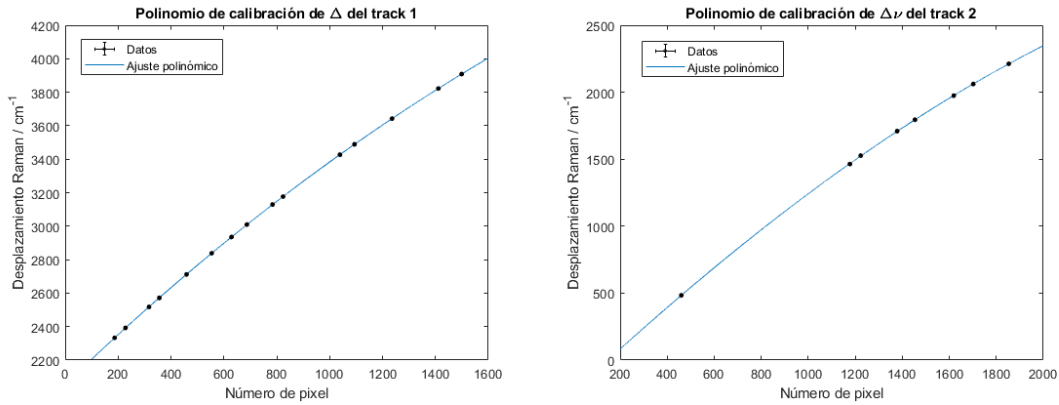


Figura 3.6: Relación intensidad-longitud de onda para el diamante.



(a) Polinomio de calibración $\Delta\nu$ -píxel del primer track (b) Polinomio de calibración $\Delta\nu$ -píxel del segundo track junto con los datos medidos.

Figura 3.7: Polinomios de calibración de $\Delta\nu$.

Una vez conocida la longitud de onda del láser, se utiliza de nuevo la expresión (1.12) para obtener el desplazamiento Raman de los datos de las Tablas 3.1 y 3.2. A partir de los nuevos valores calculados, se rehace el ajuste polinómico y se obtiene como resultado

$$p_{track1}(x) = 8.2 \cdot 10^{-9}x^3 - 2.0 \cdot 10^{-4}x^2 + 1.5 \cdot 10^{-2}x + 2055, \quad (3.3)$$

para el primer track, y

$$p_{track2}(x) = 5 \cdot 10^{-9}x^3 - 2 \cdot 10^{-4}x^2 + 1.7x - 266 \quad (3.4)$$

para el segundo track. Los polinomios (3.3) y (3.4) proporcionan la relación entre el número de píxel y $\Delta\nu$ necesaria para obtener los espectros Raman. La representación gráfica de los mismos se muestra en la Figura (3.7).

Por último, se ha buscado un valor que proporcione una idea de la resolución efectiva del instrumento Raman. Para ello, se ha obtenido el espectro Raman del diamante (se ha pasado la longitud de onda del espectro de la Figura 3.6 a desplazamiento Raman a través de la calibración calculada), se ha corregido su línea de base y, después, se ha ajustado a un perfil de Voigt tomando como parámetros la posición a $\Delta\nu = 1331.82 \text{ cm}^{-1}$, el FWHM a 13.51 cm^{-1} , el 65 % de gaussiana y el 35 % de lorentziana. Este ajuste permitirá comparar los resultados proporcionados por el emulador con los recibidos por SuperCam.

3.2. Caracterización del régimen temporal en Raman y en TRL

Para fijar correctamente los parámetros de trabajo del emulador de SuperCam, se debe buscar el tiempo de retardo y el ancho del gate que permitan registrar el pulso óptimo del espectro Raman a una distancia de 4 m, que es a la que se está trabajando. Con pulso óptimo se denota a la señal de máxima intensidad emitida por la muestra, generada por un disparo láser completo. Si el detector interrumpe la lectura de la señal antes o después de recibir el pulso óptimo, la SNR será evidentemente peor.

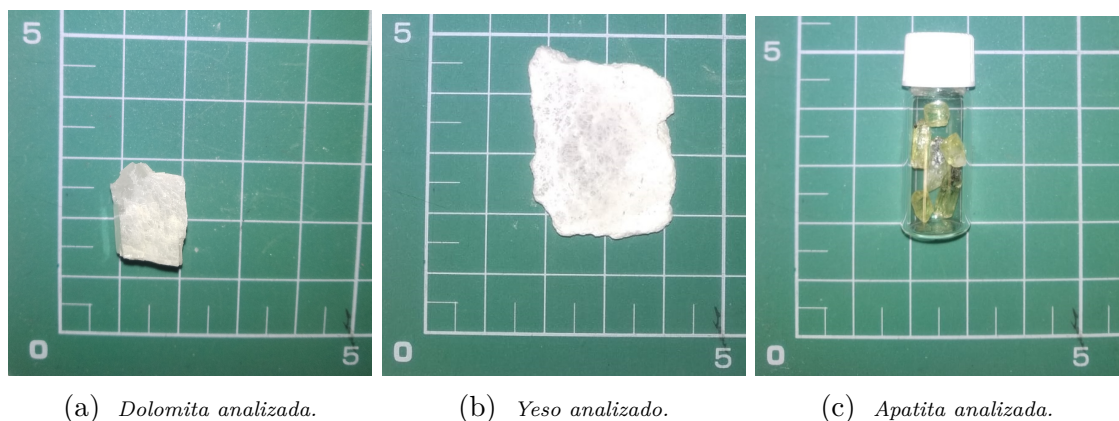


Figura 3.8: Muestras utilizadas en la caracterización del régimen temporal. Las imágenes están tomadas sobre una cuadrícula verde reglada cuyo mínimo valor que puede discriminar es 0.5 cm.

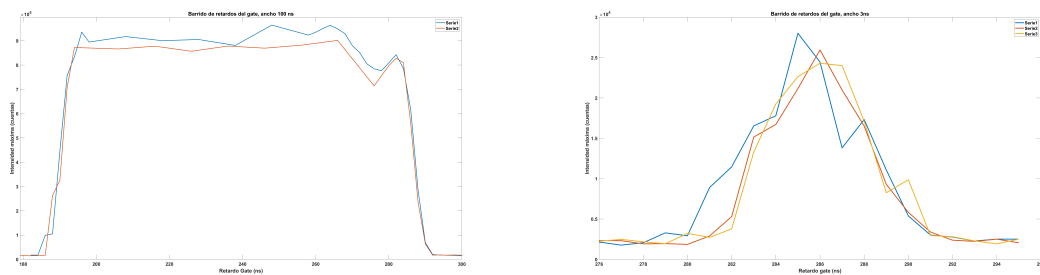
Todos los espectros de esta sección se han tomado con el láser operando a 10 Hz y 100 % de potencia, la CCD a 0.5 s de exposición, la ganancia del intensificador fija en 800, y tomando 50 acumulaciones por espectro.

El procedimiento para encontrar el delay óptimo parte de hacer una selección de minerales de interés sobre los que se tomarán distintos espectros variando el tiempo de retardo y manteniendo el ancho del gate constante. Concretamente, se han usado las muestras de dolomita y yeso que se observan en las Figuras 3.8a y 3.8b. En el caso de la dolomita, se han hecho dos series de datos y, en cada una de ellas, se han medido espectros fijando el

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL RÉGIMEN TEMPORAL EN RAMAN Y EN TRL

ancho del gate en 100 ns y en 3 ns. En el caso del yeso, solo se ha tomado una serie con el ancho del gate fijo en 3 ns.

En la Figura 3.9a se muestra el perfil de la intensidad máxima de la señal captada en función del retardo para las dos series de la dolomita con 100 ns de ancho. El punto $t_D = 194$ ns es el primero para el que se observa una señal generada por un pulso láser entero y, a la vista de la Figura 3.9a, la señal medida coincide con la señal de máxima intensidad hasta los 284 ns de retardo del gate. Es decir, se tiene una región de 90 ns (entre 194 y 284 ns) donde para cualquier valor del retardo del gate, se localizará el pulso óptimo. Las pendientes de la gráfica entre los 184 y los 194 ns, y entre los 284 y los 292 ns, se explican teniendo en cuenta que el pulso del láser tiene un valor nominal de 6 ns de ancho, por lo que al principio solo se observa la señal generada por el inicio del pulso, y entre los 284 y los 292 ns solo se capta la radiación provocada por el final del pulso láser. En la Figura 3.9b se representa gráficamente la intensidad máxima medida en función del retardo para los experimentos con un ancho del gate de 3 ns (tanto del yeso como de las dos series de la dolomita).



(a) Series de la dolomita de 100 ns de ancho del gate. (b) Series de la dolomita y del yeso de 3 ns de ancho.

Figura 3.9: Intensidad máxima frente al tiempo de retardo de las series de 100 ns y de las de 3 ns.

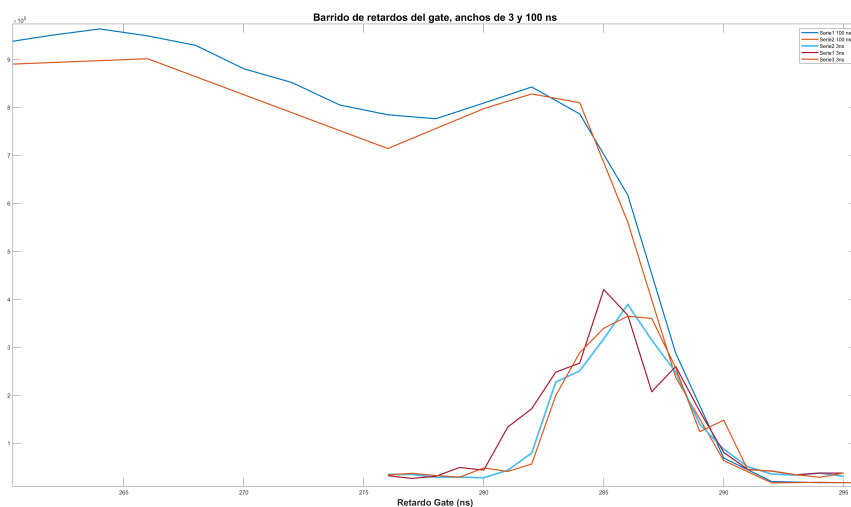


Figura 3.10: Intensidad máxima frente al tiempo de retardo de las series de 100 ns y de las de 3 ns de forma conjunta.

Se pueden apreciar algunas diferencias no significativas entre las series de 3 ns y las de 100 ns en cuanto a los tiempos de retardo. Tal vez se debe a que en las series de 3 ns se utilizó una función automática del software del CCD que puede alterar el tiempo medido. En la Figura 3.10 se superponen, sin escalar, los resultados gráficos obtenidos en todas las series, y se observa una buena relación general entre ellos.

Con estos resultados adquiridos se fija un valor intermedio de 250 ns para el ancho del gate del emulador operando a 4 m de distancia. Es importante tener en cuenta que, después de fijar este parámetro, se puede medir el pulso óptimo tanto para distancias en las que $t_D = 250$ ns es el primer tiempo de retardo que registra una señal generada por un pulso láser completo, como para distancias en las que $t_D = 250$ ns es el máximo retardo permitido para medir un pulso óptimo. Es decir, fijar un valor nominal para el retardo del gate ofrece una cierta *profundidad de campo*, sobre la que se pueden detectar señales óptimas. En este caso, esta profundidad de campo abarca desde los 2.85 hasta los 4.7 m.

Respecto al ancho del gate, siguiendo el principio de operación de SuperCam, se fija en 100 ns para medir la señal Raman.

Ahora, se procede a caracterizar los parámetros de adquisición de la luminiscencia. En primer lugar, se busca el mejor valor para el ancho del gate. Para ello, se mide la señal luminiscente que emite la apatita de la Figura 3.8c manteniendo los mismos parámetros de adquisición que en el caso de la señal Raman, pero dejando fijo el tiempo de retardo en 250 ns e incrementando de forma progresiva el ancho del gate desde 80 μ s hasta 1000 μ s. En la Figura 3.11 se representa la intensidad de las señales obtenidas frente al desplazamiento Raman (en un intervalo de 2000 a 3500 cm^{-1}) para los distintos valores del ancho gate con los que se ha trabajado. Resulta evidente que la intensidad de los picos de luminiscencia es mayor cuanto mayor sea el ancho introducido, de hecho, llega un momento en el que el máximo de la intensidad debido a la luminiscencia es mayor que el máximo asociado al efecto Raman. Esto ocurre a partir de los 500 μ s de ancho como se muestra en la Figura 3.12a. Respecto a la gráfica de esta figura, es importante tener en cuenta que se analizan intensidades escaladas de acuerdo con (1.32). Por tanto, el hecho de que se alcance la estabilidad en 1 a partir de los 500 μ s, no significa que el máximo sea igual en todos los casos ni que no vaya a registrarse una señal luminiscente más intensa a partir de ese valor límite, sino que a partir de los 500 μ s el máximo del espectro se genera por una señal luminiscente y no por efecto Raman.

A continuación, se busca el valor más adecuado del retardo para medir la luminiscencia. Para hacerlo, se procede de forma análoga al caso anterior, pero se mantiene fijo el ancho del gate en 500 μ s, y se varía el retardo a medida que se van tomando distintos espectros. En este desarrollo experimental, se han tomado 26 valores para el retardo entre los 50 μ s y los 3000 μ s. En la Figura 3.13 se muestran algunos espectros de la apatita para distintos valores del tiempo de retardo, y en la Figura 3.12b se muestra de forma explícita la dependencia de la intensidad máxima del espectro con el valor del retardo fijado. Está claro que cuanto mayor sea el delay, menor es la intensidad de la señal registrada, por tanto, cuando se quiera medir solo la señal luminiscente, se aconseja usar el mínimo delay posible que no permita detectar el efecto Raman. En este caso concreto, se ha optado por el valor de $t_D=500$ ns.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL RÉGIMEN TEMPORAL EN RAMAN Y EN TRL

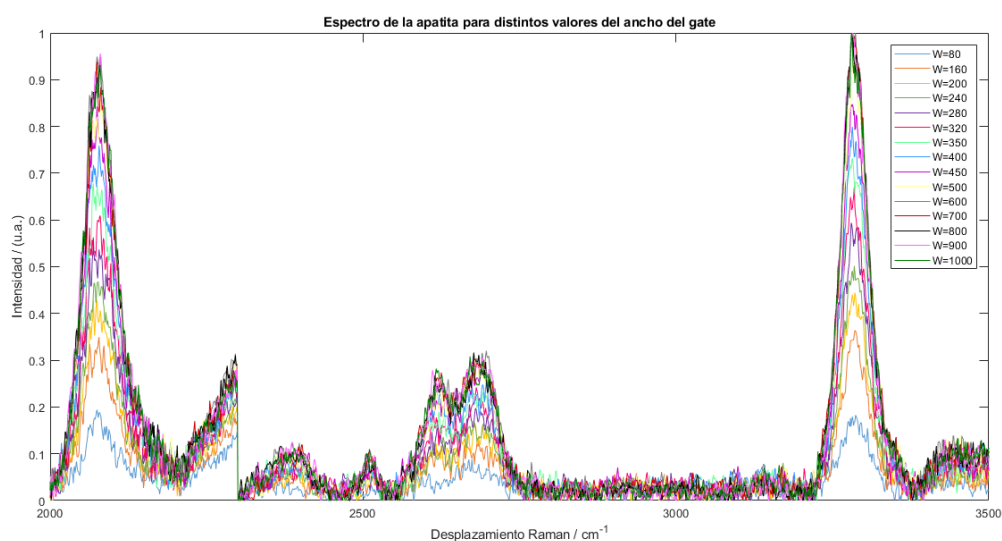
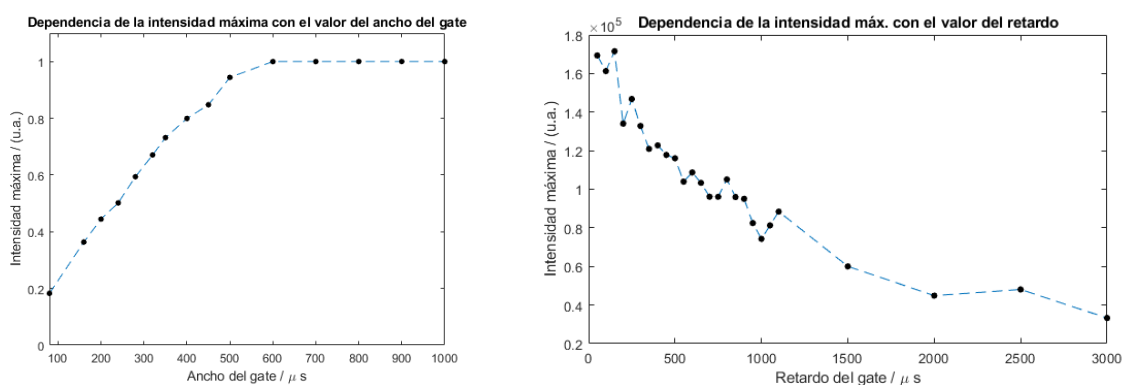


Figura 3.11: Espectros de la apatita analizada desde los 2000 cm^{-1} hasta los 3500 cm^{-1} . Los distintos resultados se corresponden con distintos valores del ancho del gate.



(a) Representación de la relación entre la intensidad máxima debida a la luminiscencia y el ancho del gate del gate.
 (b) Representación de la relación entre la intensidad máxima debida a la luminiscencia y el retardo del gate del intensificador.

Figura 3.12: Dependencia de la intensidad máxima medida con distintos parámetros del intensificador.

En resumen, en esta sección se ha hecho un análisis para poder determinar los parámetros de adquisición con los que se trabajará a partir de ahora. En concreto:

- Si solo se quiere detectar la señal Raman, se fija el retardo en 250 ns y el ancho del gate en 100 ns.
- Si solo se quiere detectar la señal luminiscente, se fija el retardo en 500 ns (podría haberse utilizado cualquier valor a partir de los 284 ns como se ha detallado previamente) y el ancho del gate a 1 ms (se podría haber elegido también valores más pequeños pero a costa de reducir la intensidad detectada).
- Para detectar tanto la luminiscencia como el efecto Raman, se lleva a cabo una combinación entre los parámetros de los dos casos anteriores. Así pues, se fija el retardo en 250 ns y el ancho en $500\ \mu\text{s}$. Como se ha visto en la Figura 3.11, un ancho del gate mayor dificultaría la observación del efecto Raman.

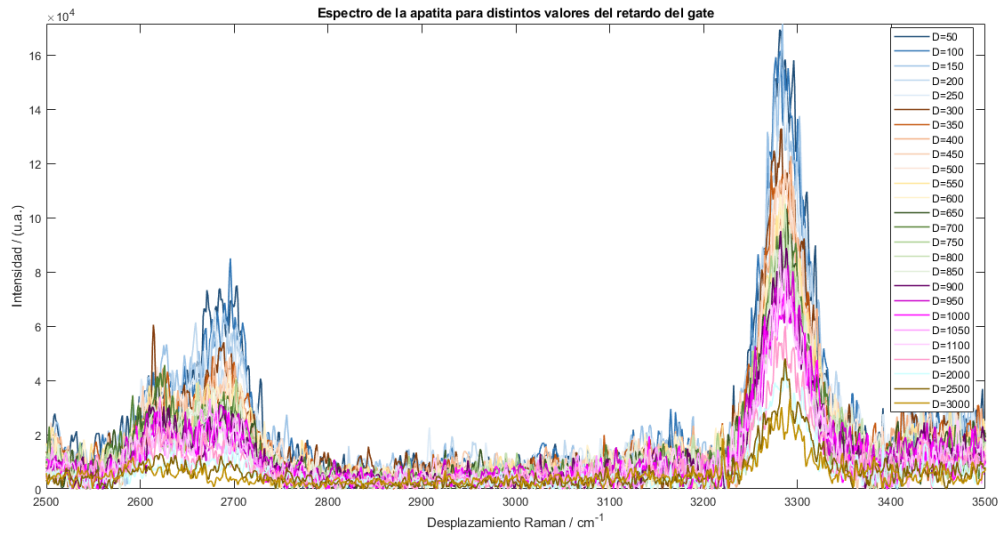
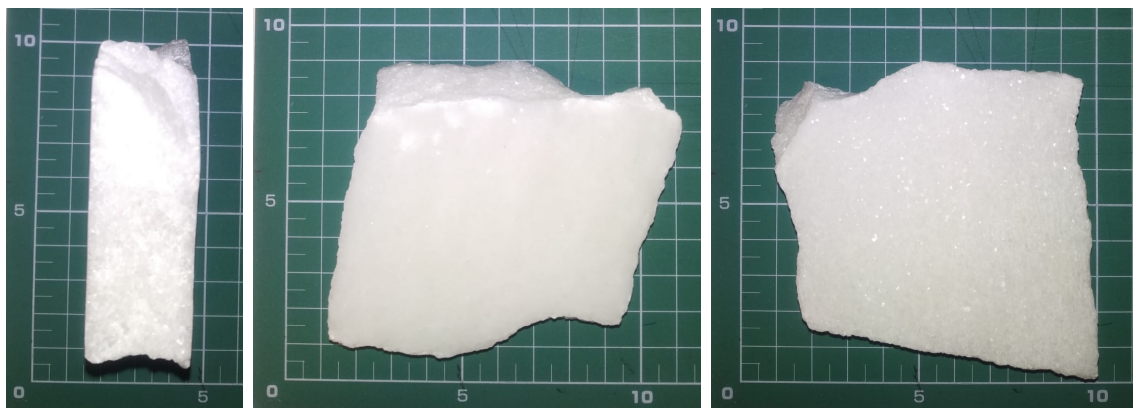


Figura 3.13: Espectros Raman de la apatita analizada desde los 2500 cm^{-1} hasta los 3500 cm^{-1} , sin escalar. Los distintos resultados se corresponden con distintos valores del retardo del gate.

3.3. Ajuste del láser a las condiciones de SuperCam

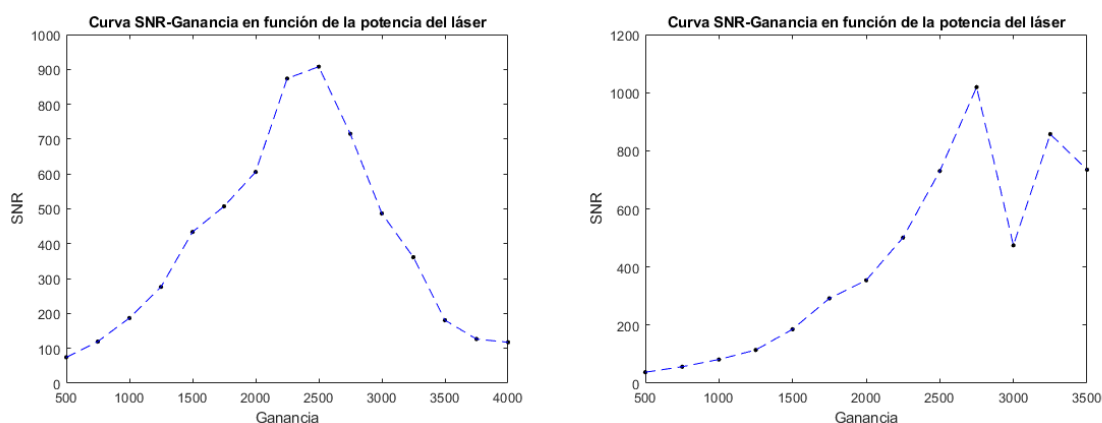
El objetivo de esta sección es determinar cómo varía la SNR de los espectros cuando se toman en las mismas condiciones que en las que opera el rover Perseverance. En particular, se pretende analizar la SNR de los espectros obtenidos sobre una misma muestra (el mármol blanco de la Figura 3.14) al variar la potencia del láser y la ganancia del intensificador.



(a) Vista lateral. (b) Parte frontal esmerilada. (c) Parte trasera mate.

Figura 3.14: Mármol blanco de Macael analizado sobre la misma plantilla verde que la utilizada en la Figura 3.8.

Cada espectro se ha tomado en el régimen de acumulaciones (100 accs. por espectro), con una frecuencia láser de 2 Hz y, para replicar las condiciones de SuperCam, se ha fijado el retardo del gate en 250 ns y el ancho del mismo en 100 ns. Primero, se han tomado espectros para una potencia láser del 70% con variaciones de la ganancia entre 500 y



(a) Dependencia de la SNR con la ganancia del intensificador para una potencia láser del 70 %. (b) Dependencia de la SNR con la ganancia del intensificador para una potencia láser del 65 %.

Figura 3.15: Relación de la SNR con la ganancia del intensificador para distintas potencias del láser.

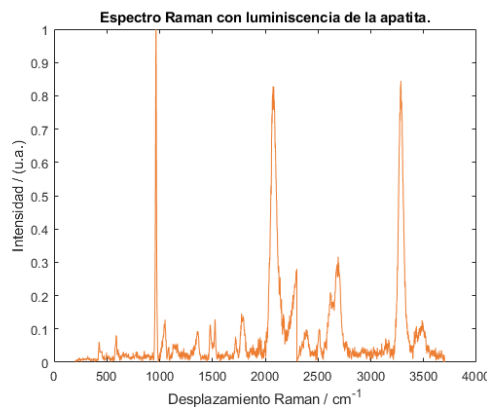
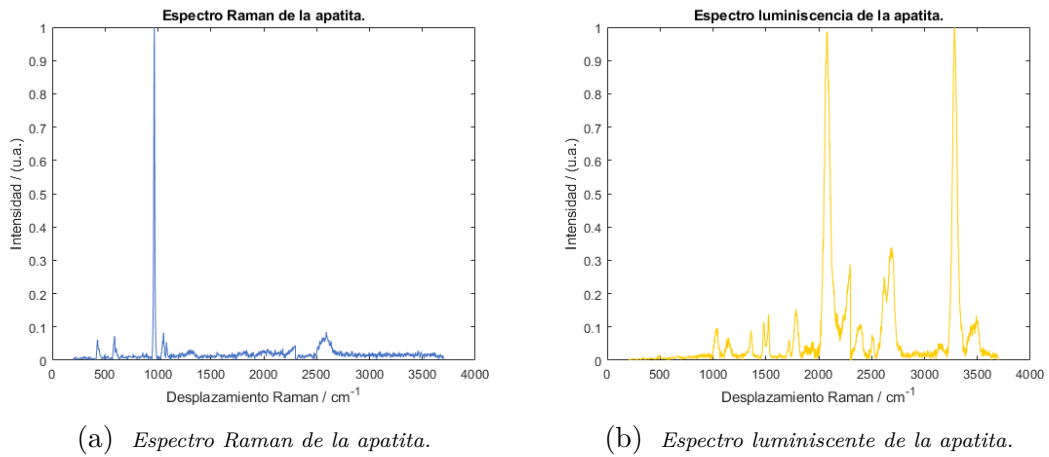
4000. Los resultados obtenidos para la SNR se muestran gráficamente en la Figura 3.15a. Posteriormente, se ha realizado el mismo experimento fijando la potencia en 65 %. Los resultados gráficos se encuentran en la Figura 3.15b. Se ha procedido de forma análoga para una potencia láser del 60 %. Sin embargo, para valores de esta potencia o menores, no se obtiene señal Raman a la distancia a la que se está desarrollando el experimento.

De las gráficas de la Figura 3.15 se concluye que aumentar la ganancia no siempre se traduce en un aumento de la relación señal ruido. En la gráfica para una potencia láser de 65 % de la Figura 3.15b, se observa una disminución de la SNR mayor que la esperada cuando la ganancia toma un valor de 3000. Esto puede deberse a fluctuaciones de la potencia del láser. Comparando los resultados obtenidos en esta sección con espectros de SuperCam en Tierra [26], se ha decidido utilizar una potencia láser del 70 % y una ganancia del intensificador de ~ 1500 cuando se toman espectros en condiciones de SuperCam.

3.4. Análisis de algunos minerales interesantes

A continuación, se adjuntan los espectros obtenidos en condiciones de máxima irradiancia para algunos de los minerales de interés descritos en la Sección 1.8. En primer lugar se analiza la apatita de la Figura 3.8c. Para ello, con la intención de homogeneizar los resultados, se suman los espectros obtenidos sobre tres puntos diferentes del mineral, tomados con los parámetros de adquisición detallados en la Sección 3.2. El resultado obtenido para este mineral presenta una intensa luminiscencia además de una clara señal Raman situada en 965 cm^{-1} , lo cual caracteriza a la apatita. Los resultados se muestran en la Figura 3.16. De acuerdo con [23], los máximos de intensidad generados por la luminiscencia en el espectro de la apatita son provocados, fundamentalmente, por las transiciones electrónicas del ión samario Sm^{3+} .

Se ha decidido analizar otra muestra de apatita, obteniendo resultados análogos al caso anterior, por lo que solo se muestra el espectro conjunto del efecto Raman y de la luminiscencia en la Figura 3.17.



(c) *Espectro Raman y espectro luminiscente de la apatita.*

Figura 3.16: *Espectros de la apatita.*

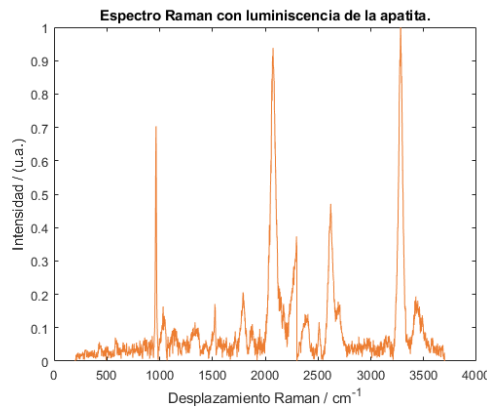


Figura 3.17: *Espectro Raman y luminiscente de la segunda muestra de apatita analizada.*

Ahora, se obtiene el espectro Raman de tres muestras diferentes con intención de caracterizarlas (solo se analiza la detección del efecto Raman puesto que no se ha observado luminiscencia). Los minerales seleccionados se representan en las Figuras 3.18 y 3.19. Al igual que con las apatitas de análisis, se han tomado espectros sobre varios puntos de los minerales de estudio para, posteriormente, sumarlos y obtener un espectro final más representativo de la muestra y con mejor SNR.

3.4. ANÁLISIS DE ALGUNOS MINERALES INTERESANTES

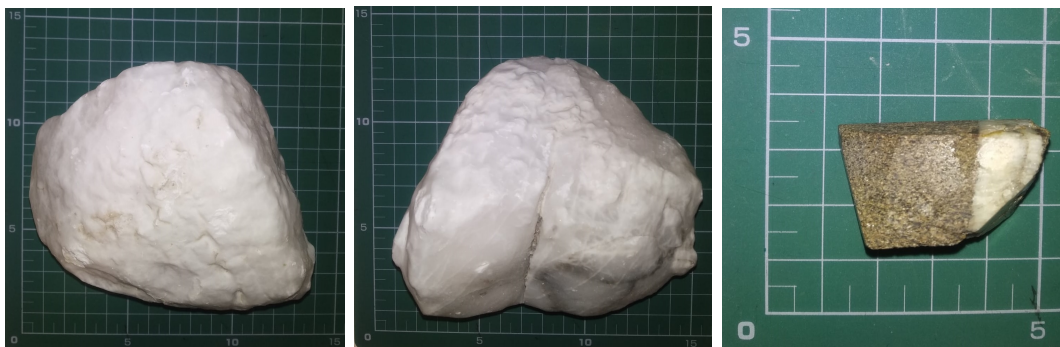


Figura 3.18: La imagen central y la de la izquierda se corresponden con distintas posiciones de la primera muestra analizada. En la imagen de la derecha puede observarse la segunda muestra de estudio. Los valores numéricos que aparecen en las tres fotos, se corresponden con valores de la distancia en cm.

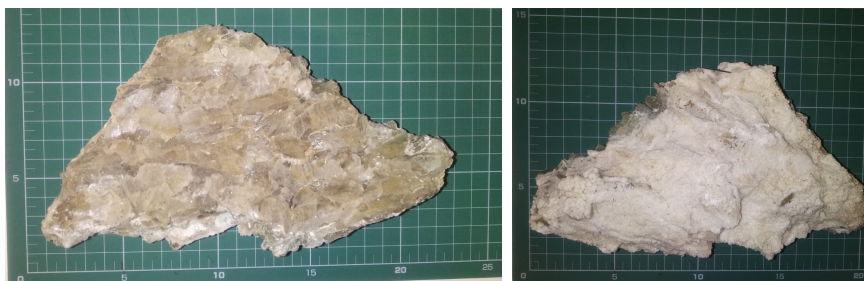


Figura 3.19: Distintas posiciones de la tercera muestra analizada sobre la misma cuadrícula verde que la que se ha fotografiado en la Figura 3.18.

Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.21. La posición tanto del máximo de intensidad del espectro como de los picos secundarios (máximos locales del espectro) permiten asegurar que la primera y la tercera muestra son minerales de yeso. Respecto al segundo material estudiado, el máximo de intensidad está posicionado donde lo alcanzaría la calcita, sin embargo, las características de la muestra evidencian que no se trata de este mineral. Se concluye, por tanto, que es una arenisca formada por componentes detríticos de calcita y de otros minerales que no han sido detectados por el instrumento de trabajo.



Figura 3.20: Lateral del yeso de la Figura 3.19.

Después de la identificación de los minerales, se observa que el segundo yeso analizado (Figura 3.19), presenta una ligera zona de coloración verde sobre uno de sus laterales, tal

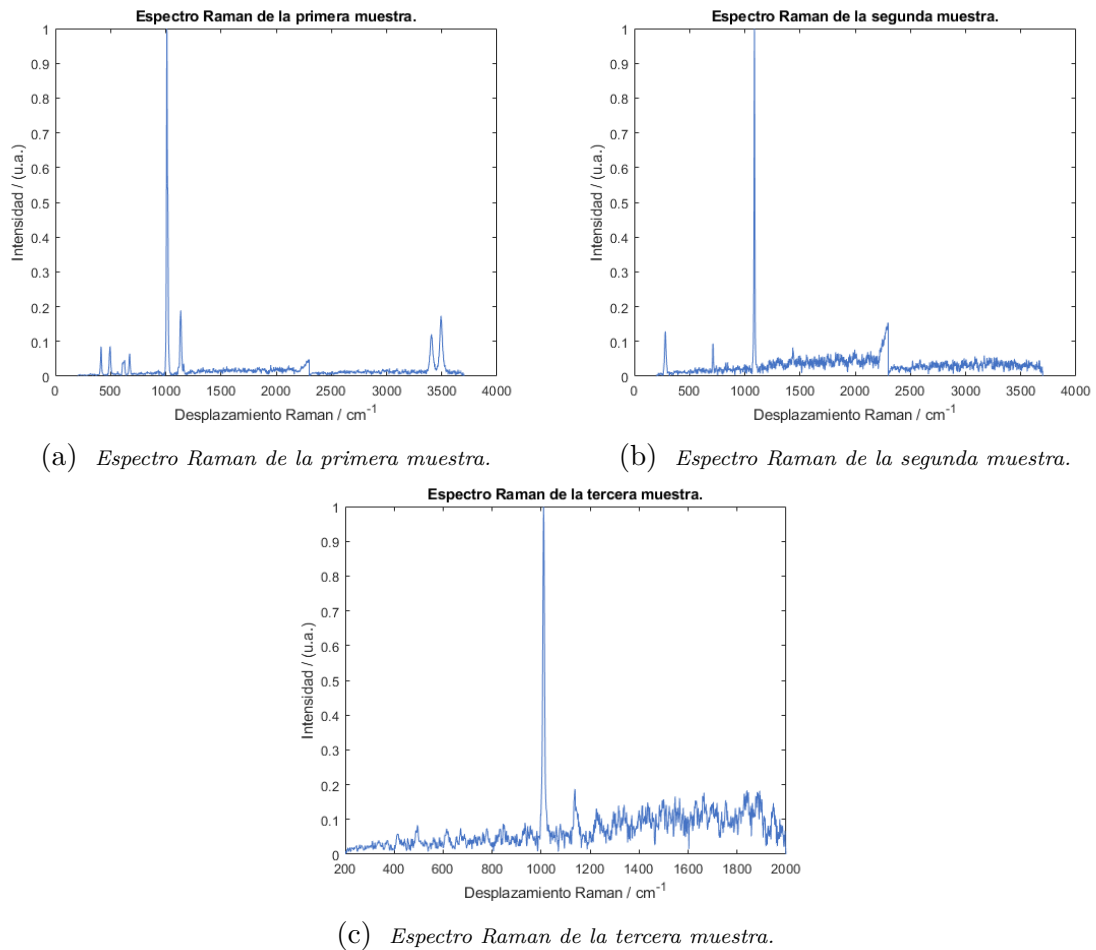


Figura 3.21: *Espectros de las muestras desconocidas analizadas. Finalmente, los estudios revelan que la primera y la tercera muestra son minerales de yeso, y la segunda es una arenisca compuesta por granos de calcita, entre otros materiales.*

y como puede verse en la Figura 3.20. Podría deberse a la formación de algas sobre el mineral, por lo que constituiría un posible ejemplo de presencia de biomarcadores sobre minerales. Con intención de caracterizarlo, se han tomado espectros sobre esta zona, pero no se han obtenido variaciones respecto al espectro de la Figura 3.21c.

3.5. Análisis de carbonatos

En esta sección, se analizan algunos de los carbonatos de mayor importancia para la misión espacial, según se ha detallado en la Sección 1.8. En cada muestra de análisis se seleccionan varios puntos (entre 3 y 5) sobre los que se toman tres espectros con los parámetros de adquisición fijados en la Sección 3.2. Es decir, el primer espectro de cada punto busca identificar los picos de intensidad generados por efecto Raman; con el segundo espectro se trata de identificar solo la señal luminiscente que emiten las muestras; y el tercer espectro tomado sobre cada punto recoge la información de los dos espectros anteriores, esto es, busca detectar tanto el efecto Raman como la emisión de luminiscencia. Posteriormente, sobre cada espectro se lleva a cabo la oportuna corrección de la línea de base y, finalmente, se suman por separado los espectros de cada tipo (Raman, luminiscencia y Raman con

luminiscencia), con objeto de mejorar la relación señal-ruido de los resultados. Señalar además que, en esta sección, los espectros se toman operando con una frecuencia láser de 10 Hz, con una exposición del CCD fija en 0.5 s, y con una ganancia del intensificador que varía entre 1000 y 2000. En este informe, solo se mostrarán los espectros de la luminiscencia cuando la señal que genera sea suficientemente intensa.

Las imágenes de los minerales que se han utilizado en este experimento están tomadas sobre una cuadrícula verde reglada cuyo mínimo valor que puede discriminar es 0.5 cm, y se pueden ver en las Figuras 3.22a - 3.25c.

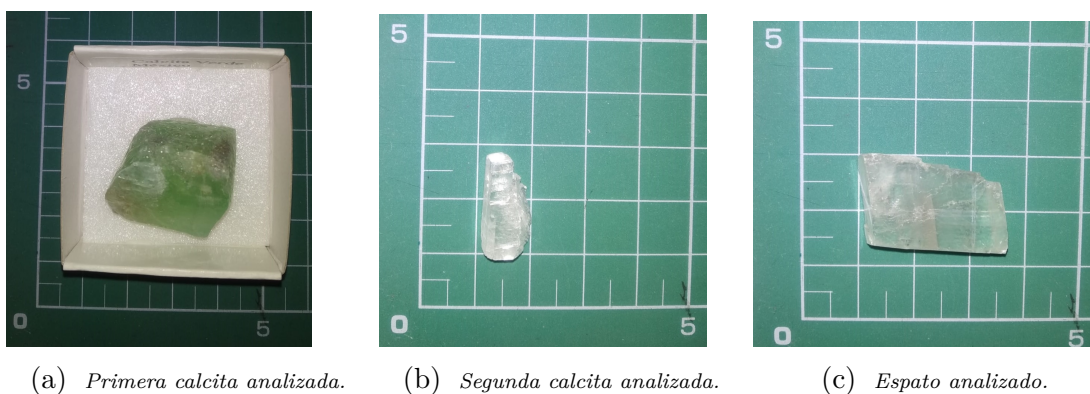


Figura 3.22: *Primeros carbonatos analizados.*



Figura 3.23: *Distintas posiciones de la magnesita analizada.*

El primer objetivo de esta sección es caracterizar los minerales de trabajo. Para ello, se sigue el procedimiento experimental descrito anteriormente operando en condiciones de máxima irradiancia, es decir, con una potencia láser del 100 % y tomando 50 acumulaciones por espectro. La Figura 3.26 muestra los resultados obtenidos experimentalmente y, observando la posición de los distintos picos de los espectros, se puede concluir que:

- La primera muestra analizada (Figura 3.22a) es calcita. Su coloración verde se debe a la presencia de impurezas, posiblemente cationes de calcio. Se descarta que el color esté provocado por la presencia de tierras raras puesto que no se observa luminiscencia.
- La segunda muestra de estudio (Figura 3.22b) es también calcita. En este caso, se trata de una muestra sin coloración.

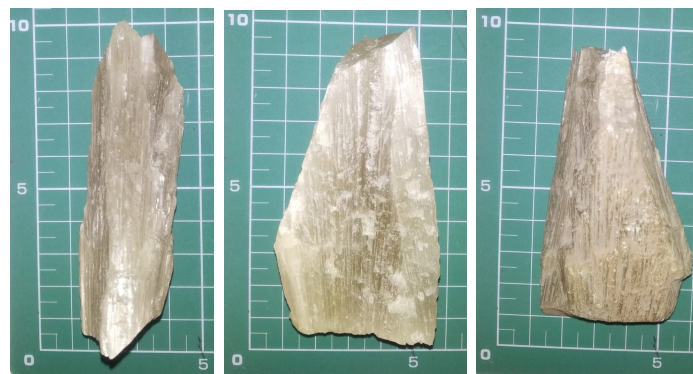
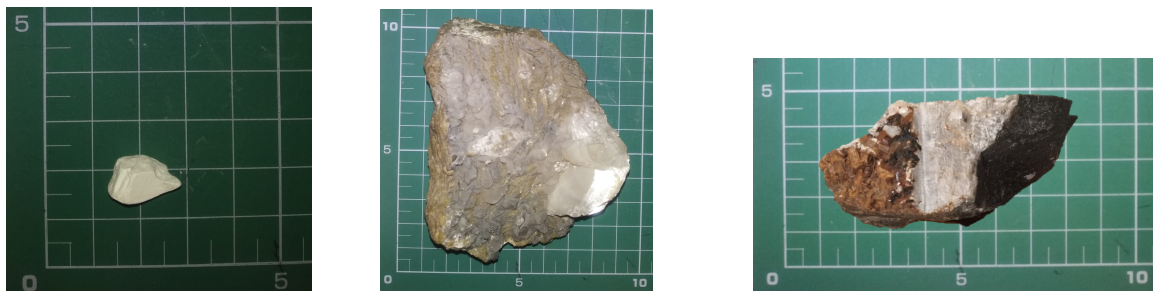


Figura 3.24: *Distintas posiciones del aragonito analizado.*



(a) *Huntita analizada.*

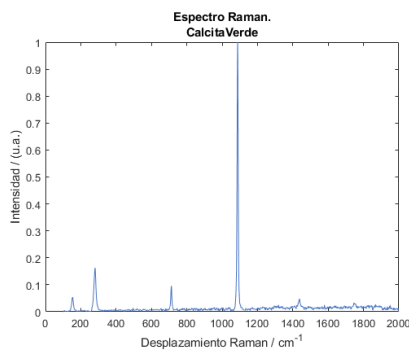
(b) *Siderita analizada.*

(c) *Ankerita analizado.*

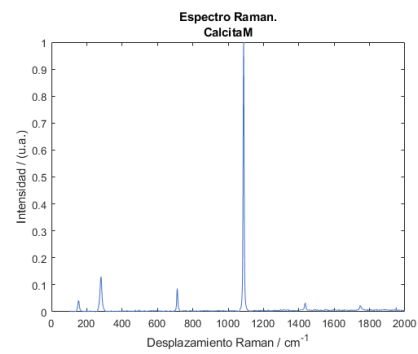
Figura 3.25: *Otros carbonatos de estudio.*

- El tercer espectro se corresponde con una muestra de espato de Islandia (Figura 3.22c). Mediante los espectros Raman solo se puede deducir que es una calcita, pero la clara birrefringencia que se observa, permite concluir qué tipo de calcita es.
- El cuarto espectro muestra el resultado derivado del análisis de una magnesita (Figura 3.23).
- La quinta muestra (Figura 3.24) es un mineral de aragonito. Para distinguirlo correctamente de la calcita, se han estudiado los picos Raman secundarios, en los que la diferencia entre las posiciones que ocupan en uno y otro espectro es más clara que en el caso del máximo de intensidad Raman.
- El sexto mineral de estudio ha sido una siderita (Figura 3.25b).
- Finalmente, se ha analizado la muestra de la Figura 3.14, que ya se había dicho que era un trozo de mármol blanco en la Sección 3.3.

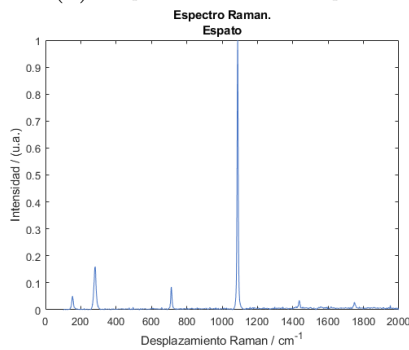
A raíz de estos resultados, remarcar que se necesita recurrir a picos secundarios de los espectros para poder llevar a cabo una correcta identificación de las muestras, ya que no siempre quedan caracterizadas por la posición de su máximo (como puede comprobarse en la Figura 3.27). Por ejemplo, resultaría muy difícil distinguir calcita de aragonito si no se pueden observar los picos secundarios de este mineral entre los 100 y los 250 cm^{-1} . Teniendo en cuenta que SuperCam, empieza su rango espectral en los 400 cm^{-1} , no se espera que pueda diferenciar estos dos minerales.



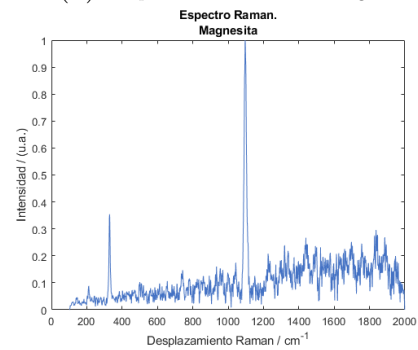
(a) *Espectro Raman de la primera calcita.*



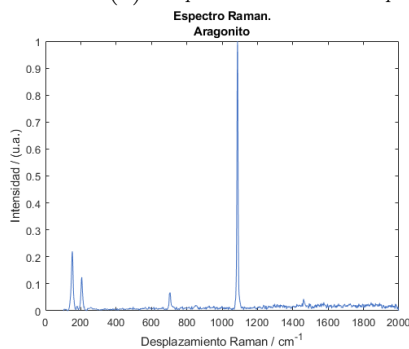
(b) *Espectro Raman de la segunda calcita.*



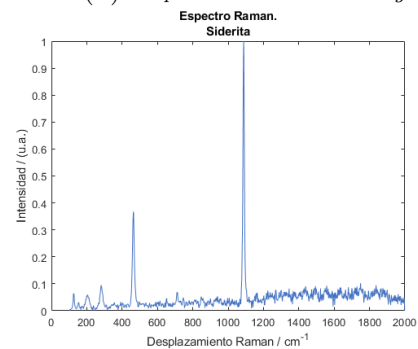
(c) *Espectro Raman del espato.*



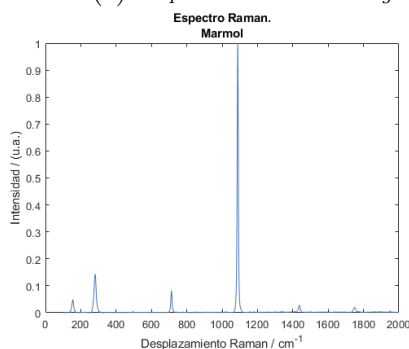
(d) *Espectro Raman de la magnesita.*



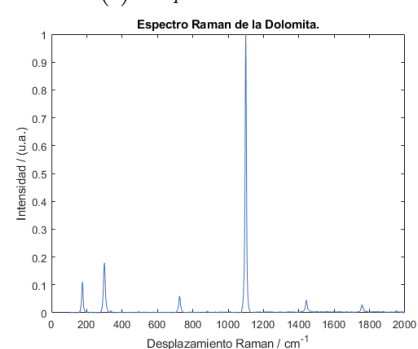
(e) *Espectro Raman del aragonito.*



(f) *Espectro Raman de la siderita.*



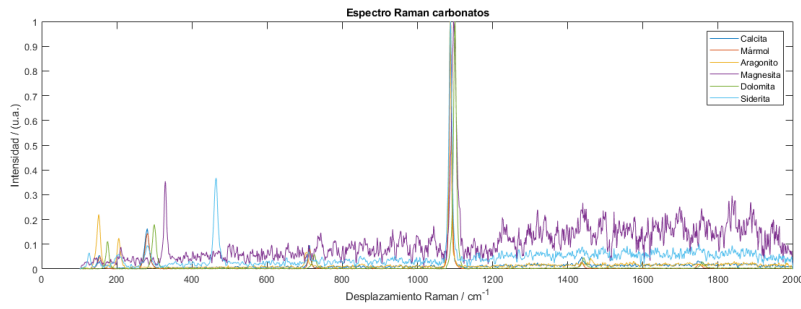
(g) *Espectro Raman del mármol blanco de Macael.*



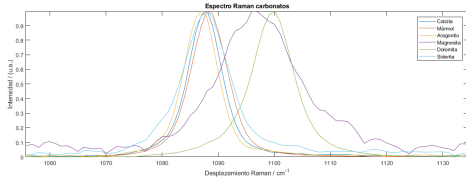
(h) *Espectro Raman de la dolomita.*

Figura 3.26: *Espectros Raman sobre distintos carbonatos seleccionados.*

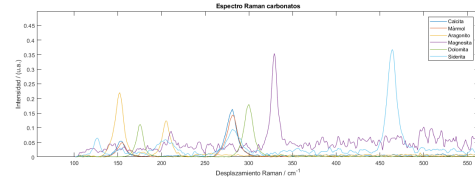
Ahora, lo que se pretende es conocer la calidad de los espectros tomados por SuperCam. Para ello, se miden los espectros Raman sobre las mismas muestras de las Figuras 3.22-3.25, pero operando bajo las condiciones de SuperCam (SCC o *SuperCam conditions*) que



(a) Espectros Raman de todos los carbonatos.



(b) Espectros Raman de todos los carbonatos en la zona donde se alcanza el máximo de intensidad.



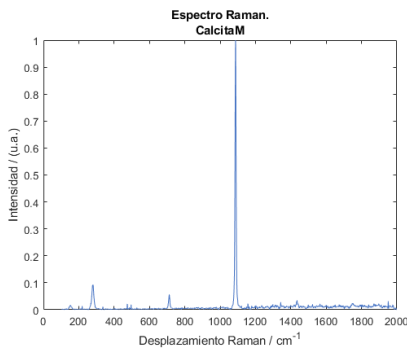
(c) Espectros Raman de todos los carbonatos entre los 100 y los 550 cm^{-1} .

Figura 3.27: Espectros Raman a distintas escalas de todos los carbonatos seleccionados.

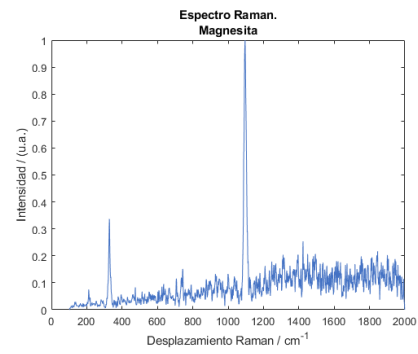
se han caracterizado en la Sección 3.3, es decir, con una potencia del láser del 70% y una ganancia del gate fija aproximadamente en 1500 (se variará sutilmente cuando el espectro lo requiera). En cuanto a los demás parámetros, se ha utilizado una frecuencia de 2 Hz, un retardo de 250 ns y un ancho del gate de 100 ns (utilizando las condiciones de adquisición descritas en la Sección 3.2), y se han tomado 150 acumulaciones por espectro. Indicar también que no se han analizado exactamente las mismas muestras que en el caso anterior, puesto que se ha incorporado la ankerita de la Figura 3.25c y la huntita de la Figura 3.25a y, sin embargo, no se han estudiado ni la primera calcita de coloración verdosa, ni el mármol blanco. A modo de observación, señalar que los resultados que se derivan de este experimento concreto sirven también para describir los espectros de muestras que necesitan ser tratadas con una menor irradiancia porque, de lo contrario, podrían dañarse. Los espectros Raman obtenidos se representan en las Figuras 3.28. Lo interesante es observar cómo varía la SNR en función de las condiciones empleadas.

Sobre las mismas muestras con las que se ha trabajado en esta sección, se han tomado espectros LIBS. A partir de ellos, se han derivado los resultados recogidos en la Figura 3.29. Estas gráficas representan indicadores univariantes calculados a partir de la intensidad de los picos del espectro LIBS del hierro (Fe), calcio (Ca) y magnesio (Mg) que devuelven las muestras. En función de las concentraciones de cada elemento se puede caracterizar la composición elemental de los minerales de análisis. Los resultados a los que se llega pueden utilizarse para identificar las muestras que son indistinguibles para la espectrometría Raman.

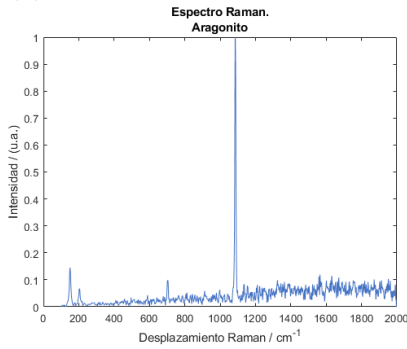
Los resultados gráficos ponen de manifiesto el alto grado de complementariedad entre las técnicas LIBS y Raman. Cada color de la Figura 3.29 representa un mineral diferente, por lo que puede ser inmediata su identificación si los puntos de análisis se encuentran sobre la zona característica de un único mineral. Si por el contrario se encuentra en una zona compartida con otras especies minerales (como los puntos morados y negros de las gráficas de la izquierda), es imposible su identificación por LIBS.



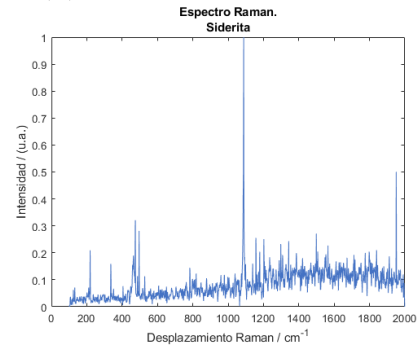
(a) Espectro Raman en SCC de la segunda calcita.



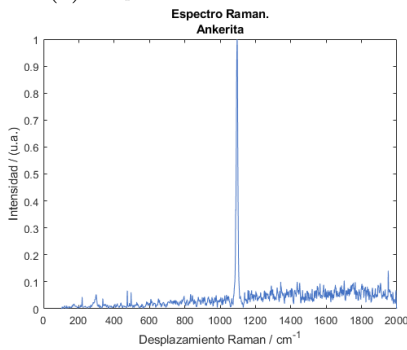
(b) Espectro Raman en SCC de la magnesita.



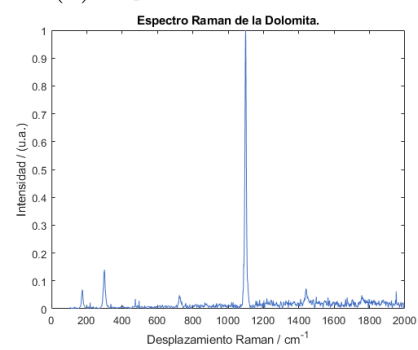
(c) Espectro Raman en SCC del aragonito.



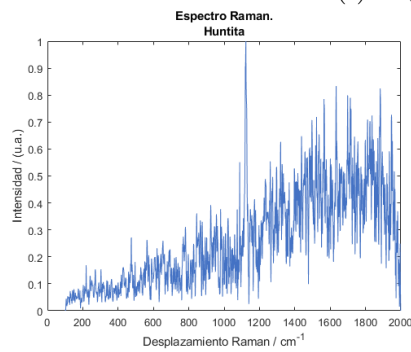
(d) Espectro Raman en SCC de la siderita.



(e) Espectro Raman en SCC de la ankerita.

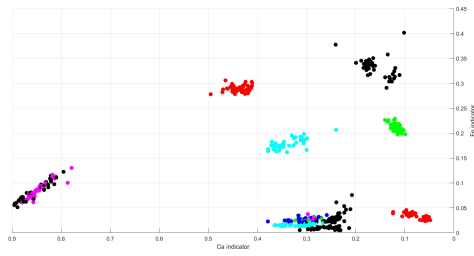


(f) Espectro Raman en SCC de la dolomita.

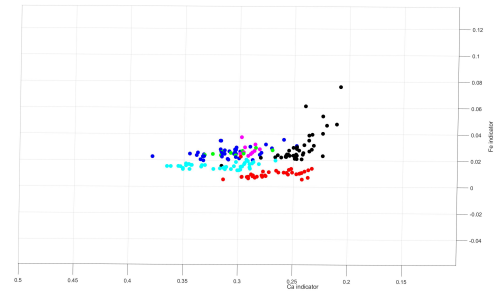


(g) Espectro Raman en SCC de la huntita.

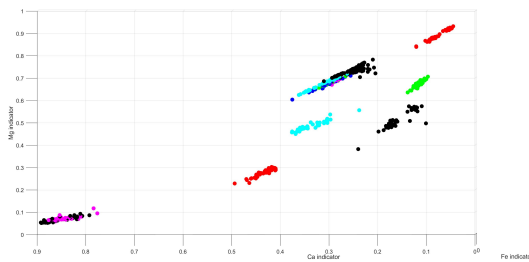
Figura 3.28: Espectros Raman tomados imitando las condiciones de SuperCam sobre distintos carbonatos seleccionados.



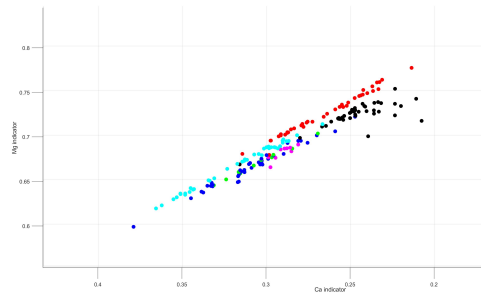
(a) La agrupación de puntos rosas y negros en la esquina inferior izquierda es aragonito y calcita; los puntos rojos de la parte central son calcita+siderita; y los puntos rojos de la esquina inferior derecha son magnesita.



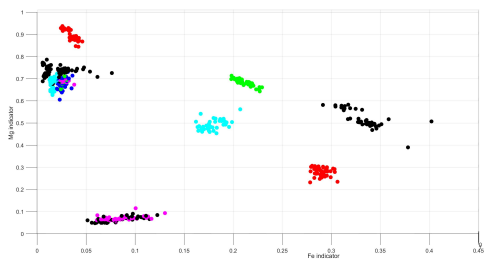
(b) Ampliación del cluster de la Figura 3.29a.



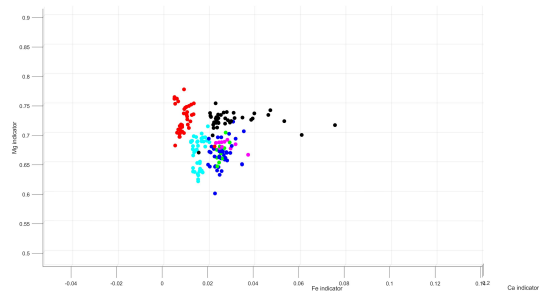
(c) La agrupación de puntos rosas y negros en la esquina inferior izquierda es aragonito y calcita; los puntos rojos de la esquina superior izquierda son calcita+siderita; y los puntos rojos de la parte superior derecha, magnesita.



(d) Ampliación del cluster de la Figura 3.29c.



(e) La agrupación de puntos rosas y negros en la esquina inferior izquierda es aragonito y calcita; los puntos rojos de la esquina superior izquierda son magnesita; y los puntos rojos de la parte inferior derecha, calcita+siderita.



(f) Ampliación del cluster de la Figura 3.29e.

Figura 3.29: Indicadores univariantes obtenidos tras el análisis de espectros LIBS. En todas las gráficas de la izquierda los puntos verdes aislados representan magnesita+siderita; los puntos azul claro aislados, ankerita; y los puntos negros aislados, siderita. Las agrupaciones de puntos o clusters que no se pueden diferenciar en las gráficas de este lado, se muestran en las gráficas de la derecha. En ellas, los puntos verdes representan calcita-magnesita 30 % KBr; los rosas, calcita-magnesita 20 % KBr; los azul oscuro, calcita-magnesita; los negros, dolomita-magnesita; los azul claro, dolomita; y los rojos, huntita. La simbología particular de cada gráfica se especifica bajo la misma.

3.6. Espectros Raman del SCCT

Por último, se han tomado espectros Raman sobre las distintas muestras de calibración de la réplica del SCCT disponible en las instalaciones de la UVa.

En este apartado de estudio, se definen adicionalmente otros dos modos de operación. Ambos utilizan el láser a una frecuencia de 10 Hz con una potencia del 70 %, y devuelven espectros producidos por 400 disparos del láser. Sin embargo, el primer modo opera con

un solo co-add (lo que le obliga a tomar 400 acumulaciones para obtener un espectro), y el segundo opera con n_c co-adds, de forma que necesita $400/n_c$ acumulaciones (o alguna más si el cociente no es un número entero) para dar el espectro.

Los espectros obtenidos para algunas de las muestras del SCCT con 400 acumulaciones y 1 co-add (primer modo de operación) se muestran en la Figura 3.30. En concreto se pueden ver los espectros correspondientes a los objetivos TSRICH, ankerita, siderita y TSERP. No hace falta comparar los espectros de la siderita y la ankerita obtenidos en las secciones posteriores para saber que los resultados en general no son buenos. De aquí, se deduce que el proceso de fabricación de las muestras [22] destruye la estructura elemental de los minerales, con la consecuente reducción de la emisión Raman de los objetivos, que solo será visible para algunas muestras.

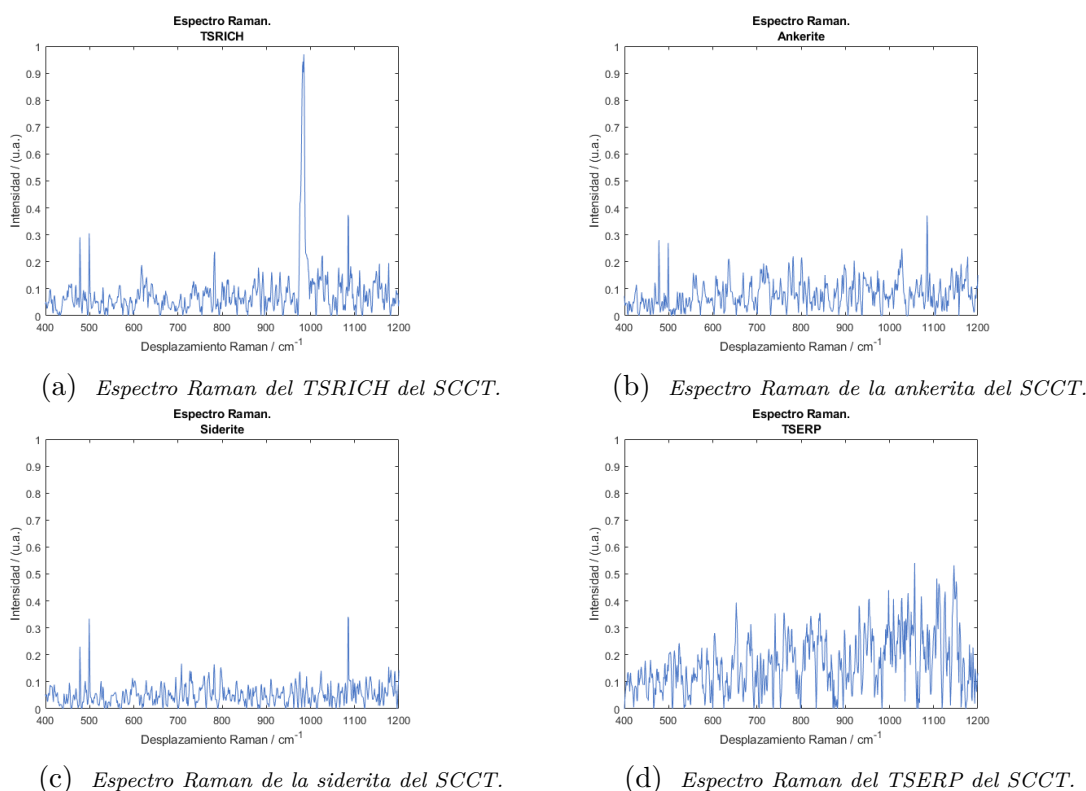


Figura 3.30: *Espectros Raman tomados sobre el SCCT con 1 co-add y 400 acumulaciones.*

El segundo modo de operación, solo se aplicará a la apatita del SCCT (muestra 2.5 de la Figura 2.17). Dentro de este modo de operación, se han fijado distintos valores de los co-adds y para cada uno se ha calculado el número correspondiente de acumulaciones que permita llegar, por lo menos, a 400 disparos del láser registrados por cada espectro, tal y como se ha descrito anteriormente. Los resultados gráficos para algunos de los experimentos realizados, se muestran en la Figura 3.31.

En la Tabla 3.5 se especifica la relación de la SNR con el número de co-adds seleccionados. A pesar del valor obtenido para 8 co-adds, parece que la SNR tiende a disminuir conforme se aumenta n_c , es decir, a menos co-adds mejor SNR. Este resultado se opone a las pruebas hechas con SuperCam en Tierra, lo que hace pensar que existe algún fallo de

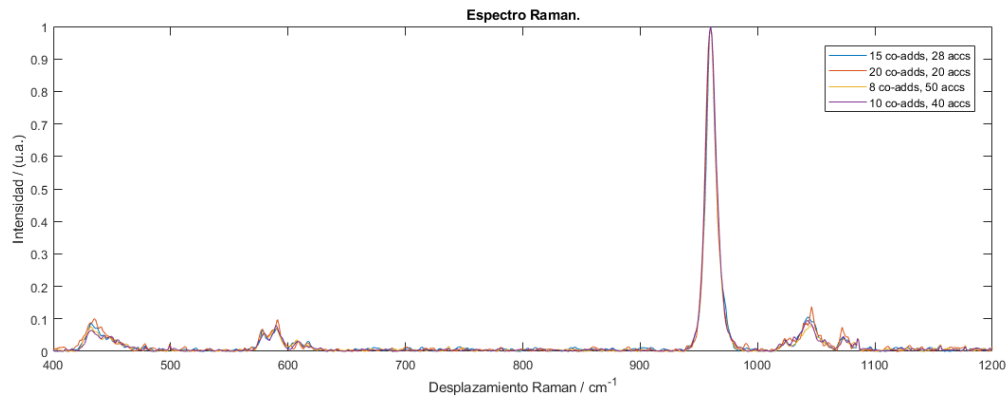


Figura 3.31: Espectros Raman de la apatita del SCCT tomados con distintos modos de operación.

| Acumulaciones | 8 | 10 | 15 | 20 |
|---------------|---------|---------|---------|---------|
| SNR | 347.444 | 409.058 | 261.135 | 292.276 |

Tabla 3.5: SNR de los espectros obtenidos con el segundo modo de operación, según el número de co-adds seleccionado.

sincronismo en el equipo de trabajo.

Para estudiar esta discrepancia, se han analizado los datos de la calcita del SCCT sobre más de 1200 disparos individuales. Luego, se han acumulado uno a uno y se ha obtenido la SNR de la banda de la calcita con el pico entre 1070 y 1100, y el ruido entre 1250 y 1350 después de quitar línea de base. El resultado, representado en la Figura 3.32, muestra variabilidad que puede achacarse a las fluctuaciones del láser o de otros parámetros instrumentales, pero permite ver que 400 acumulaciones pueden ser pocas para obtener una buena SNR, y que 600 pueden ser suficientes, ya que a partir de ahí la SNR crece más despacio en las condiciones de este experimento (a partir de 1000 la mejoría es más sutil frente al esfuerzo del hardware).

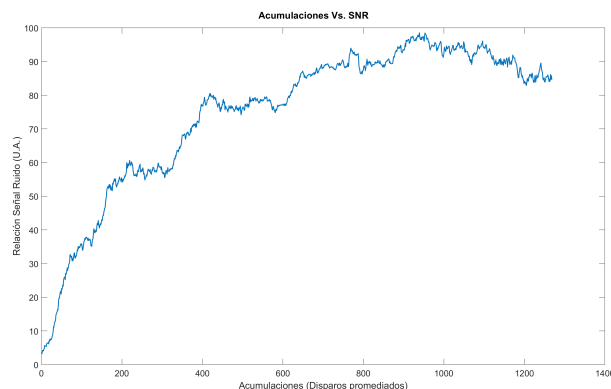


Figura 3.32: Representación de la relación entre la SNR y el número de acumulaciones.

Lamentablemente, en este informe no se han podido compartir los datos obtenidos por SuperCam en Marte debido a que aún son confidenciales. No obstante, el primer espectro obtenido por SuperCam del diamante del SCCT sí que está autorizado para enseñar.

Como se observa en la Figura 3.33, SuperCam ha obtenido una resolución de 13 cm^{-1} para este espectro, muy similar a la que se había logrado, también para el diamante, en la Sección 3.1. Por tanto, este primer espectro parece demostrar que en el laboratorio se está trabajando con una resolución espectral similar a la de SuperCam.

First Raman spectrum taken out of the Earth

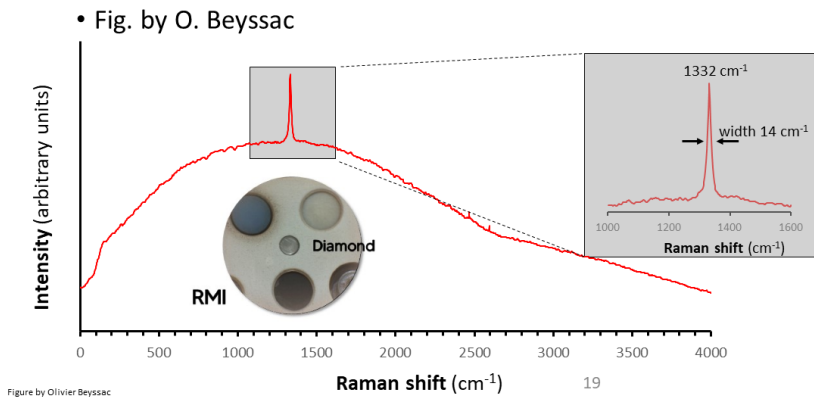


Figura 3.33: *Primer espectro del diamante tomado en Marte.*

4. Conclusiones

Tras el minucioso examen que se ha hecho del emulador de SuperCam disponible en los laboratorios de la Universidad de Valladolid, se pueden extraer importantes conclusiones.

- La caracterización y calibración del instrumento permiten definir los parámetros de operación (tiempo de retardo y ancho del gate) que mejor imitan a SuperCam en cada una de las técnicas espectroscópicas que se utilizan. Esto se ha conseguido realizando secuencias parecidas a las que se realizan en Marte, para emular el proceso de calibración que sigue SuperCam.
- Con el emulador UVa es posible identificar numerosas especies minerales mediante la aplicación de tres técnicas distintas: espectroscopía Raman, luminiscencia, y espectroscopía LIBS. En concreto, las dos primeras pueden operar de forma conjunta.
- El equipo ha demostrado, a través del análisis de muestras relevantes, que tiene capacidades para caracterizar algunos sulfatos y carbonatos sin dañarlos, los cuales son muestras de interés para SuperCam por ir ligadas a procesos de formación en presencia de agua.
- A través del emulador, se pueden identificar los carbonatos que forman parte de la serie isomorfa Ca-Fe-Mg, concretamente, mediante la espectroscopía Raman y LIBS combinada.
- El espectrómetro de trabajo permite obtener espectros de mejor calidad que los que se reciben de SuperCam. Esto se debe a una gran número de factores, entre los que se pueden citar:
 - El uso de un solo filtro edge por parte del emulador UVa, en lugar de una serie de filtros (uno de ellos de tipo notch) como SuperCam. Esto implica que el corte en el rango espectral que el emulador UVa es capaz de analizar, puede acercarse más a la señal Rayleigh y no corta los espectros en 400 cm^{-1} como SuperCam.
 - La calibración del instrumento de laboratorio se hace de forma precisa con lámparas espectrales, mientras que SuperCam utiliza una placa de titanio con un número insuficiente de picos de referencia sobre el segundo track. Por esta razón, se propone el uso de espectros de otras muestras que presenten señales LIBS en esta zona para realizar una calibración más precisa.

- Aunque el rango espectral que cubre SuperCam (800 nm) es mayor que el del emulador UVa (680 nm), en el rango de interés para Raman, como se ha comentado, se pierde información relevante de las muestras entre 100 y 400 cm^{-1} , lo que implica la incapacidad para diferenciar algunos grupos de carbonatos.

Además, no hace falta mencionar que las condiciones físicas y ambientales a las que está sometido SuperCam en Marte (y durante el lanzamiento, vuelo y amartizaje) son mucho más extremas y difíciles de controlar que las condiciones en el laboratorio. En el futuro se plantea el uso de una cámara de ambiente para simular las condiciones climáticas de las muestras, en caso de que estas tengan algún impacto en la medida registrada.

- El equipo de trabajo está capacitado para reproducir suficientemente bien los espectros que llegan de Marte, para lo cual, es imprescindible disminuir la irradiancia láser con la que se trabaja. Además, el emulador puede replicar con relativa fidelidad algunos principios de operación como frecuencia de muestreo, resolución y relación señal ruido. Por tanto, el sistema montado en UVa puede emplearse en el desarrollo de ciencia de soporte.
- Las muestras de calibración que forman parte del SCCT, actualmente en Marte, han sufrido posiblemente una modificación de su estructura interna debido al proceso de sinterizado durante su fabricación. Por ello, aparentemente solo algunas de las muestras proporcionarán espectros Raman con una SNR aceptable, aunque no sean necesarias para operaciones de calibración.
- El emulador UVa está programado para poder leer espectros operando en el régimen de co-adds on chip. Sin embargo, SuperCam ha demostrado tener un comportamiento diferente cuando opera en este mismo modo. Actualmente, la capacidad de realizar co-adds está siendo evaluada con el fabricante.
- Respecto a la obtención de espectros del SCCT con un solo co-add, se ha concluido que realizando entre 600 y 1000 acumulaciones se consigue el valor óptimo para la SNR del espectro.

Bibliografía

- [1] Andor, *An introduction to the ICCD Camera*, (s.f.), andor.oxinst.com .
- [2] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, 1976.
- [3] L.BayarjargalC., J.Fruhner, N.Schrodt1, B.Winkler, *CaCO3 phase diagram studied with Raman spectroscopy at pressures up to 50 GPa and high temperatures and DFT modeling*, Physics of the Earth and Planetary Interiors Volume 281, August 2018, Pages 31-45.
- [4] O. Beyssac, A. M. Ollila, G. Arana et al., *SuperCam's Time Resolved Raman and Luminescence Spectroscopy onboard the Perseverance Rover*, Space Science Reviews, 2021.
- [5] Bhartia, R., Beegle, L.W., DeFlores, L. et al. Perseverance's Scanning Habitable Environments with Raman and Luminescence for Organics and Chemicals (SHERLOC) Investigation. Space Sci Rev 217, 58 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11214-021-00812-z>
- [6] Bibring JP. (2011) *Mars Reconnaissance Orbiter*. In: Gargaud M. et al. (eds) Encyclopedia of Astrobiology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_1757
- [7] Justiniano Casas Peláez, *Óptica*, Universidad de Zaragoza, 1978.
- [8] Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), *¿Por qué Marte?*, 2021, <https://cab.inta-csic.es/remes/es/curiosidad/por-que-marte>.
- [9] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons etc., 2005.
- [10] David A. Cremers, Leon J. Radziemski, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): A New Spectrochemical Technique*, Springer, 1983.
- [11] Turan Erdogan, Victor Mizrahi, *Molecular Spectroscopy Workbench Thin-Film Filters for Raman Spectroscopy* , 2004, www.spectroscopyonline.com
- [12] Stefano Forte, Luca Rottoli, *Fisica Quantistica*, Zanichelli, 2018.
- [13] Briony H.N. Horgan, Ryan B.Anderson, Gilles Dromart, Elena S.Amadord, Melissa S.Rice, *The mineral diversity of Jezero crater: Evidence for possible lacustrine carbonates on Mars*, Icarus Volume 339, 15 March 2020, 113526, <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2019.113526>

-
- [14] Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2010.
- [15] Qingyu Lin, Guanghui Niu, Qihui Wang, Qiaoling Yu, Yixiang Duan, *Combined Laser-Induced Breakdown with Raman Spectroscopy: Historical Technology Development and Recent Applications*, Applied Spectroscopy Reviews, 2013.
- [16] Feng Long, GuYuriko AokiMichael, SpringborgBernard Kirtman, *Calculations on nonlinear optical properties for large systems*, Springer, 2015.
- [17] J.A. Manrique, G. López-Reyes, A. Cousin, *SuperCam Calibration Targets: Design and Development*, Space Science Reviews (2020) 216:138, <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00764-w>.
- [18] Estrella Martín Castellano, *Principales aportaciones de la técnica LIBS al estudio de biomateriales*, MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide, 2015.
- [19] Jesús Martínez Frías, *Marte y la importancia geológica y astrobiológica de Canarias*, CSIC, 2021.
- [20] Richard L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, Wiley-Interscience, 2000.
- [21] Jerome V. Moloney, Alan C. Newell. *Nonlinear Optics* , Westview Press, 2008.
- [22] G. Montagnac, G. Dromart, P. Beck, F. Mercier, B. Reynard, A. Cousin, S. Maurice, R. Wiens, *Spark plasma sintering preparation of reference targets for field spectroscopy on Mars*, 2018, <https://doi.org/10.1002/jrs.5406>
- [23] Sai Romppanen, Heikki Häkkänen, Saara Kaski, *Lase-induced time-resolved luminescence in analysis of rare earth elemets in apatite and calcite*, Journal of Luminiscence 233 (2021) 117929.
- [24] Paolo Ulivi, David M. Harland, *Robotic Exploration of the Solar System*, Springer, 2007.
- [25] Peter Vandenabeele, *Practical Raman spectroscopy - An introduction*, John Wiley & Sons, 2013.
- [26] Roger C. Wiens, Sylvestre Maurice, Scott H. Robinson et al., *The SuperCam Instrument Suite on the NASA Mars 2020 Rover: Body Unit and Combined System Tests*, Space Science Reviews (2021) 217:4. <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00777-5>.
- [27] Peter YU, Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, Springer, 2010.