

Modelo teórico-experimental del efecto Raman aplicado a la identificación de pigmentos

Javier Peláez Simón

21 de Diciembre de 2010

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Sergio Ruíz-Moreno todo su trabajo, esfuerzo y paciencia sin el cual la realización de este proyecto hubiera sido imposible. Ha sido un largo camino, con obstáculos y algún que otro viaje; gracias por tú comprensión.

Gracias a Natalia G., Bruno y Natalia B., por escucharme en los malos momentos, aconsejarme y darme el empujón que necesitaba. A todos los amigos de *El Diván*, Natalia P., Toni, Maria, Mireia, David, ... por todos los buenos momentos y por los que vendrán, encontraros ha sido una de las mejores cosas de esta etapa que hoy se cierra.

A los amigos de toda la vida, por estar siempre ahí.

Por último, pero no menos importante, a mi familia. A mis padres por facilitarme la educación que ellos hubieran querido tener y prestarme su apoyo, en los bueno y malos momentos, confiando siempre en mis posibilidades. A mi hermano y cuñada por su apoyo y a mi sobrina Martina por ser la alegría de la familia.

Índice general

1. Introducción	5
1.1. Motivación y objetivos del proyecto	5
1.2. Contenido del proyecto	9
2. Espectroscopia Raman	11
2.1. Chandrasekhara Venkata Raman	11
2.2. El efecto Raman	13
2.3. Espectroscopia Raman	17
2.3.1. Aplicaciones en la industria química	18
2.3.2. Aplicaciones en la biomedicina	19
2.3.3. Otras aplicaciones de interés	20
2.4. Espectroscopia Raman en el arte	22
2.4.1. Conservación de obras de arte	23

2.4.2.	Análisis de obras de arte	24
2.5.	Laboratorio Raman	26
3.	Descripción completa de la dispersión: elástica e inelástica	29
3.1.	La Polarizabilidad	29
3.2.	Relación entre χ , ϵ_r y n	33
3.3.	Expresión del vector polarización y su ecuación diferencial para la dispersión elástica	35
3.3.1.	Autofunciones en sistemas lineales e invariantes	36
3.3.2.	Ecuación diferencial (elástica)	38
3.3.3.	Atenuación en la dispersión elástica	40
3.4.	Expresión del vector polarización y su ecuación diferencial para la dispersión inelástica	45
3.4.1.	Ecuación diferencial (inelástica)	46
3.5.	Expresión general del vector polarización y su ecuación diferencial general	50
3.6.	Modelo Equivalente general de un material dispersivo	57
4.	Aplicación experimental	59
4.1.	Caracterización Lorentziana de un espectro Raman	59

4.2.	Caracterización Lorentziana de pigmentos negros	67
4.2.1.	Carbón vegetal	67
4.2.2.	Lápiz Carboncillo	70
4.2.3.	Grafito	72
4.2.4.	Diamante	73
4.3.	Caracterización Lorentziana de una paleta básica de colores .	76
4.3.1.	Azul ultramar	76
4.3.2.	Amarillo de cromo	78
4.3.3.	Bermellón	80
4.3.4.	Rutilo	81
5.	Conclusiones	84
6.	Referencias	87

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y objetivos del proyecto

El mundo del arte se está convirtiendo, cada vez más, en un negocio que mueve mayores cantidades de conocimiento y dinero. Son innumerables las obras de gran riqueza artística que se han realizado a lo largo de la historia. Cada vez más se compran obras de arte para disfrutar de las creaciones artísticas, para invertir o para aumentar colecciones particulares. Es por todo esto que cobra mayor relevancia el hecho de poder garantizar la autoría de una obra, o de saber que materiales exactos se tienen que utilizar a la hora de restaurar una obra de arte.

Hasta hace pocos años, la autenticidad de las obras se conseguía gracias a un amplio estudio de su historia, estilo y documentación por parte de especialistas en arte, ya fuesen historiadores, restauradores u otros especialistas del sector. Es de suponer que la mayoría de las obras estudiadas mediante estos medios estén bien clasificadas, pero al tratarse de una

metodología analítica subjetiva, que depende de las aptitudes de los estudiosos, cabe la posibilidad de que existan obras de arte mal catalogadas.

En la sociedad actual, dada la gran cantidad de dinero que genera la compra-venta de obras de arte, es inaceptable una catalogación errónea. Es en este punto donde la ciencia juega un papel importante a la hora de ayudar a la catalogación del patrimonio artístico. Cabe destacar el término “ayudar”, dado que para conocer correctamente el patrimonio artístico es imprescindible la unión interdisciplinar entre historia, arte y ciencia [1].

La aplicación de la ciencia al mundo del arte tiene su origen a finales del siglo XVII, pero no es hasta finales del siglo XX cuando las técnicas científicas alcanzan un nivel realmente interesante para su aplicación [2]. Técnicas ópticas, de difracción o espectroscópicas son las que más han evolucionado para contribuir a la autentificación de obras artísticas tanto de museos, galeristas o coleccionistas privados.

La espectroscopia Raman destaca entre todas estas técnicas. Como veremos a lo largo del presente proyecto, son dos las principales características que hacen destacar a la espectroscopia Raman por encima de las demás; ser una técnica analítica no destructiva y no presentar ambigüedad en los resultados. La espectroscopia Raman es una técnica analítica molecular que aporta información de los elementos que forman las moléculas de los materiales pictóricos, así como de su estructura o cristalización, permitiendo determinar la paleta de pigmentos utilizada en la obra.

A pesar del gran potencial que presenta ésta técnica, existen ciertas limitaciones que pueden llevar a obtener escasos resultados útiles. El principal problema de la espectroscopia Raman aplicada al análisis de pigmentos es la gran fluorescencia presente en un espectro Raman, debido a los

aglutinantes y barnices que contiene la obra, hecho que puede originar un enmascaramiento parcial o total de las diferentes bandas Raman [3].

Otra de las limitaciones de la espectroscopia Raman es la caracterización matemática que se realice del espectro Raman ya que, en los pigmentos cuyas bandas Raman son muy próximas entre sí, una caracterización no óptima del espectro puede hacer que una o varias de las bandas queden enmascaradas por la banda de mayor intensidad. Este hecho puede repercutir tanto en una autenticación errónea del pigmento como en un error en su cronología de utilización. Desde que se comienza a utilizar un pigmento hasta que se deja de usar, su composición química varía debido a que se mezcla con otros compuestos por la escasez del mineral, para abaratar su coste, etc.

Un claro ejemplo de esto último son los pigmentos derivados del dióxido de titanio. En el Cuadro 1.1 se puede ver cronológicamente la evolución de los pigmentos y la aparición de los distintos blancos de titanio desde que se descubre el elemento químico en 1791 hasta la producción sintética de alta calidad en 1957 [4].

El efecto Raman se ha definido infinidad de veces ([5], [6], [7]) pero, en todo caso, se trata de un fenómeno muy complicado. En el presente proyecto se tratará de profundizar más en él e investigar mediante técnicas de procesado de señal, los fenómenos que se ven involucrados, de los cuales, el más importante es la polarizabilidad. Se obtendrá una ecuación diferencial para la dispersión completa que incluya tanto la dispersión elástica como la inelástica, y se propondrá un modelo equivalente para los materiales dispersivos.

De igual forma se propondrá una función que caracterice de forma matemática el espectro Raman de los pigmentos. Para validar esta

caracterización, se obtendrán en el laboratorio diversos espectros Raman de pigmentos que se caracterizarán mediante la función propuesta, viendo así la exactitud de la caracterización.

Año	Comentario
1791	Se descubre el elemento Titanio
1821	Estudios sobre el dióxido de Titanio (TiO_2)
1913	Patente Noruega del pigmento TiO_2
1919	Producción del pigmento Anatasa, abaratando el coste del dióxido de Titanio con base de Baritina ($BaSO_4$)
1919	Se fabrica Anatasa como pintura para casas (color crema)
1923	Producción en masa del pigmento Anatasa ($TiO_2/BaSO_4$)
1925	Producción en masa del pigmento Anatasa con base de sulfato de calcio ($TiO_2/CaSO_4$)
1926	Primer pigmento blanco de Anatasa
1930	Aceptación gradual por los pintores del pigmento Anatasa
1934	Se empieza a utilizar Anatasa en acuarela y tempera
1939	Producción de Rutilo con base de baritina ($TiO_2/BaSO_4$)
1941	Producción de Rutilo con base de sulfato de calcio ($TiO_2/CaSO_4$)
1942	Se empieza a utilizar el Rutilo en pinturas al oleo
1957	Producción sintética de alta calidad (pigmento rutilo puro)

Cuadro 1.1: Cronología del pigmento blanco de titanio

1.2. Contenido del proyecto

El presente proyecto final de carrera se ha dividido en seis capítulos. A continuación se presenta cada uno de ellos enunciando los puntos más importantes.

- Capítulo 1: *Introducción*. En el capítulo inicial se plantean las motivaciones a partir de las cuales se ha decidido realizar el proyecto “*Modelo teórico-experimental del efecto Raman aplicado a la identificación de pigmentos*”. Se enuncian también los objetivos que se pretenden alcanzar, así como una imagen global del proyecto.
- Capítulo 2: *Espectroscopia Raman*. Éste capítulo habla del físico que da su nombre al efecto y de los experimentos que llevaron a éste a su observación. Se define de forma teórica el efecto Raman que da nombre a la técnica analítica utilizada a lo largo del proyecto. Se enumeran sus aplicaciones más importantes en todas las materias, destacando la aplicación en el arte como eje central del proyecto. Por último, se describe el funcionamiento del equipo de espectroscopia Raman dispersivo del que se dispone en el laboratorio del departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones (TSC).
- Capítulo 3: *Descripción completa de la dispersión: elástica e inelástica*. El tercer capítulo se define de forma teórica la polarizabilidad para la dispersión en su totalidad, tanto para la componente elástica como para la inelástica. Se presenta la relación existente entre la susceptibilidad eléctrica, la permitividad dieléctrica y el índice de refracción. Se calcula la ecuación diferencial que caracteriza la dispersión elástica para el caso ideal sin atenuación y cuando el medio

atenúa. Se calcula también la ecuación diferencial para la dispersión inelástica para el caso ideal. Por último, se calcula la ecuación diferencial que caracteriza la dispersión en su totalidad, incluyendo tanto la elástica como la inelástica. A partir de las ecuaciones halladas, se propone un modelo equivalente para los materiales dispersivos.

- Capítulo 4: *Aplicación experimental*. En este capítulo se propone una función temporal cuya densidad espectral de potencia tenga un perfil Lorentziano, perfil característico de las bandas Raman. A continuación se caracterizan mediante la función propuesta diversos pigmentos incluidos dentro de una paleta típica en pintura. Estos pigmentos son el carbón vegetal, carboncillo, grafito, diamante, azul ultramar, amarillo de cromo, bermellón y rutilo.
- Capítulo 5: *Conclusiones*. En este capítulo se muestran las conclusiones más importantes extraídas de la realización del proyecto final de carrera.
- Capítulo 6: *Referencias*. En el último capítulo se exponen las referencias consultadas para la realización del presente proyecto.

Capítulo 2

Espectroscopia Raman

2.1. Chandrasekhara Venkata Raman

El físico indio Chandrasekhara Venkata Raman (Figura 2.1) dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Para ello, se inspiró en los trabajos realizados por Rayleigh [8], el cual aseguraba que el color azul intenso que se ve en el mar es simplemente el azul del cielo reflejado. Raman, mediante un simple experimento, demostró que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio. Este fenómeno sería explicado más tarde cómo la dispersión inelástica de la luz por las moléculas de agua.

Durante el estudio de la dispersión de la luz en agua y alcoholes purificados en 1923, un alumno de Raman observó como un rayo de luz solar, filtrado y pasado por el líquido, cambiaba de color. Primeramente este fenómeno fue descrito como una fluorescencia débil. Tiempo más tarde, al no poder eliminar la fluorescencia mediante la purificación de los líquidos, se convirtió

en el indicio fundamental para creer que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia.



Figura 2.1: C. V. Raman

Después de cinco años de meticulosos estudios con un gran número de líquidos aromáticos, alifáticos e inorgánicos, Raman y su discípulo K.S. Krishnan publicaron el famoso artículo “Un nuevo tipo de radiación secundaria” en la revista Nature en 1928 [9]. El descubrimiento experimental del nuevo tipo de radiación secundaria le supuso la obtención del Premio Nobel de física en 1930.

2.2. El efecto Raman

El efecto Raman es una consecuencia de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética que corresponde, en la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica, a la absorción y consecuente emisión de un fotón mediante un cambio de estado intermedio de un electrón pasando por un estado virtual.

Cuando una luz monocromática, en este caso un rayo láser, incide sobre una muestra, suceden varias cosas [10]:

1. La mayor parte de la luz pasa a través de la muestra; transmisión de la luz. No hay intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas de la muestra, por lo tanto, no hay dispersión.
2. Una pequeña parte de la luz se dispersa en todas direcciones; se produce intercambio de energía. Las diferencias de energía son iguales a las diferencias de los estados vibracionales o rotacionales. Se habla entonces de choque elástico de los fotones con las moléculas. Por lo tanto, al conservarse la energía, el resultado es un fotón dispersado a la misma frecuencia ν_i que el incidente, como podemos observar en la Figura 2.2. A esta dispersión elástica se la conoce con el nombre de dispersión Rayleigh.

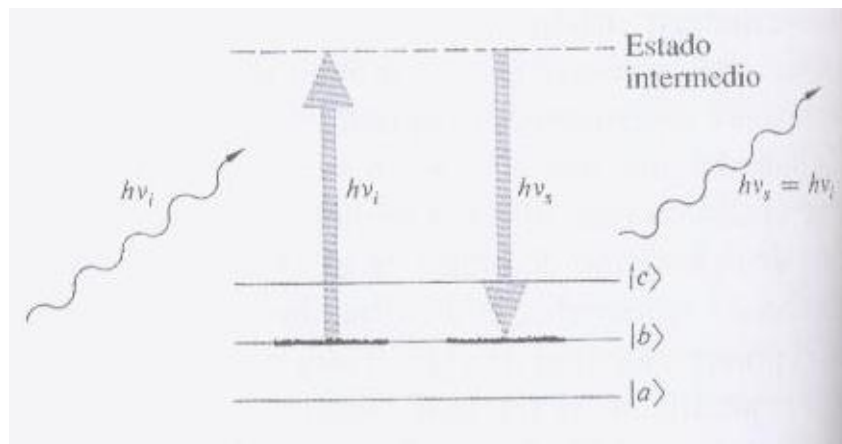


Figura 2.2: Dispersión Rayleigh

3. Una parte aún más pequeña de la luz se dispersa también en todas direcciones; el intercambio de energía que se produce provoca una diferencia de energía distinta a las diferencias entre estados. Se habla entonces de un choque inelástico de los fotones con las moléculas. El resultado es un fotón dispersado a una frecuencia distinta que la del incidente. Ésta dispersión inelástica se conoce con el nombre de dispersión Raman y puede ser de dos tipos:

- a) El fotón incidente de energía $h\nu_i$ es absorbido, elevando el sistema a un estado intermedio o virtual. Es en este momento cuando se dispersa un fotón con energía $h\nu_s < h\nu_i$. Al conservarse la energía total del sistema la diferencia $-h\nu_r$ ($h\nu_i - h\nu_r = h\nu_s$) se utiliza para excitar la molécula llevándola a un estado vibracional de mayor energía como podemos observar en la Figura 2.3. Este fenómeno se conoce como dispersión Raman Stokes.

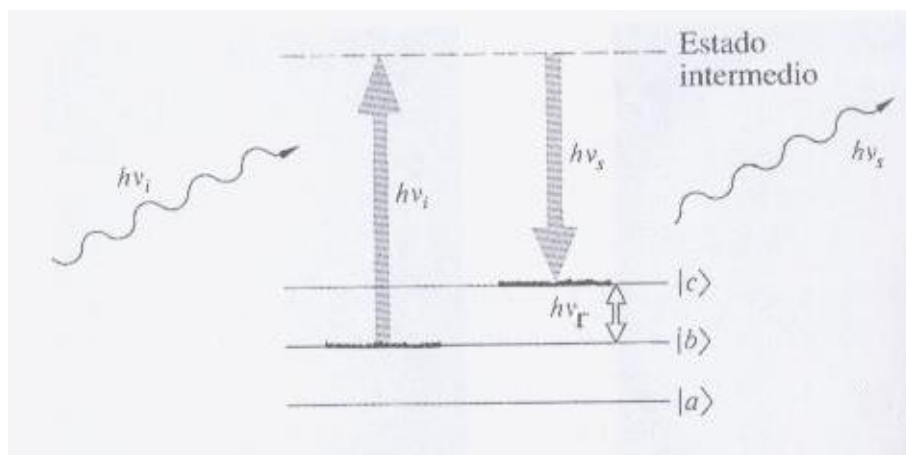


Figura 2.3: Dispersión Raman Stokes

- b) La molécula se encuentra en un estado inicial de excitación. Al absorberse el fotón incidente de energía $h\nu_i$, se dispersa un fotón con energía $h\nu_s > h\nu_i$. Al conservarse la energía total del sistema, la diferencia $+h\nu_r$ ($h\nu_i + h\nu_r = h\nu_s$) indica que parte de la energía vibracional de la molécula se ha convertido en energía radiante, como se puede observar en la Figura 2.4. Este fenómeno se conoce como dispersión Raman Anti-Stokes.

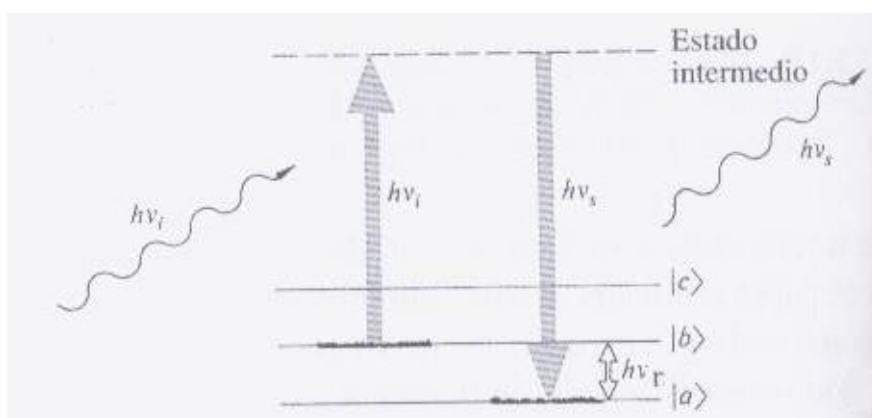


Figura 2.4: Dispersión Raman Anti-Stokes

Las frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$ se denominan frecuencias Raman. Son características de la naturaleza química y estado físico de la muestra. Además, proporcionan información sobre su composición molecular. Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos. Cabe destacar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_i es independiente de esta última.

La intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de cien veces superior a la dispersión Raman Anti-Stokes. Esto es debido a que, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann, el 99% de las moléculas se encuentran en un estado vibracional de menor energía que el fundamental. Por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman Anti-Stokes. Debido a esta diferencia, habitualmente se trabaja midiendo sólo el efecto Stokes.

2.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución, espacial y espectral, que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. Es una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar ningún tipo de preparación previa. Además, es una técnica no destructiva dado que no es necesario alterar la superficie sobre la que se realiza el análisis. Las muestras a analizar pueden pertenecer a materiales en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso. Estas son las principales ventajas que diferencian la espectroscopia Raman de otras técnicas como pueden ser la espectroscopia de Rayos X, Infrarroja, etc.

Por ello, la espectroscopia Raman es la técnica actual que más se adapta a las exigencias del análisis no destructivo de obras de arte. Aunque este no es su único campo de aplicación dado que, al estar basado en las vibraciones moleculares, y estas se producen en cualquier material, se puede aplicar a cualquier campo de la investigación científica.

A continuación detallaremos unos cuantos ejemplos de aplicación de la espectroscopia Raman. Dividiremos estos ejemplo en tres grupos: los relacionados con la industria química, las aplicaciones biomédicas y un último grupo en el que incluimos aplicaciones de diversos campos. A parte de esto, y dado el tema central del presente proyecto, se dedicará una sección a la aplicación de la espectroscopia Raman al mundo del arte.

2.3.1. Aplicaciones en la industria química

La espectroscopia Raman fue introducida en este sector hace más de 20 años. Algunas de sus aplicaciones más importantes se detallan a continuación [11]:

- *Morfología de polímeros:* la forma y estructura de los polímeros está determinada por la microestructura local de la molécula. Algunos aspectos importantes que se controlan con esta técnica son el grado de cristalización, el tamaño y/o la orientación. La introducción de la espectroscopia Raman en este campo es reciente, compitiendo con la espectroscopia infrarroja o con técnicas muy utilizadas como la espectroscopia de rayos X de gran ángulo.
- *Identificación molecular en la industria química:* en la industria química, la identificación molecular tienen aplicaciones que se centran principalmente en la identificación de impurezas o de ciertos componentes en mezclas. Este campo, que durante años ha estado dominado de nuevo por la espectroscopia infrarroja, ve cada vez más útil el uso de la espectroscopia Raman y con el tiempo, su implantación cada vez será mayor.
- *Monitorización de reacciones químicas:* gracias a la introducción de la fibra óptica en la espectroscopia Raman, y a la no invasividad de la técnica, es posible visualizar los cambios que se producen durante una reacción química. No obstante, aunque esta técnica es muy útil en muchas ocasiones, no hay que olvidar que reacciones químicas con muchas burbujas o con mucha agitación, dificultan e incluso imposibilitan su aplicación.

- *Polimorfismos en fármacos*: dada su gran resolución y capacidad para identificar formas de cristalización, la espectroscopia Raman gana fuerza en el campo de los fármacos. Previamente a la formulación de un fármaco, y para garantizar su máxima calidad, estabilidad y biodisponibilidad, es necesario caracterizarlo.

2.3.2. Aplicaciones en la biomedicina

Las aplicaciones biomédicas son muy importantes, ya que es un campo en el que en los últimos años se está experimentando un gran desarrollo. A continuación, se detallan algunas de sus aplicaciones más importantes:

- *Angiología*: las técnicas que aquí se aplican tienen como objetivo principal el tratamiento de enfermedades cardiovasculares, ya sea mediante cirugía o tratamientos de prevención. Es común el estudio de la calcificación de la aorta, así como la estructura de los tejidos que la componen. En combinación con la fotoablación láser UV (ultravioleta), estas técnicas resultan realmente efectivas.
- *Ortopedia*: la espectroscopia Raman también es útil para conocer el estado de los huesos. Se estudia como cambia su composición según falten ciertos nutrientes. La comparación con huesos de otros animales también está bajo investigación. En el caso de prótesis, el uso de la técnica puede ser de gran ayuda para controlar como se adaptan o como evolucionan con el movimiento.
- *Odontología*: en los dientes se encuentra una gran parte de partículas inorgánicas. En ocasiones, la aparición de ciertos tipos de iones es

indicativo de algún problema. Mediante espectroscopia Raman se puede saber la situación en la que se encuentran. También es útil para la comprobación de resinas usadas en la fijación de piezas dentales y que con el paso de los años pueden dañar las encías.

- *Oftalmología*: es otro campo en el que la espectroscopia Raman desarrolla una importante labor. Uno de los estudios más interesantes se centra en el estudio de la estabilidad de las proteínas del cristalino del ojo, aunque la mejora de diagnósticos de las enfermedades también está muy apoyada por la técnica analítica.
- *Dermatología*: la piel del cuerpo es objeto de estudio con técnicas basadas en espectroscopia Raman. Como en la mayoría de los casos, se busca conocer perfectamente la composición de la diversas capas que la componen para evitar, en la medida de lo posible, enfermedades como la soriasis.

2.3.3. Otras aplicaciones de interés

A continuación, detallamos unos cuantos ejemplos de utilización de la espectroscopia Raman, pertenecientes a diferentes campos:

- *Identificación de piedras preciosas*: gracias a la gran resolución y capacidad para identificar compuestos o formas de cristalización, la espectroscopia Raman es una técnica que también puede ayudar a resolver cual es la calidad de una piedra preciosa, o simplemente concluir si se trata de una piedra auténtica o de una imitación. Un ejemplo muy claro es el del diamante, cuyo espectro es muy característico con una única banda Raman muy estrecha.

- *Identificación de drogas ilícitas:* la instauración de la espectroscopia Raman en la identificación de sustancias en autopsias va a ser un hecho gracias a la potente capacidad de análisis molecular de la técnica. Sustancias como las drogas serán fácilmente detectables y clasificadas mediante su espectro Raman.
- *Identificación de explosivos:* en los últimos años, la lucha contra el terrorismo se ha hecho aún más fuerte y son necesarios nuevos medios para intentar prevenir futuros actos terroristas. En este sentido, han cobrado mucha fuerza los sistemas para la identificación de explosivos, que podrían ser muy útiles en aeropuertos y edificios importantes. La espectroscopia Raman se muestra nuevamente como una técnica muy robusta y con mucha proyección. Son muchos los artículos en revistas que tratan el tema ([12], [13]), lo que demuestra realmente la importancia de la técnica.
- *Investigación espacial:* obviamente, en un campo tan puntero como la investigación espacial, la espectroscopia Raman está presente. Uno de los usos que se le dará en un futuro cercano [14], es el de análisis de minerales en las misiones a Marte, con el fin de saber más sobre este planeta.

2.4. Espectroscopia Raman en el arte

La espectroscopia Raman, como hemos visto anteriormente, es la técnica que más se ajusta a todas las exigencias que requiere el análisis de obras de arte. Dado que es una técnica que se basa en la interacción entre la radiación monocromática de un láser y la materia, se puede realizar directamente sobre el material a analizar sin necesidad de preparación previa.

Una de las funciones principales es la de identificar algún material que forma parte de la obra para poder, con ayuda de bases de datos, situar la obra en un época determinada. Lo que se consigue con esta datación es saber cuánto hay de auténtico en el patrimonio artístico y arqueológico [15].

Hasta hace unos años, la única manera que existía para saber si una obra de arte es o no auténtica era por medio de historiadores del arte que, a través de comparaciones con distintos estilos y formas, resolvían si el objeto era bueno o no. Esta técnica dependía totalmente del conocimiento de una o varias personas y, aunque en muchas situaciones se llegaba a la solución correcta, es evidente que la fiabilidad nunca sería del 100 %, cosa que ahora sí ocurre con la espectroscopia Raman.

La llegada de esta nueva técnica al mundo del arte resulta de gran ayuda para museos, ya que con tiempo pueden llegar a saber qué exponen realmente en sus salas. También galeristas o coleccionistas privados se pueden ver muy beneficiados y, por supuesto, compradores, ya que se les puede asegurar la autenticidad de lo que adquieren, algo que es cada vez más importante en este campo.

2.4.1. Conservación de obras de arte

John Asmus demostró en Venecia en 1973 que los pulsos ópticos de un láser IR (infrarrojo) podían eliminar las capas de suciedad del patrimonio pétreo de la ciudad [16]. Mediante esta técnica, Asmus consiguió resultados más efectivos y menos abrasivos que los obtenidos con los métodos tradicionales usados hasta el momento, que consistían en la combinación de la abrasión y los disolventes (Figura 2.5).



Figura 2.5: Limpieza con láser pulsado IR

Dos décadas más tarde, Costas Fotakis fue pionero en la eliminación de espurias adheridas a los iconos griegos de la isla de Creta sin dañar su policromía. En este caso, la técnica que utilizó Fotakis fue los pulsos ópticos de un láser UV (ultravioleta), que resultó idónea para eliminar viejos barnices y sus adherencias poliméricas (Figura 2.6) [17].



Figura 2.6: Limpieza con láser pulsado UV

Los dos procesos están basados en el efecto de fotoablación, eliminación de capas no deseadas mediante la incidencia de fotones. El efecto producido por los pulsos de láser IR es la fotoablación térmica, mientras que con los pulsos del láser UV el efecto producido se denomina fotoablación no térmica. Utilizando estas dos técnicas se limpian obras de arte tales como vidrieras, mapas, pergaminos, materiales textiles, marfil, acuarelas y óleos.

2.4.2. Análisis de obras de arte

Los láseres de onda continua permiten la identificación molecular de los materiales utilizados en la creación de la obra de arte, ya sean pigmentos, capas de imprimación y de preparación, aglutinantes o soportes. Se trata de una técnica no destructiva, cosa esencial en la investigación, conservación y catalogación de las obras de arte.

Analizando mediante espectroscopia Raman una obra de arte podemos obtener la paleta del artista. Todos los pigmentos tienen una época de

utilización y, en muchos casos, hasta una fecha concreta de aparición y/o desuso.

Ayudándonos de una amplia base de datos con los espectros Raman de todos los pigmentos utilizados a lo largo de la historia, podemos llegar a saber la época y escuela del artista. A partir de aquí, aspectos relacionados con la autenticidad o falsedad de la obra y su estado de conservación.

2.5. Laboratorio Raman

El laboratorio de espectroscopia Raman del que se dispone en el Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones es una unidad avanzada que en los últimos 15 años ha analizado la policromía de múltiples obras patrimoniales sobre distintos soportes tales como lienzo, madera, papel o cerámica.

El laboratorio consta de tres láseres de onda continua, IR (láser semiconductor con $\lambda_0 = 784,8 \text{ nm}$), verde (láser de Argón con $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$) y rojo (láser de Helio-Neón con $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) y de un láser pulsado sintonizable dentro de un rango de UV al IR. El análisis Raman se lleva a cabo mediante un sistema con tecnología de fibra óptica. Su funcionamiento lo podemos ver en la Figura 2.7.

La luz monocromática del láser es guiada por una fibra óptica hasta el cabezal óptico. Aquí se realizan funciones de filtrado, enfoque y detección. Un objetivo enfoca y a la vez colecta la radiación dispersada por la materia que es guiada hasta el monocromador por otra fibra óptica, donde se separan las distintas componentes espectrales de la luz para que incidan sobre el CCD. Una vez que se ha realizado la conversión de analógico a digital, la señal Raman llega al ordenador donde se visualiza, almacena, trata e interpreta.

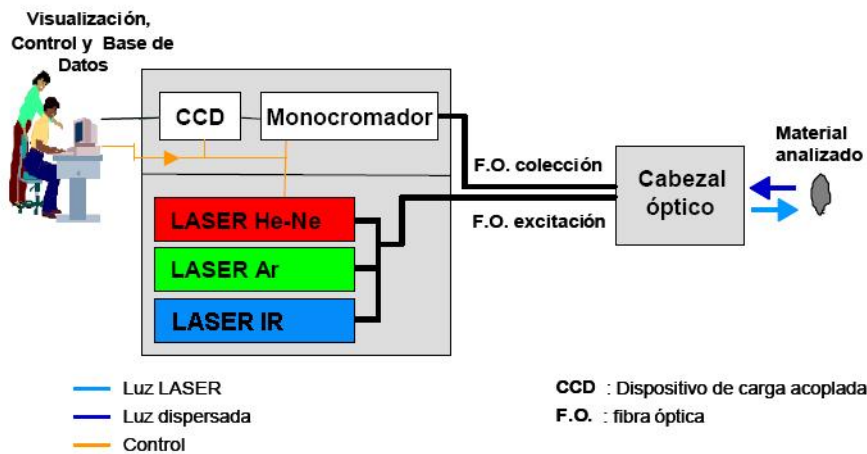


Figura 2.7: Esquema del laboratorio Raman del TSC

El láser pulsado sintonizable está formado por un láser Nd:YAG (con $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$) que en combinación con cristales ópticos no lineales y filtros dicróicos permiten obtener el segundo, tercer y cuarto armónico, obteniendo así una radiación infrarroja ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$), visible ($\lambda_0 = 355 \text{ nm}$) y ultravioleta ($\lambda_0 = 266 \text{ nm}$) respectivamente. Éste láser sustituye a los tres anteriores y de esta forma se pueden llevar a cabo cualquiera de los dos análisis con un único equipo Raman.

Además de este equipo, el laboratorio dispone de una cámara sensible al infrarrojo que permite evidenciar el dibujo subyacente y posibles modificaciones que hay realizado el autor con carboncillo a modo de boceto, como podemos observar en la Figura 2.8.



Figura 2.8: Imagen IR del dibujo subyacente

La técnica se basa en la característica que tiene la luz IR para atravesar capas pictóricas. Al iluminar con luz blanca una obra, sólo las componentes IR alcanzan la imprimación y el dibujo subyacente. El boceto, hecho a carboncillo, absorbe los IR mientras que la imprimación los dispersa en gran parte, debido a que normalmente, se prepara con blanco de plomo. Así que, utilizando una cámara IR conseguiremos captar la luz IR dispersada por la imprimación, observando el dibujo subyacente.

Capítulo 3

Descripción completa de la dispersión: elástica e inelástica

3.1. La Polarizabilidad

Cuando un campo eléctrico incide sobre un material, éste se ve modificado por la propiedad óptica del material, generando así el vector de polarización P . Ésta propiedad óptica se denomina Polarizabilidad y es característica de cada material.

Para explicar el efecto de la polarizabilidad, tomaremos el caso de una molécula diatómica, formada por dos núcleos enlazados entre sí, rodeados de la nube electrónica (Figura 3.1). Éste es un modelo simplificado de la

molécula, que se puede extrapolar a un número mayor de átomos, y que nos facilitará la explicación y comprensión de la radiación elástica e inelástica.

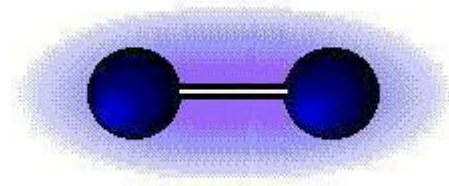


Figura 3.1: Modelo simplificado de la molécula en reposo

Sí un campo eléctrico, en nuestro caso la luz monocromática de un láser, incide sobre una molécula en reposo, la nube electrónica de cargas negativas sufre un efecto de desplazamiento (Figura 3.2), generando así, la primera de las componentes del vector polarización. Ésta componente da lugar a la dispersión elástica.

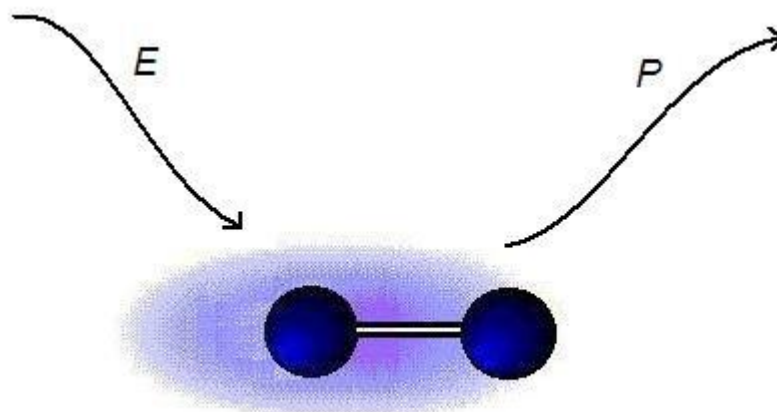


Figura 3.2: Modelo de desplazamiento de la nube electrónica de la molécula

Los núcleos de la molécula reciben de igual forma el campo eléctrico. Debido a esto, se genera un desplazamiento vibracional respecto al eje del enlace (Figura 3.3). La densidad volumétrica de carga es mayor en los núcleos que en la nube electrónica, por lo que el desplazamiento que se genera en este caso será mucho más débil. Ésta vibración da lugar a una segunda componente, más débil, del vector polarización. Ésta componente da lugar a la dispersión inelástica.

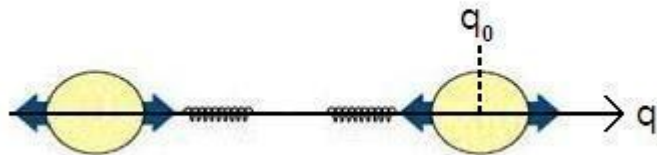


Figura 3.3: Modelo de vibración de los núcleos de la molécula

Los núcleos de la molécula no pueden vibrar en todas las direcciones. Dependiendo de la estructura molecular, la vibración se producirá en una dirección u otra del espacio.

De esta forma, se puede decir que la polarizabilidad depende de las direcciones de vibración, $\alpha(q)$, donde q es la coordenada espacial en la que se produce dicha vibración, como se puede observar en la Figura 3.3. Ésta dependencia se puede expresar mediante el siguiente desarrollo en serie de Taylor:

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \frac{\delta\alpha}{\delta q}\bigg|_{q=q_0}q + \frac{1}{2}\frac{\delta^2\alpha}{\delta q^2}\bigg|_{q=q_0}q^2 + \frac{1}{6}\frac{\delta^3\alpha}{\delta q^3}\bigg|_{q=q_0}q^3 + \dots \quad (3.1)$$

donde la coordenada q_0 hace referencia a la posición estable de cada átomo. El desarrollo en serie de Taylor se puede realizar en referencia a cualquier

punto del eje. Se ha elegido q_0 , la posición estable de cada átomo, para simplificar su cálculo.

Dado que el carácter del campo eléctrico utilizado es no intenso y lineal, podemos aproximar los términos de grado dos o superiores del desarrollo de Taylor a cero, quedando la expresión de la forma

$$\alpha(q) \approx \alpha_0 + \left. \frac{\delta\alpha}{\delta q} \right|_{q=q_0} q \quad \Rightarrow \quad \alpha(q) \approx \alpha_0 + \alpha_1 q \quad (3.2)$$

De esta aproximación extraemos dos términos en la polarizabilidad. Por un lado, α_0 que hace referencia a la parte elástica de la polarizabilidad del material, también llamada polarizabilidad inherente. Y por otro lado, α_1 que hace referencia a la parte inelástica de la polarizabilidad.

La polarizabilidad elástica está relacionada con la dispersión elástica y, en consecuencia, con el efecto Rayleigh que se presenta. Por otra parte la polarizabilidad inelástica se relaciona con la dispersión inelástica y es la que describe el efecto Raman.

3.2. Relación entre χ , ϵ_r y n

Partiendo de las Ecuaciones de Maxwell en el dominio frecuencial, el campo eléctrico y el vector de polarización se relacionan de la forma

$$P(f) = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E(f) \quad (3.3)$$

Se define la susceptibilidad eléctrica, $\chi(t)$, de un material como la relación entre las magnitudes complejas del campo eléctrico y del vector polarización. Aplicando la transformada de Fourier a la definición anterior, la relación entre campo eléctrico y vector de polarización es la siguiente:

$$P(f) = \epsilon_0\chi(f)E(f) \quad (3.4)$$

A partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4 podemos relacionar la susceptibilidad eléctrica con la permitividad dieléctrica mediante

$$\epsilon_0(\epsilon_r(f) - 1) = \epsilon_0\chi(f) \quad \Rightarrow \quad \chi(f) = \epsilon_r(f) - 1 \quad (3.5)$$

Dado que la susceptibilidad es una magnitud compleja y que varía con la frecuencia, la permitividad dieléctrica, tanto relativa como absoluta, deberá ser una magnitud compleja y que varíe con la frecuencia.

Por otro lado, la velocidad de propagación de la luz en un medio se define como:

$$v = \frac{c}{n} = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \quad \text{donde} \quad c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \quad (3.6)$$

Sí el material es no magnético, la permeabilidad relativa es igual a la unidad, $\mu_r = 1$. Aplicando esto en la expresión anterior, podemos extraer una relación entre el índice de refracción (n) y la permitividad dieléctrica relativa

del material

$$n(f) = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon(f)}{\mu_0 \epsilon_0}} = \sqrt{\epsilon_r(f)} \quad (3.7)$$

Cómo hemos dicho anteriormente, $\epsilon_r(f)$ es una magnitud compleja y varía frecuentemente debido a que $\chi(f)$ también lo es. Esto implica que el índice de refracción del material también deberá adoptar estas características. Entonces podemos sustituir 3.7 en 3.5 obteniendo

$$\chi(f) = n^2(f) - 1 = \epsilon_r(f) - 1 \quad (3.8)$$

encontrando así, la relación entre las tres magnitudes: susceptibilidad eléctrica, permitividad dieléctrica e índice de refracción. Las tres magnitudes son complejas y variarán frecuentemente.

3.3. Expresión del vector polarización y su ecuación diferencial para la dispersión elástica

En ésta sección se aborda únicamente la dispersión elástica y no se tendrán en cuenta otras componentes de la polarizabilidad que se pueden presentar y que se verán con detalle en el próximo punto. Es por esto que, en este punto consideramos la polarizabilidad formada por una única componente, la llamada polarizabilidad elástica o inherente del material.

$$\alpha(t) = \alpha_0(t) \quad (3.9)$$

El vector polarización hace referencia a la dispersión producida por el campo eléctrico, en nuestro caso la luz monocromática de un láser, al irradiar un material. Dado que la polarizabilidad es la magnitud que relaciona al módulo del campo eléctrico con el módulo del vector de polarización, podemos expresar éste último como

$$P_E(f) = \alpha(f)E(f) \quad (3.10)$$

donde, a partir de 3.3 y 3.4, podemos establecer la siguiente relación:

$$\alpha(f) = \varepsilon_0\chi(f) = \varepsilon_0(\varepsilon_r(f) - 1) \quad (3.11)$$

El objetivo de la presente sección es caracterizar los fenómenos que suceden en el material, es decir, caracterizar el sistema cuya entrada es el campo eléctrico y la salida es el vector polarización. Se trabajará con la expresión

del vector polarización en el dominio temporal,

$$p_E(t) = \alpha(t) * e(t) \quad (3.12)$$

y a partir de ésta, se hallará la ecuación diferencial que caracterice al sistema partiendo de las derivadas del vector polarización.

3.3.1. Autofunciones en sistemas lineales e invariantes

Cualquier sistema consta de unas autofunciones y unos autovalores. Una autofunción es aquella que, tras pasar por el sistema, la salida es una versión escalada de la entrada, es decir, sólo han visto modificadas su amplitud y su fase. Los escalares que multiplican a las funciones son los autovalores. Las autofunciones para un sistema lineal e invariante son las exponenciales complejas.

Para mostrar ésta característica veremos un sencillo ejemplo de sistema lineal e invariante cuya entrada es

$$x(t) = A \exp(j2\pi f_i t) \quad (3.13)$$

La salida del sistema la podemos expresar de la forma

$$y(t) = x(t) * h(t) \quad (3.14)$$

donde $h(t)$ es la respuesta impulsional del sistema lineal e invariante que se estudia. Sí desarrollamos el producto de convolución y sustituimos la

expresión de $x(t)$ (3.13) se obtiene

$$\begin{aligned} y(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} x(t - \tau)h(\tau)d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} A \exp(j2\pi f_i(t - \tau))h(\tau)d\tau = \\ &= A \exp(j2\pi f_i t) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-j2\pi f_i \tau)h(\tau)d\tau \end{aligned} \quad (3.15)$$

Se observa que el integrando es la definición de transformada de Fourier de $h(t)$ para $f = f_i$. De esta forma, podemos concluir que la expresión de la función de salida será

$$y(t) = A \exp(j2\pi f_i t) H(f)|_{f=f_i} \quad (3.16)$$

donde $H(f)$ es la función de transferencia del sistema lineal e invariante y $H(f)|_{f=f_i}$ es un número complejo, es decir, tiene módulo y fase $|H(f_i)| \exp(j\varphi_H(f_i))$, por lo que, como se ha indicado anteriormente, modificará el módulo y la fase de la función de entrada.

$$y(t) = A |H(f_i)| \exp(j2\pi f_i t) \exp(j\varphi_H(f_i)) \quad (3.17)$$

En nuestro caso, la entrada del sistema no es una exponencial compleja propiamente dicha, sino que es una senoide, forma común de expresar el campo eléctrico emitido por un láser monocromático. Cómo es bien sabido, tanto la función seno como coseno se puede expresar en forma exponencial

$$A \cos(2\pi f_i t) = \frac{A}{2} (\exp(j2\pi f_i t) + \exp(-j2\pi f_i t)) \quad (3.18)$$

y, por lo tanto, si nuestra entrada al sistema es un coseno, aplicando la

característica de autofunciones, la expresión de la función a su salida será

$$y(t) = \frac{A}{2} \exp(j2\pi f_i t) H(f)|_{f=f_i} + \frac{A}{2} \exp(-j2\pi f_i t) H(f)|_{f=-f_i} \quad (3.19)$$

Dado que el sistema que se estudia es un sistema físico, la respuesta impulsional $h(t)$ es real, por lo que su transformada de Fourier $H(f)$ es hermítica, es decir, $H(-f) = H^*(f)$. Aplicando esta propiedad a la expresión anterior se obtiene

$$y(t) = \frac{A}{2} \exp(j2\pi f_i t) H(f)|_{f=f_i} + \left[\frac{A}{2} \exp(j2\pi f_i t) H(f)|_{f=f_i} \right]^* \quad (3.20)$$

Sustituyendo las exponenciales por su expresión en coseno más seno, se obtiene la expresión de la función de salida

$$y(t) = |H(f_i)| A \cos(2\pi f_i t + \varphi_H(f_i)) \quad (3.21)$$

evidenciando así como, para una entrada senoidal, también es aplicable la propiedad de autofunciones en sistemas lineales e invariantes.

3.3.2. Ecuación diferencial (elástica)

Como ya hemos comentado, el campo eléctrico en nuestro caso es un láser monocromático cuya expresión es

$$e(t) = E_i \cos(2\pi f_i t) \quad (3.22)$$

Se ha visto en la sección anterior como los cosenos también pueden ser autofunciones de los sistemas lineales e invariantes. Dado que la expresión

de la componente elástica del vector polarización con la que se trabaja es

$$p_E(t) = \alpha_0(t) * e(t) \quad (3.23)$$

podemos aplicar directamente ésta característica, obteniendo la siguiente expresión para el vector polarización:

$$p_E(t) = |\alpha_0(f_i)| E_i \cos(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_0}(f_i)) \quad (3.24)$$

donde, para simplificar la nomenclatura, llamaremos α_{0_i} al término $|\alpha_0(f_i)|$ y $\varphi_{\alpha_{0_i}}$ al término $\varphi_{\alpha_0}(f_i)$.

$$p_E(t) = \alpha_{0_i} E_i \cos(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}}) \quad (3.25)$$

El primer paso para encontrar la ecuación diferencial es derivar dos veces la expresión del vector polarización. Cabe destacar que los términos de la polarizabilidad, tanto el módulo como la fase, α_{0_i} y $\varphi_{\alpha_{0_i}}$, son términos constantes respecto al tiempo, por lo que sus derivadas serán cero. De esta forma, la expresión de la primera derivada será

$$p'_E(t) = -\alpha_{0_i} 2\pi f_i E_i \sin(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}}) \quad (3.26)$$

y la segunda

$$p''_E(t) = -\alpha_{0_i} (2\pi f_i)^2 E_i \cos(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}}) \quad (3.27)$$

En la ecuación 3.27 reconocemos la expresión del vector polarización (3.25). Realizando esta sustitución y reorganizando la expresión resultante, obtenemos la ecuación diferencial que caracteriza el sistema para la

dispersión elástica o dispersión Rayleigh

$$p_E''(t) + (2\pi f_i)^2 p_E(t) = 0 \quad (3.28)$$

3.3.3. Atenuación en la dispersión elástica

Hasta el momento, hemos considerado el estudio de la dispersión elástica sin atenuación: situación ideal. Pero esto no suele ser así, ya que todo sistema introduce, por pequeña que sea, cierta atenuación. Es por esto que la componente elástica del vector polarización la expresaremos como

$$p_E(t) = \alpha_{0_i} E_i \cos(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}}) * a(t) \quad (3.29)$$

Primero se propondrá un sistema atenuador y después veremos como afecta este a la ecuación diferencia obtenida en la sección anterior. Debemos pensar cómo ha de ser la respuesta impulsional de este sistema atenuador, para calcularla, se propone:

1. Un escalón unitario de amplitud unidad como señal de entrada, es decir,

$$x(t) = u(t) \quad (3.30)$$

que es una señal constante para cualquier instante positivo.

2. Una exponencial decreciente para la señal de salida definida como

$$y(t) = \frac{1}{\sigma} [1 - \exp(-\sigma t)] \quad (3.31)$$

donde σ es el coeficiente de atenuación que expresa las pérdidas introducidas por el sistema, su valor tiene que estar entre cero y uno y,

dado que se está estudiando un sistema causal, $y(t)$ sólo está definida para t mayor que 0^+ .

Para calcular la respuesta impulsional, que llamaremos $a(t)$, de este sistema atenuador calcularemos la convolución sustituyendo las señales de entrada y salida; de esta forma,

$$\begin{aligned}
 y(t) &= x(t) * a(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t - \tau)a(\tau)d\tau \\
 \Rightarrow \frac{1}{\sigma}[1 - \exp(-\sigma t)] &= \int_{-\infty}^{+\infty} u(t - \tau)a(\tau)d\tau \\
 \Rightarrow \frac{1}{\sigma}[1 - \exp(-\sigma t)] &= \int_{-\infty}^t a(\tau)d\tau \qquad (3.32)
 \end{aligned}$$

se observa que la señal de salida podría ser la primitiva de la respuesta impulsional si se cumple la condición $a(-\infty) = 0$. Como se ha comentado anteriormente, se está trabajando con un sistema causal, es decir, $a(t < 0) = 0$. De esta forma, se cumple la condición necesaria para poder afirmar que la señal de salida es la primitiva de la respuesta impulsional. Para conocer su expresión, debemos derivar la expresión 3.32, obteniendo

$$a(t) = \exp(-\sigma t) \qquad (3.33)$$

De esta forma, sustituyendo la expresión del sistema atenuador en 3.29, el vector polarización para la dispersión elástica será

$$p_E(t) = \alpha_{0_i} E_i \cos(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}}) * \exp(-\sigma t) \qquad (3.34)$$

La entrada del sistema lineal invariante, cuya respuesta impulsional es $a(t)$, no es un tono puro debido al desfase introducido por $\varphi_{\alpha_{0_i}}$, la fase de la

respuesta frecuencial de la polarizabilidad a la frecuencia incidente. Esto implica que no podemos aplicar la característica de autofunciones en la expresión 3.34 directamente. Si aplicamos trigonometría sobre esta función

$$p_E(t) = \alpha_{0_i} E_i [\cos(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \cos(2\pi f_i t) - \sin(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \sin(2\pi f_i t)] * \exp(-\sigma t) \quad (3.35)$$

y que la convolución es una operación distributiva, se obtiene que

$$p_E(t) = \alpha_{0_i} E_i [\cos(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \cos(2\pi f_i t) * \exp(-\sigma t) - \sin(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \sin(2\pi f_i t) * \exp(-\sigma t)] \quad (3.36)$$

donde hemos pasado de tener un sistema lineal invariante a tener dos en paralelo, cuyas entradas son tonos puros. Esto nos permite aplicar la característica de autofunciones. Así, la expresión elástica del vector polarización quedará

$$p_E(t) = \alpha_{0_i} A_i E_i [\cos(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \cos(2\pi f_i t + \varphi_{A_i}) - \sin(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \sin(2\pi f_i t + \varphi_{A_i})] \quad (3.37)$$

donde A_i es el módulo de la respuesta frecuencial a la frecuencia incidente y φ_{A_i} la fase de la respuesta frecuencial a la frecuencia incidente, ambos términos son constantes respecto al tiempo. Teniendo esto en cuenta, las derivadas sucesivas de $p_E(t)$ son

$$p'_E(t) = -\alpha_{0_i} A_i 2\pi f_i E_i [\cos(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \sin(2\pi f_i t + \varphi_{A_i}) + \sin(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \cos(2\pi f_i t + \varphi_{A_i})] \quad (3.38)$$

$$p''_E(t) = -\alpha_{0_i} A_i (2\pi f_i)^2 E_i [\cos(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \cos(2\pi f_i t + \varphi_{A_i}) - \sin(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \sin(2\pi f_i t + \varphi_{A_i})] \quad (3.39)$$

↓

$$p''_E(t) + (2\pi f_i)^2 p_E(t) = 0 \quad (3.40)$$

La ecuación 3.40 es una ecuación aparente, es decir, realmente no describe el comportamiento del sistema ya que no contiene información de sus parámetros característicos. Para incluir ésta información sumaremos a cada lado de la igualdad un término $Kp_E(t)$, donde K es una constante a determinar. Así, 3.40 se convierte en

$$p_E''(t) + (2\pi f_i)^2 p_E(t) + Kp_E(t) = Kp_E(t) \quad (3.41)$$

Se propone como valor de la constante K

$$K = \frac{1}{\alpha_{0_i} A_i} \quad (3.42)$$

quedando la ecuación diferencial 3.41 de la forma

$$p_E''(t) + (2\pi f_i)^2 p_E(t) + \frac{1}{\alpha_{0_i} A_i} p_E(t) = \frac{1}{\alpha_{0_i} A_i} p_E(t) \quad (3.43)$$

Simplificado se obtiene

$$p_E''(t) + \left[(2\pi f_i)^2 + \frac{1}{\alpha_{0_i} A_i} \right] p_E(t) = E_i [\cos(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \cos(2\pi f_i t + \varphi_{A_i}) - \sin(\varphi_{\alpha_{0_i}}) \sin(2\pi f_i t + \varphi_{A_i})] \quad (3.44)$$

El término entre corchetes del primer miembro de 3.44 es, por definición, el cuadrado de la pulsación de resonancia de nuestro sistema, es decir,

$$(2\pi f_0)^2 = (2\pi f_i)^2 + \frac{1}{\alpha_{0_i} A_i} \quad (3.45)$$

La frecuencia de resonancia es característica y única para cada material a una frecuencia de entrada. Si aplicamos relaciones trigonométricas en 3.44,

la ecuación diferencial que caracteriza el material para el caso de dispersión elástica es

$$p_E''(t) + (2\pi f_0)^2 p_E(t) = E_i \cos(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_0_i} + \varphi_{A_i}) \quad (3.46)$$

siendo f_0 la frecuencia de resonancia del material definida en 3.45.

3.4. Expresión del vector polarización y su ecuación diferencial para la dispersión inelástica

En el punto anterior se ha caracterizado la dispersión elástica mediante la ecuación diferencial hallada (3.46); ahora se describirá la dispersión inelástica. La componente inelástica de la polarizabilidad se ha visto anteriormente que está relacionada con el desplazamiento vibracional que sufren los núcleos de la molécula respecto al eje del enlace. Este desplazamiento vibracional es el que origina el efecto Raman, es decir, que en la dispersión total aparezcan frecuencias propias y distintas a la incidente.

Consideremos ahora únicamente la dispersión inelástica. Para el caso de una molécula diatómica, podemos expresar el desplazamiento espacial entre núcleos en el eje del enlace como

$$q(t) = Q_r \cos(2\pi f_r t) \quad (3.47)$$

siendo Q_r la amplitud máxima del desplazamiento, $q(t)$ su magnitud instantánea y f_r la frecuencia de vibración (frecuencia Raman). Si en la expresión general de la polarizabilidad (3.2) consideramos sólo el segundo sumando, tenemos

$$\alpha(t) = \alpha_1 Q_r \cos(2\pi f_r t) \quad (3.48)$$

donde α_1 es el coeficiente inelástico de la polarizabilidad. A partir de esta expresión, calcularemos la ecuación diferencial que caracterizará nuestro sistema para la dispersión inelástica o dispersión Raman, donde se supondrá, de momento, que el material no introduce atenuación.

3.4.1. Ecuación diferencial (inelástica)

A partir de la expresión propuesta para la polarizabilidad, vamos a calcular la ecuación diferencial que caracteriza el sistema, entendiendo como tal el material analizado, para el caso de la dispersión inelástica. La expresión del vector polarización para la dispersión inelástica será

$$p_I(t) = \alpha_1 q(t) e(t) \quad (3.49)$$

sí sustituimos las expresiones de $q(t)$ (3.47) y $e(t)$ (3.22) en la expresión anterior, se obtiene una expresión del vector polarización para la componente inelástica más completa,

$$p_I(t) = \alpha_1 Q_r \cos(2\pi f_r t) E_i \cos(2\pi f_i t) \quad (3.50)$$

Para hallar la ecuación diferencial debemos derivar dos veces la expresión del vector polarización, tal y como hemos hecho para el caso de la dispersión elástica. La primera derivada será

$$\begin{aligned} p'_I(t) &= -\alpha_1 Q_r 2\pi f_r \sin(2\pi f_r t) E_i \cos(2\pi f_i t) - \\ &\quad -\alpha_1 Q_r \cos(2\pi f_r t) E_i 2\pi f_i \sin(2\pi f_i t) \end{aligned} \quad (3.51)$$

y la segunda

$$\begin{aligned} p''_I(t) &= -\alpha_1 Q_r (2\pi f_r)^2 \cos(2\pi f_r t) E_i \cos(2\pi f_i t) - \\ &\quad + 2\alpha_1 Q_r 2\pi f_r \sin(2\pi f_r t) E_i 2\pi f_i \sin(2\pi f_i t) - \\ &\quad -\alpha_1 Q_r \cos(2\pi f_r t) E_i (2\pi f_i)^2 \cos(2\pi f_i t) \end{aligned} \quad (3.52)$$

En esta expresión podemos reconocer $p_I(t)$ (3.50) en el primer y tercer sumando, de manera que, reordenando,

$$\begin{aligned} p_I''(t) + [(2\pi f_r)^2 + (2\pi f_i)^2]p_I(t) &= \\ &= 2\alpha_1 Q_r 2\pi f_r \sin(2\pi f_r t) E_i 2\pi f_i \sin(2\pi f_i t) \end{aligned} \quad (3.53)$$

De igual forma que para el caso de la componente elástica del vector polarización, la ecuación 3.53 es una ecuación aparente, ya que no contiene información, excepto la frecuencia Raman f_r , de ningún otro parámetro característico del material. Para incluir esta información, sumaremos a cada lado de la igualdad un término $Kp_I(t)$, donde K es una constante a determinar. Así, 3.53 se convierte en

$$\begin{aligned} p_I''(t) + [(2\pi f_r)^2 + (2\pi f_i)^2]p_I(t) + Kp_I(t) &= \\ &= 2\alpha_1 Q_r 2\pi f_r \sin(2\pi f_r t) E_i 2\pi f_i \sin(2\pi f_i t) + Kp_I(t) \end{aligned} \quad (3.54)$$

En este caso, se propone como constante K

$$K = \frac{1}{\alpha_1} - (2\pi f_r)^2 \quad (3.55)$$

quedando la ecuación diferencial 3.54 de la forma

$$\begin{aligned} p_I''(t) + [(2\pi f_r)^2 + (2\pi f_i)^2]p_I(t) + \left[\frac{1}{\alpha_1} - (2\pi f_r)^2\right]p_I(t) &= \\ &= 2\alpha_1 Q_r 2\pi f_r \sin(2\pi f_r t) E_i 2\pi f_i \sin(2\pi f_i t) + \left[\frac{1}{\alpha_1} - (2\pi f_r)^2\right]p_I(t) \end{aligned} \quad (3.56)$$

donde simplificando se obtiene

$$\begin{aligned}
p_I''(t) + [(2\pi f_i)^2 + \frac{1}{\alpha_1}]p_I(t) &= \\
= 2\alpha_1 Q_r 2\pi f_r \sin(2\pi f_r t) E_i 2\pi f_i \sin(2\pi f_i t) + \\
+ [\frac{1}{\alpha_1} - (2\pi f_r)^2] \alpha_1 Q_r \cos(2\pi f_r t) E_i \cos(2\pi f_i t) & \quad (3.57)
\end{aligned}$$

Se propone, en este punto, un concepto generalizado de pulsación de resonancia del material, es decir, definimos

$$(2\pi f_0)^2 = (2\pi f_i)^2 + \frac{1}{\alpha_1} \quad (3.58)$$

Cabe destacar que partiendo de la constante K elegida en 3.55 obtenemos una pulsación de resonancia simétrica a la del estudio de la componente elástica (3.42) si particularizamos $\alpha_1 = \alpha_0$ y no contemplamos el fenómeno de la atenuación.

Si sustituimos 3.58 en 3.57 y reorganizamos la parte derecha de la igualdad mediante relaciones trigonométricas, obtenemos la ecuación diferencial que caracteriza al material para el caso de la dispersión inelástica.

$$p_I''(t) + (2\pi f_0)^2 p_I(t) = \frac{A + B}{2} \cos(2\pi(f_i - f_r)t) + \frac{B - A}{2} \cos(2\pi(f_i + f_r)t) \quad (3.59)$$

donde f_0 es la frecuencia de resonancia del material y A y B son

$$A = 2\alpha_1 Q_r E_i 2\pi f_i 2\pi f_r \quad (3.60)$$

$$B = [\frac{1}{\alpha_1} - (2\pi f_r)^2] \alpha_1 Q_r E_i \quad (3.61)$$

Se puede observar como en la parte derecha de la igualdad tenemos las frecuencias de entrada del sistema para este caso generadas por el propio

sistema, la frecuencia Raman Stokes ($f_i - f_r$) y Raman Anti-Stokes ($f_i + f_r$). Cabe destacar que la ecuación diferencial obtenida es totalmente simétrica a la obtenida para la componente elástica (expresión 3.46).

3.5. Expresión general del vector polarización y su ecuación diferencial general

Hasta ahora se ha realizado el estudio del vector polarización para la componente elástica y la componente inelástica de la polarizabilidad por separado, hallando en cada caso la ecuación diferencial que caracteriza el sistema. Llegados a este punto, se pretende estudiar el sistema completo, es decir, hallar la ecuación diferencial completa que caracterice el sistema completo, teniendo en cuenta tanto la componente elástica como la inelástica de la polarizabilidad.

Se tendrá en cuenta el efecto de la atenuación en ambas componentes (hasta ahora sólo lo habíamos contemplado en el estudio de la componente elástica) ya que, al tratarse de un material dispersivo, las diversas disipaciones que se puedan originar en el material afectan por igual a las dos componentes. Por esto, la expresión completa del vector polarización es

$$p(t) = [\alpha_0(t) * e(t) + \alpha_1 q(t) e(t)] * a(t) \quad (3.62)$$

Dado que la convolución es una operación lineal, podemos desarrollar más la expresión del vector polarización obteniendo

$$p(t) = \alpha_0(t) * e(t) * a(t) + \alpha_1 [q(t) e(t)] * a(t) \quad (3.63)$$

En la expresión anterior se puede identificar claramente las dos componentes del vector polarización, $p_E(t)$ (componente elástica) y $p_I(t)$ (componente inelástica) que se han estudiado hasta ahora, por lo que podemos decir que

el vector polarización es la superposición de ambas componentes

$$p(t) = p_E(t) + p_I(t) \quad (3.64)$$

donde

$$p_E(t) = \alpha_0(t) * e(t) * a(t) \quad (3.65)$$

$$p_I(t) = \alpha_1[q(t)e(t)] * a(t) \quad (3.66)$$

La componente elástica del vector polarización ($p_E(t)$) se ha estudiado en el punto 3.3 de este capítulo, en este punto, su estudio será el mismo, ya que nos encontramos bajo las mismas condiciones. En cambio, para la componente inelástica ($p_I(t)$), que se ha estudiado en el punto 3.4, las condiciones han cambiado. En este punto consideramos también las pérdidas que se producen en esta componente, por lo tanto, se debe realizar un nuevo estudio para la componente inelástica del vector polarización.

Para llevar a cabo este nuevo estudio debemos calcular las derivas sucesivas de la componente inelástica hasta que hallemos una combinación lineal de ellas. En la expresión 3.66 tenemos un producto de convolución, primero debemos ver como afecta la derivación en la convolución. Para ello, utilizaremos una propiedad de la convolución que dice

$$\frac{d}{dt}[f(t) * g(t)] = \frac{d}{dt}f(t) * g(t) = f(t) * \frac{d}{dt}g(t) \quad (3.67)$$

A partir de ésta propiedad, se ha optado por derivar la respuesta del sistema atenuador $a(t)$. Se utilizará el mismo sistema atenuador que se ha descrito en el punto 3.4 para la componente elástica, cuya expresión es

$$a(t) = \exp(-\sigma t) \quad (3.68)$$

y cuya primera y segunda derivadas son

$$a'(t) = -\sigma \exp(-\sigma t) = -\sigma a(t) \quad (3.69)$$

$$a''(t) = \sigma^2 \exp(-\sigma t) = \sigma^2 a(t) \quad (3.70)$$

Como se puede ver, ambas derivadas se pueden expresar en función de la respuesta del sistema atenuador. En segundo lugar para calcular las derivadas sucesivas de $p_I(t)$ debemos calcular el producto de $q(t)$ por $e(t)$, donde

$$q(t) = Q_r \cos(2\pi f_r t) \quad (3.71)$$

$$e(t) = E_i \cos(2\pi f_i t) \quad (3.72)$$

Sí aplicamos relaciones trigonométricas en este producto, la ecuación 3.66 se puede expresar como

$$p_I(t) = \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [\cos(2\pi(f_i - f_r)t) + \cos(2\pi(f_i + f_r)t)] * a(t) \quad (3.73)$$

Y, dado que la convolución es una operación distributiva, se obtiene que

$$\begin{aligned} p_I(t) &= \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [\cos(2\pi(f_i - f_r)t) * a(t) \\ &+ \cos(2\pi(f_i + f_r)t) * a(t)] \end{aligned} \quad (3.74)$$

Para simplificar la nomenclatura llamaremos a partir de ahora $C_1(t)$ y $C_2(t)$ respectivamente a los dos productos de convolución de la expresión anterior, es decir,

$$C_1(t) = \cos(2\pi(f_i - f_r)t) * a(t) \quad (3.75)$$

$$C_2(t) = \cos(2\pi(f_i + f_r)t) * a(t) \quad (3.76)$$

De esta forma, la componente inelástica del vector polarización se puede expresar como

$$p_I(t) = \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \quad (3.77)$$

Cabe destacar que las derivadas de las funciones $C_1(t)$ y $C_2(t)$, según la propiedad mencionada en 3.67 y las derivadas de la respuesta del sistema atenuador 3.69 y 3.70, se pueden expresar de la forma

$$C_1'(t) = -\sigma C_1(t) \quad (3.78)$$

$$C_2'(t) = -\sigma C_2(t) \quad (3.79)$$

y consecuentemente

$$C_1''(t) = \sigma^2 C_1(t) \quad (3.80)$$

$$C_2''(t) = \sigma^2 C_2(t) \quad (3.81)$$

Con lo cual, podemos expresar las dos primeras derivadas del vector inelástico (3.77) de la polarización mediante

$$p_I'(t) = -\sigma \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \quad (3.82)$$

$$p_I''(t) = \sigma^2 \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \quad (3.83)$$

Para tener una descripción completa de la componente inelástica sólo nos queda conocer las expresiones de las funciones $C_1(t)$ y $C_2(t)$. Calculando las convoluciones enunciadas en 3.75 y 3.76 se obtiene

$$C_1(t) = \frac{\sigma [\cos(2\pi(f_i - f_r)t) - \exp(-\sigma t)] + 2\pi(f_i - f_r) \sin(2\pi(f_i - f_r)t)}{\sigma^2 + (2\pi(f_i - f_r))^2} \quad (3.84)$$

$$C_2(t) = \frac{\sigma[\cos(2\pi(f_i + f_r)t) - \exp(-\sigma t)] + 2\pi(f_i + f_r) \sin(2\pi(f_i + f_r)t)}{\sigma^2 + (2\pi(f_i + f_r))^2} \quad (3.85)$$

Llegados a este punto y, dado que, como se ha comentado anteriormente, el estudio de la componente elástica ya se realizó, podemos expresar el vector polarización total y sus derivadas, contemplando tanto la componente elástica como inelástica, como

$$p(t) = p_E(t) + \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \quad (3.86)$$

$$p'(t) = p'_E(t) - \sigma \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \quad (3.87)$$

$$p''(t) = p''_E(t) + \sigma^2 \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \quad (3.88)$$

donde, recordemos la componente elástica y sus derivadas, que son

$$p_E(t) = \alpha_{0_i} A_i E_i \cos(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}} + \varphi_{A_i}) \quad (3.89)$$

$$p'_E(t) = -\alpha_{0_i} A_i 2\pi f_i E_i \sin(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}} + \varphi_{A_i}) \quad (3.90)$$

$$p''_E(t) = -\alpha_{0_i} A_i (2\pi f_i)^2 E_i \cos(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}} + \varphi_{A_i}) \quad (3.91)$$

A partir de las expresiones anteriores observamos que, si en 3.87 despejamos el término

$$\sigma \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] = p'_E(t) - p'(t) \quad (3.92)$$

se puede sustituir 3.92 en la expresión 3.88, obteniendo

$$p''(t) = p''_E(t) + \sigma [p'_E(t) - p'(t)] \quad (3.93)$$

Por otro lado, como se ha visto en el estudio de la componente elástica, 3.91 se puede expresar en función de la componente elástica

$$p_E''(t) = -(2\pi f_i)^2 p_E(t) \quad (3.94)$$

Sí despejamos la componente elástica de la expresión 3.86

$$p_E(t) = p(t) - \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \quad (3.95)$$

y la sustituimos en la expresión 3.94, la derivada segunda de la componente elástica se puede expresar como

$$p_E''(t) = -(2\pi f_i)^2 \left\{ p(t) - \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \right\} \quad (3.96)$$

De esta forma, se puede sustituir $p_E''(t)$ en la segunda derivada del vector polarización total (3.93), obteniendo

$$p''(t) = -(2\pi f_i)^2 \left\{ p(t) - \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \right\} + \sigma [p_E'(t) - p'(t)] \quad (3.97)$$

Reorganizando la expresión y sustituyendo $p_E'(t)$ (3.90) obtenemos la ecuación diferencial que caracteriza a nuestro sistema contemplando la dispersión en su totalidad, componente elástica e inelástica

$$p''(t) + \sigma p'(t) + (2\pi f_i)^2 p(t) = -\sigma \alpha_{0_i} A_i 2\pi f_i E_i \sin(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}} + \varphi_{A_i}) + (2\pi f_i)^2 \alpha_1 \frac{Q_r E_i}{2} [C_1(t) + C_2(t)] \quad (3.98)$$

Por último, sustituiremos las expresiones de $C_1(t)$ y $C_2(t)$ para tener una visión completa de la ecuación diferencial, obteniendo

$$\begin{aligned}
p''(t) + \sigma p'(t) + (2\pi f_i)^2 p(t) = & -\sigma \alpha_{0_i} A_i 2\pi f_i E_i \sin(2\pi f_i t + \varphi_{\alpha_{0_i}} + \varphi_{A_i}) + \\
& + (2\pi f_i)^2 \alpha_1 \frac{q_r e_i}{2} \left\{ \frac{\sigma [\cos(2\pi(f_i - f_r)t) - \exp(-\sigma t)] + 2\pi(f_i - f_r) \sin(2\pi(f_i - f_r)t)}{\sigma^2 + (2\pi(f_i - f_r))^2} + \right. \\
& \left. + \frac{\sigma [\cos(2\pi(f_i + f_r)t) - \exp(-\sigma t)] + 2\pi(f_i + f_r) \sin(2\pi(f_i + f_r)t)}{\sigma^2 + (2\pi(f_i + f_r))^2} \right\} \quad (3.99)
\end{aligned}$$

Como cualquier ecuación diferencial que caracterice un sistema con pérdidas podemos observar como la primera derivada del vector polarización $p'(t)$ (salida del sistema) está acompañada del coeficiente de atenuación, σ . Por otro lado, vemos reflejado en la ecuación diferencial todas las entradas del sistema, tanto la externa, la frecuencia incidente f_i , como las dos interna generadas por el sistema, frecuencia Raman Stokes ($f_i - f_r$) y Raman Anti-Stokes ($f_i + f_r$).

3.6. Modelo Equivalente general de un material dispersivo

La ecuación diferencial hallada en el punto anterior (3.99) caracteriza en su totalidad, considerando la dispersión elástica e inelástica, nuestro sistema, entendiendo como tal el material analizado. Como se ha comentado, el sistema analizado tiene como entrada el campo eléctrico, es decir, la luz láser monocromática, y como salida el vector polarización.

A continuación se muestra un diagrama de bloques equivalente del sistema que se ha estudiado a lo largo del presente proyecto que se corresponde con la ecuación 3.62:

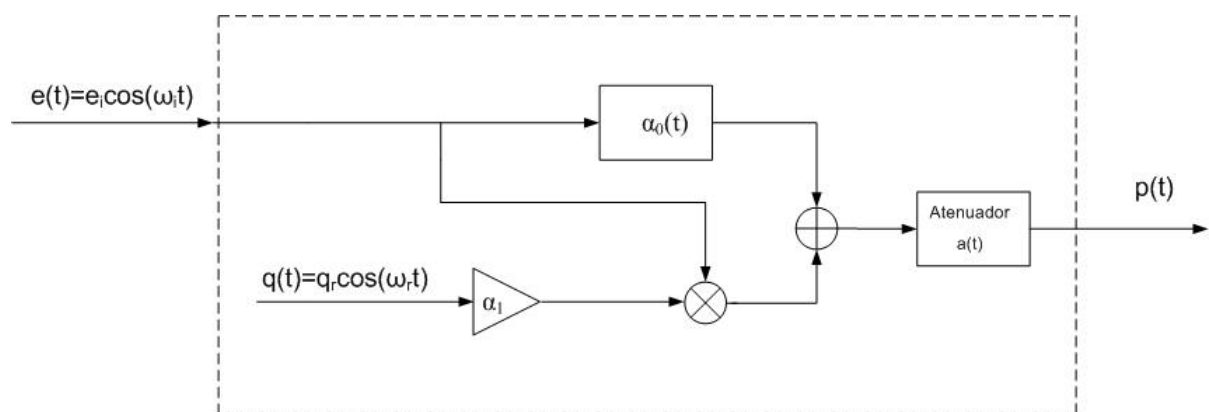


Figura 3.4: Modelo equivalente del sistema

donde se puede apreciar claramente cómo el material contribuye con una nueva entrada interna al sistema que da lugar a la componente inelástica de la polarizabilidad. La entrada interna contribuye con una frecuencia propia y característica del material analizado, la frecuencia Raman (f_r).

La frecuencia Raman, f_r , da lugar a las componentes Raman Stokes ($f_i - f_r$) y Raman Anti-Stokes ($f_i + f_r$) que se han visto reflejadas en la ecuación diferencial general que caracteriza los materiales dispersivos, 3.99.

Cabe destacar que el desplazamiento entre la frecuencia Raman del material y la frecuencia incidente es independiente de ésta última.

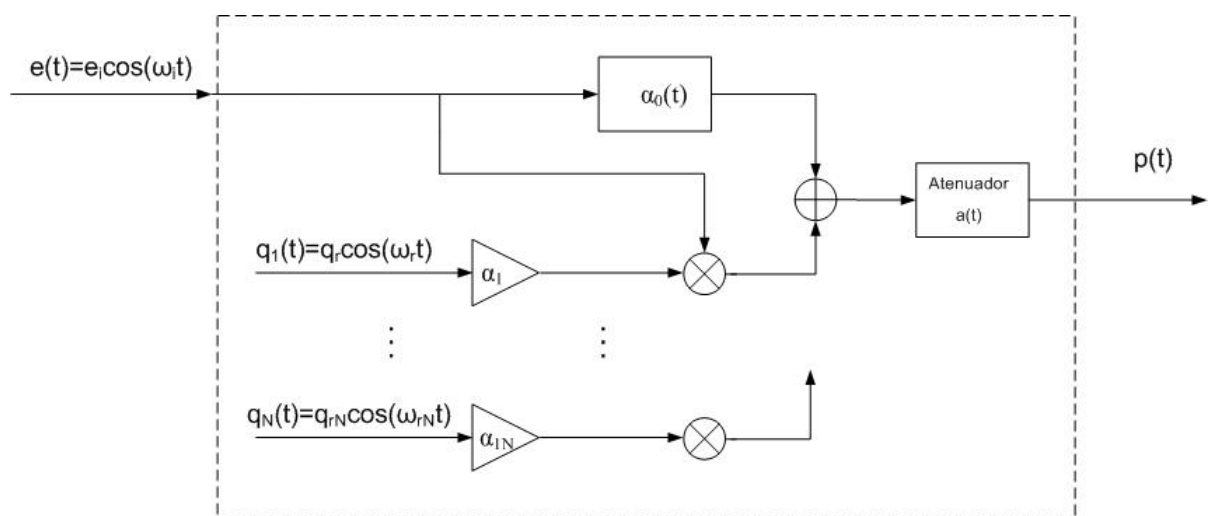


Figura 3.5: Modelo equivalente con múltiples entradas

Si el material dispersivo analizado tuviera más de una frecuencia Raman, es decir, no siguiese el modelo de molécula diatómica con vibración de los núcleos únicamente en el eje del enlace con el que se ha trabajado a lo largo del presente capítulo, su modelo equivalente sería el de la Figura 3.5. Simplemente habría que sumar tantas entradas internas como posibles frecuencias Raman tenga el material analizado.

Capítulo 4

Aplicación experimental

4.1. Caracterización Lorentziana de un espectro Raman

A lo largo de este capítulo se caracterizará de forma matemática un espectro Raman real de un pigmento. Se partirá de la caracterización matemática en el dominio frecuencial y, a partir de ésta, se obtendrá una expresión temporal para el espectro Raman.

El espectro Raman es la representación gráfica, salvo una constante característica de cada sistema, de la densidad espectral de potencia de la radiación electromagnética emitida por un material al cual le incide un campo electromagnético de una determinada frecuencia.

A partir de un espectro Raman obtenido en el laboratorio Raman del departamento TSC de la UPC (Figura 4.1), se observa que el perfil

matemático que más se aproxima a la caracterización de las bandas es el perfil Lorentziano, $L(\omega)$.

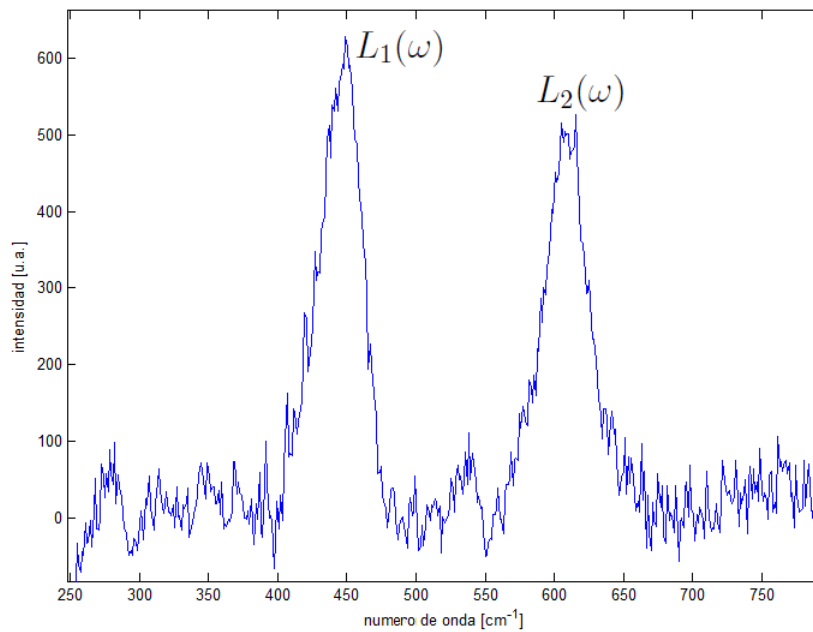


Figura 4.1: Espectro Raman obtenido en el laboratorio

El perfil Lorentziano $L(\omega)$ tiene tres parámetros característicos que hacen que $L(\omega)$ se adapte a cualquier banda que se presente en un espectro Raman. Estos parámetros son: frecuencia central de la banda (ω_o), anchura espectral de la banda (σ) y amplitud o intensidad de la banda (A). La expresión de un perfil Lorentziano en banda base es

$$L(\omega) = \frac{A\sigma/\pi}{\sigma^2 + \omega^2} \quad (4.1)$$

Como se ha comentado, el espectro Raman es la representación gráfica de una densidad espectral de potencia y se corresponde, por tanto, con el

módulo al cuadrado de la transformada de Fourier de la señal temporal, es decir,

$$L(\omega) = S_{FF}(\omega) = F(\omega)F^*(\omega) \quad (4.2)$$

donde $F(\omega)$ es la función que necesitamos conocer. Calculando su anti-transformada de Fourier obtendremos una función en el tiempo, $f(t)$, cuya densidad espectral tiene perfil Lorentziano. Dado que al representar el espectro únicamente se representa su módulo, estamos perdiendo la información referente a la fase de la función. Esto implica que tenemos infinitas función $F(\omega)$, y en consecuencia infinitas $f(t)$, que cumplen 4.2. Para el caso de una Lorentziana en banda base una función de la forma

$$F(\omega) = \frac{\sqrt{A\sigma/\pi}}{\sigma + j\omega} \quad (4.3)$$

cumple la expresión 4.2. De esta forma, la expresión temporal será

$$f(t) = \sqrt{A\sigma/\pi} \exp(-\sigma t)u(t) \quad (4.4)$$

Si estudiamos ahora el caso de una banda que no esté en banda base, es decir, que esté centrada a una frecuencia ω_0 distinta de cero, la expresión de $L(\omega)$ será

$$L(\omega) = \frac{A\sigma/\pi}{\sigma^2 + (\omega - \omega_0)^2} + \frac{A\sigma/\pi}{\sigma^2 + (\omega + \omega_0)^2} \quad (4.5)$$

La función $L(\omega)$ se compone de dos Lorentzianas, una centrada en $\omega = \omega_0$ y otra centrada en $\omega = -\omega_0$ (parte especular del espectro). En la Figura 4.2 podemos ver su representación gráfica con los siguientes valores de sus parámetros característicos: $A = 20\pi$ (u.a.), $\omega_0 = 200 \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma = 20 \text{ cm}^{-1}$.

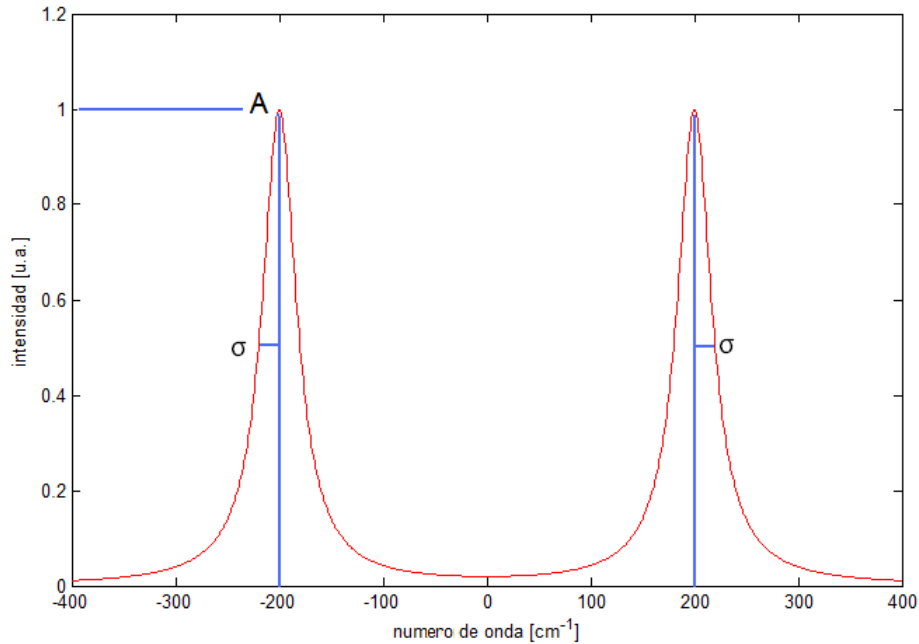


Figura 4.2: Representación gráfica de 4.5

Para calcular la $F(\omega)$ correspondiente a 4.5 se debe obtener previamente

$$L(\omega) = \frac{2A\sigma/\pi[\sigma^2 + \omega^2 + \omega_0^2]}{[\sigma^2 + (\omega - \omega_0)^2][\sigma^2 + (\omega + \omega_0)^2]} \quad (4.6)$$

A continuación, factorizamos numerador y denominador para obtener

$$L(\omega) = \frac{2A\sigma/\pi(\omega + j\sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2})(\omega - j\sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2})}{(\omega - \omega_0 + j\sigma)(\omega - \omega_0 - j\sigma)(\omega + \omega_0 + j\sigma)(\omega + \omega_0 - j\sigma)} \quad (4.7)$$

Ahora podemos identificar las funciones $F(\omega)$ y $F^*(\omega)$ que buscábamos, o sea,

$$F(\omega) = \frac{\sqrt{2A\sigma/\pi}(\omega + j\sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2})}{(\omega - \omega_0 - j\sigma)(\omega + \omega_0 - j\sigma)} \quad (4.8)$$

$$F^*(\omega) = \frac{\sqrt{2A\sigma/\pi}(\omega - j\sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2})}{(\omega - \omega_0 + j\sigma)(\omega + \omega_0 + j\sigma)} \quad (4.9)$$

Antes de calcular $f(t)$ normalizaremos la función $F(\omega)$, multiplicando numerador y denominador por j , para expresarla en una de las posibles formas canónicas. Así,

$$F(\omega) = \frac{\sqrt{2A\sigma/\pi}(j\omega - \sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2})}{(\sigma + j(\omega - \omega_0))(\sigma + j(\omega + \omega_0))} \quad (4.10)$$

Descomponiendo en fracciones simples tenemos

$$F(\omega) = \frac{\sqrt{2A\sigma/\pi}(-\sigma - \sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2} + j\omega_0)}{2j\omega_0(\sigma + j(\omega - \omega_0))} + \frac{\sqrt{2A\sigma/\pi}(\sigma + \sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2} + j\omega_0)}{2j\omega_0(\sigma + j(\omega + \omega_0))} \quad (4.11)$$

Calculando la anti-transformada de Fourier obtenemos la función $f(t)$ que describe el comportamiento temporal de una señal de luz casi monocromática:

$$f(t) = \sqrt{2A\sigma/\pi} \exp(-\sigma t) \left[\left(\frac{-\sigma - \sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2} + j\omega_0}{2j\omega_0} \right) \exp(j\omega_0 t) + \frac{\sigma + \sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2} + j\omega_0}{2j\omega_0} \exp(-j\omega_0 t) \right] u(t) \quad (4.12)$$

Utilizando las fórmulas de Euler nos queda

$$f(t) = \sqrt{2A\sigma/\pi} \exp(-\sigma t) \left[-\frac{\sigma + \sqrt{\omega_0^2 + \sigma^2}}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) + \cos(\omega_0 t) \right] u(t) \quad (4.13)$$

Esta función es la que tiene una densidad espectral de potencia con perfil Lorentziano, que es el que corresponde al tipo de señales luminosas que se obtienen en espectroscopia Raman. Cualquiera de las tres señales físicas, es

decir, Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes, tienen un perfil temporal transitorio como el que describe $f(t)$. Destacar, sin embargo, lo siguiente. Para el caso de la línea láser, σ representa los fenómenos de *damping*, es decir, cualquier tipo de fenómeno no ideal producido en la interacción radiación materia. En el caso de una banda Raman, σ incluye, además de estos fenómenos, otros efectos de ensanchamiento como, por ejemplo, frecuencias rotacionales, grado de cristalinidad y otros [10].

La caracterización frecuencial del espectro Raman se realizará utilizando la expresión 4.5 centrando las Lorentzianas a la frecuencia central de cada banda ($\omega_0 = \omega_i$ para Rayleigh, $\omega_0 = \omega_i - \omega_r$ para Raman Stokes y $\omega_0 = \omega_i + \omega_r$ para Raman Anti-Stokes). De esta forma se obtiene la expresión completa siguiente

$$\begin{aligned}
 E(\omega) = & \frac{B_2\sigma_2/\pi}{\sigma_2^2 + (\omega + (\omega_i + \omega_r))^2} + \frac{A\sigma_3/\pi}{\sigma_3^2 + (\omega + \omega_i)^2} + \\
 & + \frac{B_1\sigma_1/\pi}{\sigma_1^2 + (\omega + (\omega_i - \omega_r))^2} + \frac{B_1\sigma_1/\pi}{\sigma_1^2 + (\omega - (\omega_i - \omega_r))^2} + \\
 & + \frac{A\sigma_3/\pi}{\sigma_3^2 + (\omega - \omega_i)^2} + \frac{B_2\sigma_2/\pi}{\sigma_2^2 + (\omega - (\omega_i + \omega_r))^2} \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

donde $\frac{\omega_i}{2\pi}$ es la frecuencia del láser, A su intensidad y σ_3 su anchura espectral, $\frac{\omega - \omega_i}{2\pi}$ es la frecuencia Stokes, B_1 su intensidad y σ_1 su anchura, $\frac{\omega + \omega_i}{2\pi}$ la frecuencia Anti-Stokes, B_2 su intensidad y σ_2 su anchura.

La función 4.14 es la expresión general de un espectro Raman. A continuación se tendrán en cuenta algunas consideraciones para obtener la expresión del espectro Raman experimental que se puede observar en laboratorio (Figura 4.1). En primer lugar, los aparatos de medición no contemplan la parte especular del espectro, es decir, el espectro disponible

es de la forma

$$E(\omega) = \frac{B_1\sigma_1/\pi}{\sigma_1^2 + (\omega - (\omega_i - \omega_r))^2} + \frac{A\sigma_3/\pi}{\sigma_3^2 + (\omega - \omega_i)^2} + \frac{B_2\sigma_2/\pi}{\sigma_2^2 + (\omega - (\omega_i + \omega_r))^2} \quad (4.15)$$

Los equipos de espectroscopia Raman modernos disponen de filtros notch. Se trata de filtros de banda eliminada cuya función es reducir la intensidad de la línea Rayleigh, cuya magnitud es muy superior al de las bandas Raman. De esta forma, la expresión 4.15 idealizada sería

$$E(\omega) = \frac{B_1\sigma_1/\pi}{\sigma_1^2 + (\omega - (\omega_i - \omega_r))^2} + \frac{B_2\sigma_2/\pi}{\sigma_2^2 + (\omega - (\omega_i + \omega_r))^2} \quad (4.16)$$

Como se ha comentado con anterioridad, no se han contemplado fenómenos cuánticos propios de la interacción radiación materia. Estos fenómenos hacen que la intensidad de las bandas Stokes y Anti-Stokes sea distinta ya que, tal y como enuncia la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, la intensidad de la banda Stokes es del orden de cien veces superior a la de la banda Anti-Stokes. Este hecho hace que se trabaje únicamente con la banda Stokes. De esta forma, trasladando ésta última consideración a la expresión 4.16, obtenemos la función que caracteriza un espectro Raman experimental observado en el laboratorio para un pigmento con una única frecuencia Raman

$$E(\omega) = \frac{B_1\sigma_1/\pi}{\sigma_1^2 + (\omega - (\omega_i - \omega_r))^2} \quad (4.17)$$

Si se analiza un pigmento cuya estructura molecular genera más de una frecuencia Raman, que es el caso general, se debe tener en cuenta que cada

frecuencia tendrá su contribución al espectro completo. A partir de 4.17 se puede obtener por superposición la función que describe el espectro total. Para el análisis de un pigmento que contenga N frecuencias Raman, su función matemática característica será de la forma

$$E(\omega) = \sum_{j=1}^N \frac{B_j \sigma_j / \pi}{\sigma_j^2 + (\omega - (\omega_i - \omega_{r_j}))^2} \quad (4.18)$$

donde ω_{r_j} son las frecuencias Raman Stokes del material, σ_j la anchura espectral de cada una de las bandas y B_j la amplitud de las mismas.

4.2. Caracterización Lorentziana de pigmentos negros

Una vez hallada la ecuación frecuencial que caracteriza las bandas de un espectro Raman, estamos en condiciones de aplicarlo a caracterización experimental de espectros Raman obtenidos en laboratorio.

En primer lugar, aplicaremos la caracterización propuesta a una gama de pigmentos negros cuya característica común es que todos contienen el mismo elemento químico, el carbono. Éste elemento se puede encontrar en la naturaleza de diversas formas, desde una composición amorfa y poco ordenada (carbón vegetal) hasta la más perfecta ordenación y cristalización molecular (diamante).

Los pigmentos que se caracterizarán son: carbón vegetal, carboncillo, grafito y diamante. Cada uno de ellos tiene una ordenación y cristalización molecular distinta. Este hecho se ve patente en cada uno de los espectros Raman y caracterizaciones Lorentzianas que se han realizado.

4.2.1. Carbón vegetal

El primer pigmento que se analizará es el carbón vegetal. Este es un pigmento que se encuentra en la naturaleza y se presenta de forma amorfa, es decir, no presenta cristalización molecular, por lo que su estructura molecular no está ordenada.

El carbón vegetal se obtiene a partir de la incineración de elementos vegetales, por esta razón, se conoce también como negro del bosque. Debido

a la facilidad con la que se obtiene, es un pigmento que se ha utilizado desde la prehistoria hasta nuestros días [18].

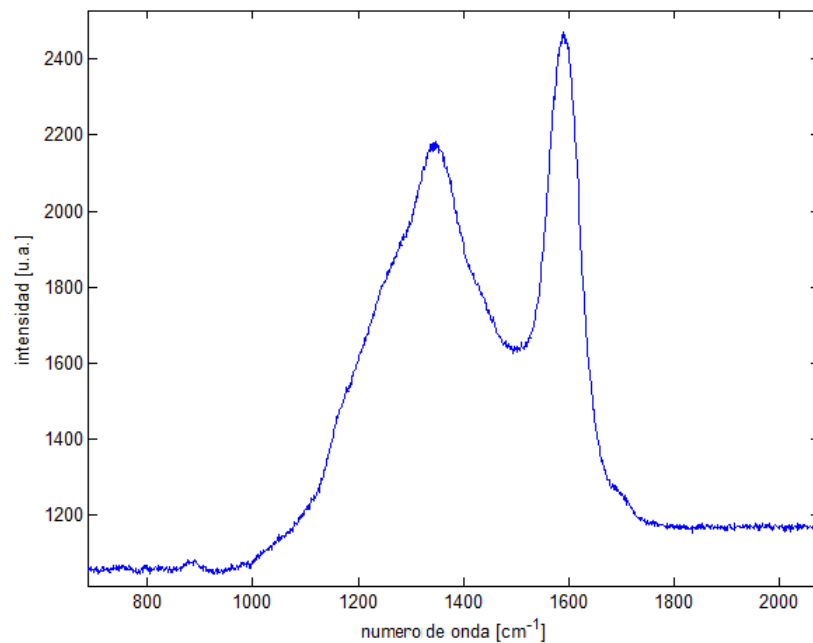


Figura 4.3: Espectro Raman del carbón vegetal

El espectro Raman del carbón vegetal (Figura 4.3) presenta dos bandas características centradas en 1348 y 1590 cm^{-1} . Para llevar a cabo la caracterización matemática no se trabajará con los espectros Raman reales obtenidos directamente en laboratorio, sino que se procesarán para eliminar la línea de base y así, poder caracterizarlos de forma más exacta.

La eliminación de la línea de base se llevará a cabo con el programa Labspec del que se dispone en el laboratorio Raman, que permite restar directamente al espectro obtenido una curva, normalmente un polinomio de grado 9, que se ajuste lo más posible a la línea de base. La Figura 4.4 muestra el espectro Raman del carbón vegetal sin línea de base.

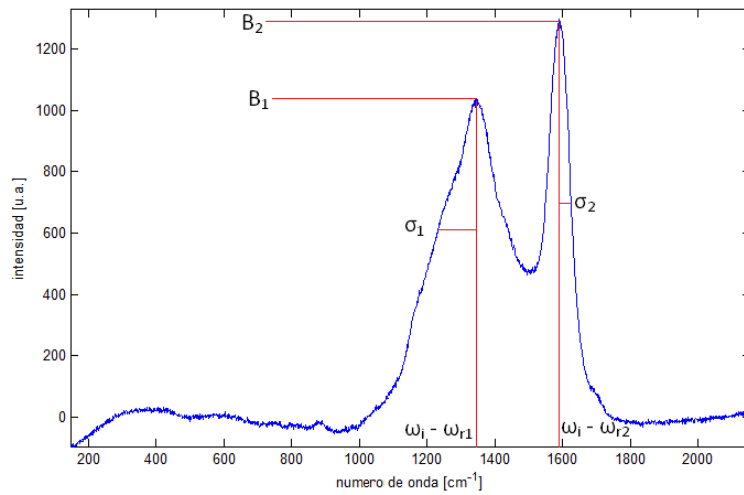


Figura 4.4: Espectro Raman, sin línea de base, del carbón vegetal

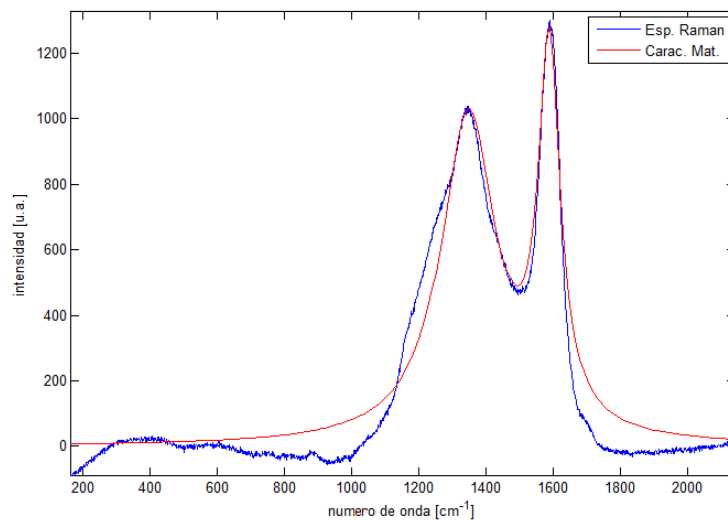


Figura 4.5: Caracterización matemática del carbón vegetal

A partir de la ecuación hallada anteriormente, 4.18, realizaremos la caracterización Lorentziana del espectro utilizando el programa Matlab. Matlab nos permite representar gráficamente la función que hemos

propuesto para la caracterización variando fácilmente el valor de los tres parámetros característicos de una Lorentziana, amplitud (B_j), anchura espectral (σ_j) y frecuencia central ($\omega_i - \omega_{r_j}$), como se puede ver en la Figura 4.4. Este proceso se llevará a cabo en todas las caracterizaciones matemáticas que se realizarán a lo largo del capítulo.

Para la caracterización del espectro Raman del carbón vegetal (Figura 4.5) los valores de los parámetros característicos son: $B_1 = 1 \times 10^5$ (u.a.), $\sigma_1 = 100 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_1} = 1348 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 0,45 \times 10^5$ (u.a.), $\sigma_2 = 40 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_i - \omega_{r_2} = 1589 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.2. Lápiz Carboncillo

Este pigmento fue el primero que se utilizó para dibujar, se obtenía a partir de una rama de sauce, de vid o de nogal carbonizada. Actualmente, el carboncillo se presenta en minas comprimidas de carbón vegetal, debido a esto, es de esperar que las bandas características de este pigmento sean muy parecidas a las del carbón vegetal.

En la Figura 4.6 se observa el espectro Raman del carboncillo ya tratado sin línea de base, cuyas bandas características están centradas en 1340 y 1593 cm^{-1} , aproximadamente, los mismos valores que en el carbón vegetal. Cabe destacar que, en el caso del carboncillo la banda centrada cerca de los 1340 cm^{-1} es de mayor intensidad que la centrada en 1593 cm^{-1} , justo a la inversa que en el caso del carbón vegetal. Éste es un fenómeno destacable, pero del cual desconocemos su origen.

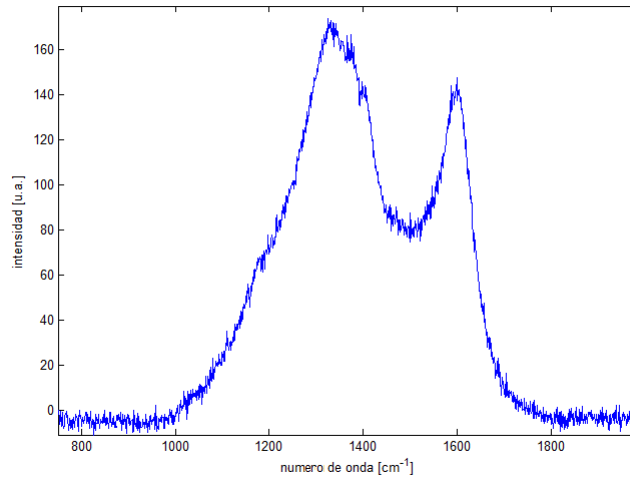


Figura 4.6: Espectro Raman, sin línea de base, del carboncillo

Para la caracterización del espectro Raman del carboncillo (Figura 4.7), los valores característicos son: $B_1 = 1,87 \times 10^4$ (u.a.), $\sigma_1 = 110 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_1} = 1340 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 0,51 \times 10^5$ (u.a.), $\sigma_2 = 45 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_i - \omega_{r_2} = 1593 \text{ cm}^{-1}$.

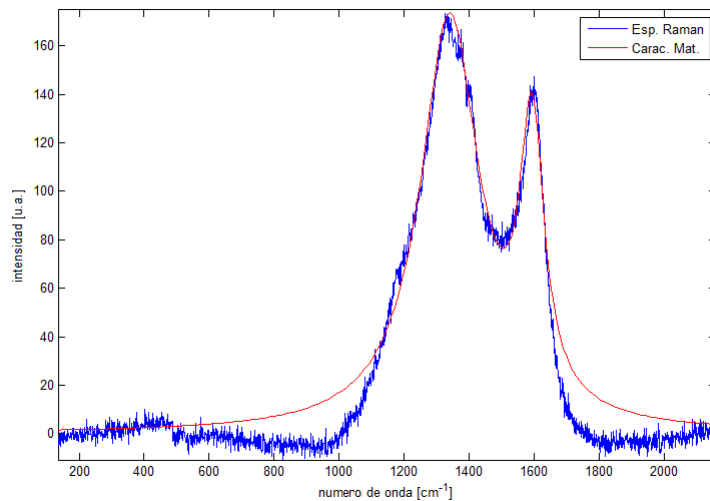


Figura 4.7: Caracterización matemática del Carboncillo

4.2.3. Grafito

El grafito es otra posible forma de cristalización molecular del carbono, más cristalina que el carbón vegetal y que el carboncillo, pero mucho menor que el diamante, ya que se forma a temperatura y presión menor.

Para la producción de las minas de grafito se combina con arcilla y otros aglutinantes. El espectro Raman del grafito, una vez tratado para eliminar la línea de base, se puede ver en la Figura 4.8.

Igual que en los dos pigmentos anteriores compuestos por carbono, tiene dos bandas características centradas en 1329 y 1580 cm^{-1} , aunque sus intensidades son menores.

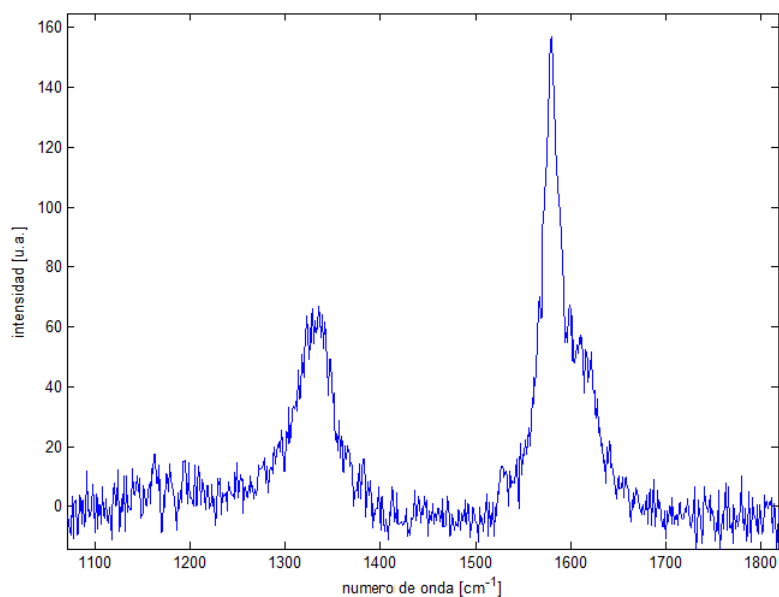


Figura 4.8: Espectro Raman, sin línea de base, del grafito

Para la caracterización matemática del espectro Raman de este pigmento se

han utilizado los valores: $B_1 = 1,63 \times 10^3$ (u.a.), $\sigma_1 = 25 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_1} = 1335 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 2,32 \times 10^3$ (u.a.), $\sigma_2 = 15 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_i - \omega_{r_2} = 1580 \text{ cm}^{-1}$. En la Figura 4.9 se pueden observar los resultados.

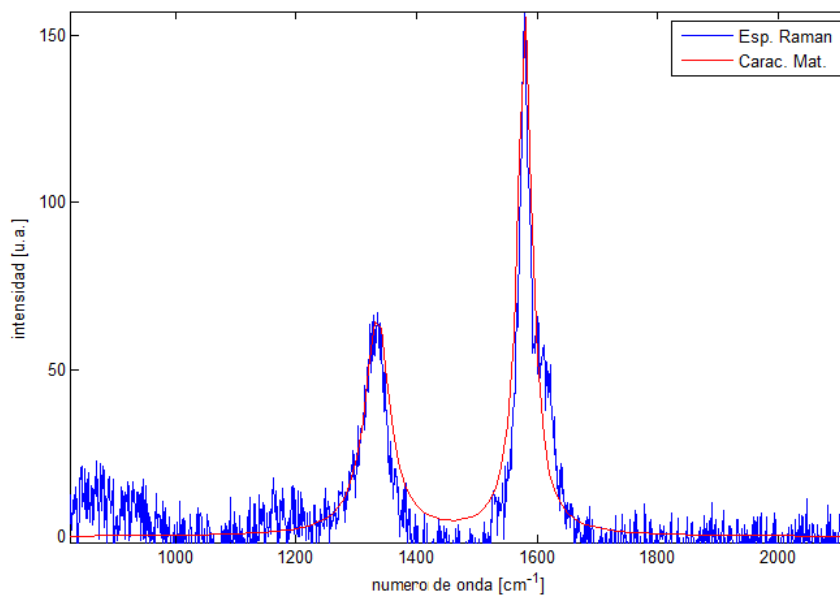


Figura 4.9: Caracterización matemática del grafito

4.2.4. Diamante

El diamante es la forma más cristalina y ordenada en la que se puede encontrar el carbono. Se forma a temperaturas y presiones muy altas en el interior de la Tierra. El espectro del diamante presenta una única banda Raman centrada a 1329 cm^{-1} muy estrecha, como se puede ver en la Figura 4.10.

En los pigmentos que se han analizado hasta el momento se observaban dos bandas Raman características centradas aproximadamente sobre 1340 y

los 1590 cm^{-1} . La ordenación y la cristalización molecular del carbono en el diamante hace que únicamente haya una banda Raman centrada en los 1329 cm^{-1} con una intensidad muy elevada.

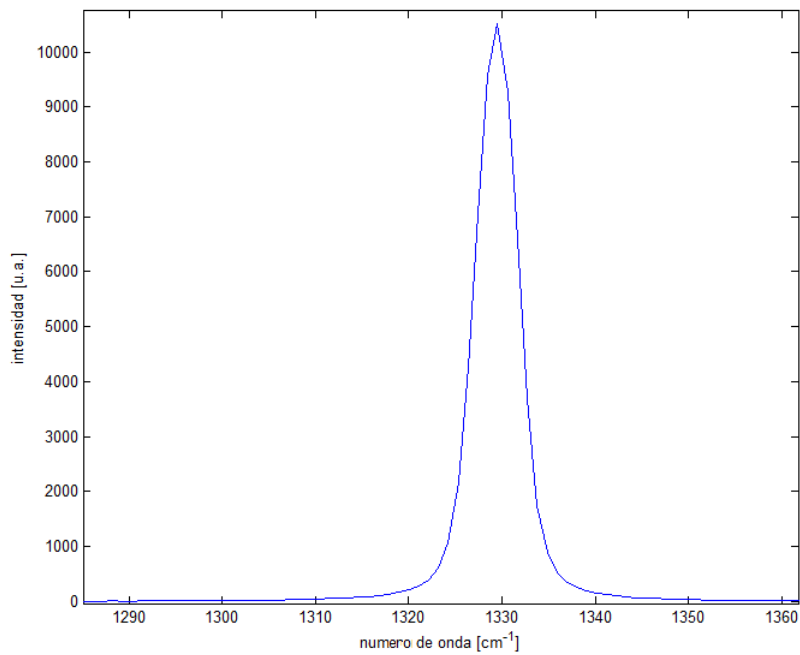


Figura 4.10: Espectro Raman, sin línea de base, del diamante

El perfil de éste espectro es prácticamente la definición de una delta matemática. Es por esto que se utiliza el espectro Raman del diamante en la calibración de los equipos de espectroscopia Raman [19].

En la Figura 4.11 se puede observar la caracterización Lorentziana del espectro Raman del diamante, los valores de sus parámetros característicos son: $B_1 = 2,10 \times 10^4$ (u.a.), $\sigma_1 = 2\text{ cm}^{-1}$ y $\omega_i - \omega_{r_1} = 1329\text{ cm}^{-1}$.

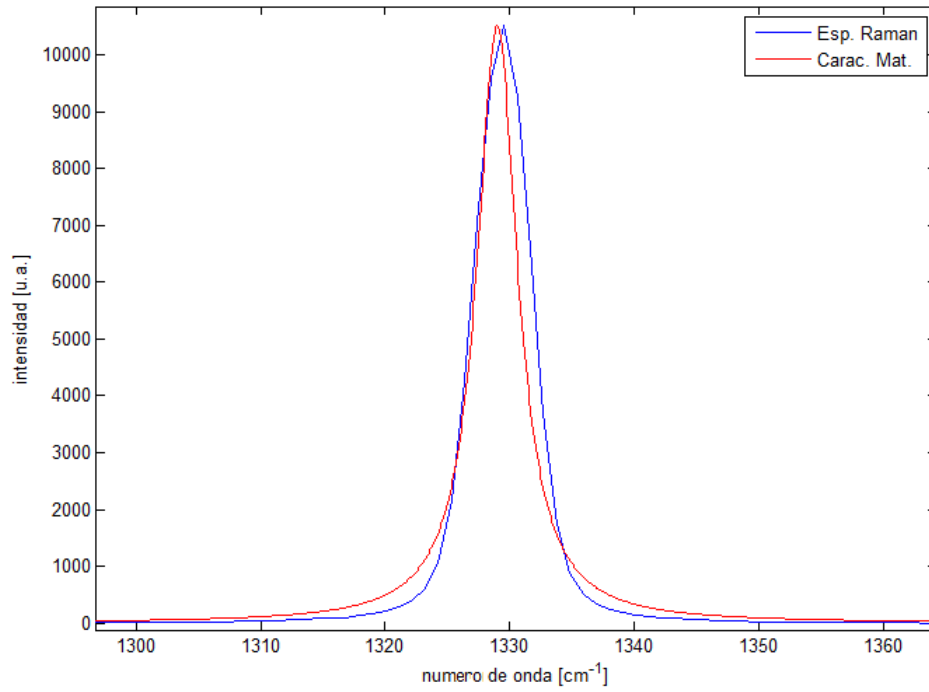


Figura 4.11: Caracterización diamante

4.3. Caracterización Lorentziana de una paleta básica de colores

La paleta básica de colores de un pintor está formada por los colores primarios a partir de los cuales se puede obtener el resto de colores. En pintura los colores primarios son azul, amarillo y rojo, qué, junto con blanco y negro, pueden mezclarse dando lugar a toda la tonalidad cromática.

En el punto anterior se han estudiado los espectros Raman de una serie de pigmentos negros, en este punto, analizaremos y caracterizaremos matemáticamente el resto de pigmentos de la paleta básica de un pintor.

Los pigmentos de cada color primario que se han elegido para el análisis son: azul ultramar (azul), amarillo de cromo (amarillo), bermellón (rojo) y rutilo (blanco).

4.3.1. Azul ultramar

El azul ultramar es el azul clásico para usos artísticos. Este pigmento se obtiene a partir de la piedra preciosa lapislázuli. Se comenzó a usar en el 600 DC y, aunque era uno de los pigmentos más caros, fue muy buscado como pigmento azul. Durante el Renacimiento fue un pigmento muy codiciado para pinturas religiosas.

En 1800 se hizo la primera versión sintética y fue a partir de este momento cuando se empezó a utilizar de forma más amplia. El pigmento azul ultramar de mejor calidad se fabrica desde 1826. El espectro Raman tratado del azul ultramar se puede ver en la Figura 4.12.

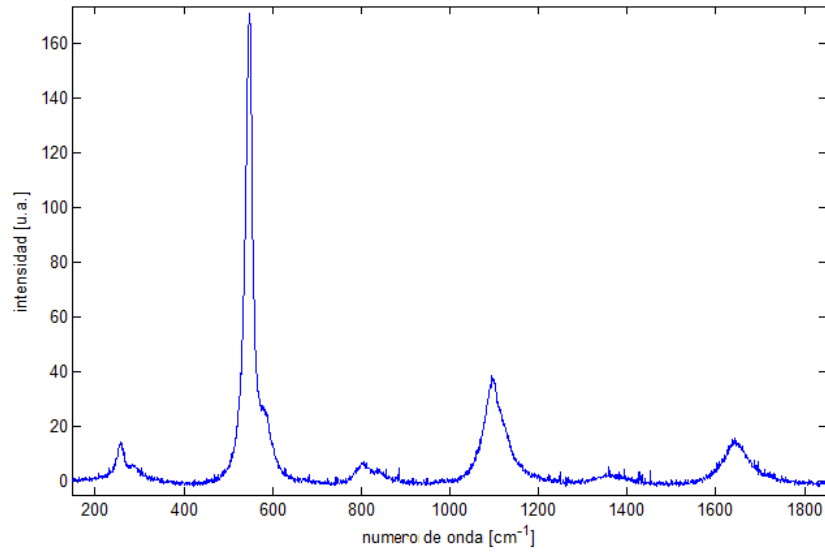


Figura 4.12: Espectro Raman, sin línea de base, del Azul Ultramar

Como se puede observar, el espectro del azul ultramar tiene cinco bandas Raman características centradas en 257, 546, 805, 1094 y 1643 cm^{-1} .

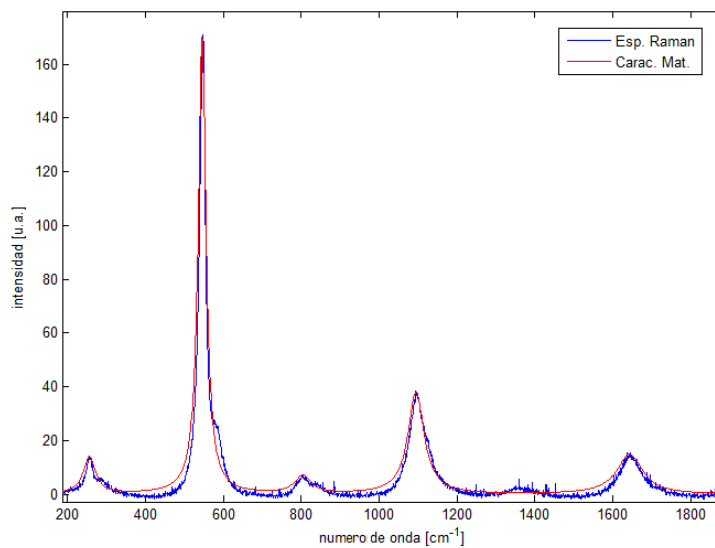


Figura 4.13: Caracterización matemática del Azul Ultramar

Los valores de los parámetros característicos con los que se ha realizado la caracterización matemática de la Figura 4.13 son: $B_1 = 260$ (u.a.), $\sigma_1 = 19 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_1} = 257 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 2,03 \times 10^3$ (u.a.), $\sigma_2 = 12 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_2} = 546 \text{ cm}^{-1}$, $B_3 = 165$ (u.a.), $\sigma_3 = 25 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_3} = 805 \text{ cm}^{-1}$, $B_4 = 948$ (u.a.), $\sigma_4 = 25 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_4} = 1094 \text{ cm}^{-1}$, $B_5 = 597$ (u.a.), $\sigma_5 = 40 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_i - \omega_{r_5} = 1643 \text{ cm}^{-1}$.

4.3.2. Amarillo de cromo

El amarillo de cromo se obtiene a partir del mineral crocoita, que fue descubierto por J. Gottlob en 1761 en los Urales. El amarillo de cromo es un amarillo brillante que tuvo una gran acogida como pigmento desde 1770. Su formulación química es cromato de plomo (PbCrO_4).

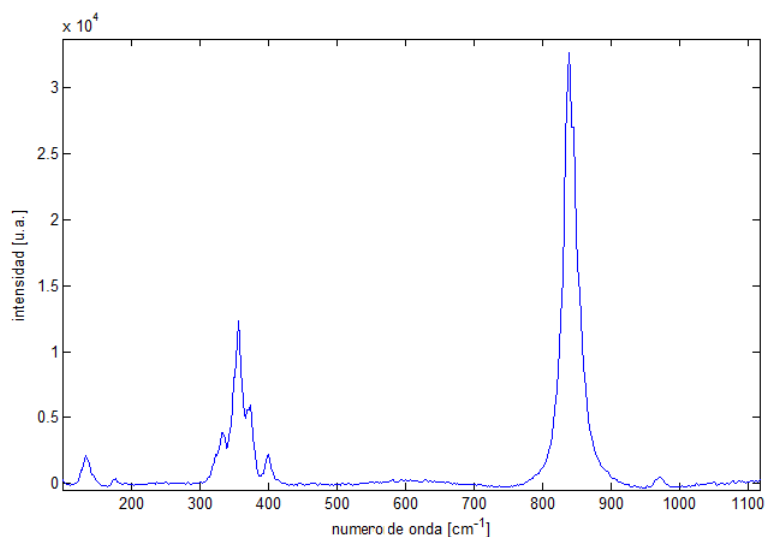


Figura 4.14: Espectro Raman, sin línea de base, del Amarillo de Cromo

En la Figura 4.14 se puede ver el espectro Raman del amarillo de cromo,

una vez tratado para eliminar la línea de base. Se compone de seis bandas Raman características centradas en 132, 330, 355, 372, 399 y 837 cm^{-1} .

Cabe destacar que las cuatro bandas Raman centradas entre los 300 y 400 cm^{-1} son difíciles de visualizar en el espectro Raman. Debido a la proximidad existente entre las bandas se debe utilizar un tiempo de exposición elevados para que aparezcan.

En la Figura 4.15 se puede observar como la caracterización Lorentziana se ajusta a todas las bandas del espectro, los valores que se han utilizado son: $B_1 = 1,08 \times 10^4$ (u.a.), $\sigma_1 = 5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_1} = 132 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 1,34 \times 10^4$ (u.a.), $\sigma_2 = 5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_2} = 330 \text{ cm}^{-1}$, $B_3 = 7,94 \times 10^4$ (u.a.), $\sigma_3 = 7 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_3} = 355 \text{ cm}^{-1}$, $B_4 = 2,23 \times 10^4$ (u.a.), $\sigma_4 = 5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_4} = 372 \text{ cm}^{-1}$, $B_5 = 9,60 \times 10^3$ (u.a.), $\sigma_5 = 5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_5} = 399 \text{ cm}^{-1}$, $B_6 = 3,26 \times 10^5$ (u.a.), $\sigma_6 = 10 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_i - \omega_{r_6} = 839 \text{ cm}^{-1}$.

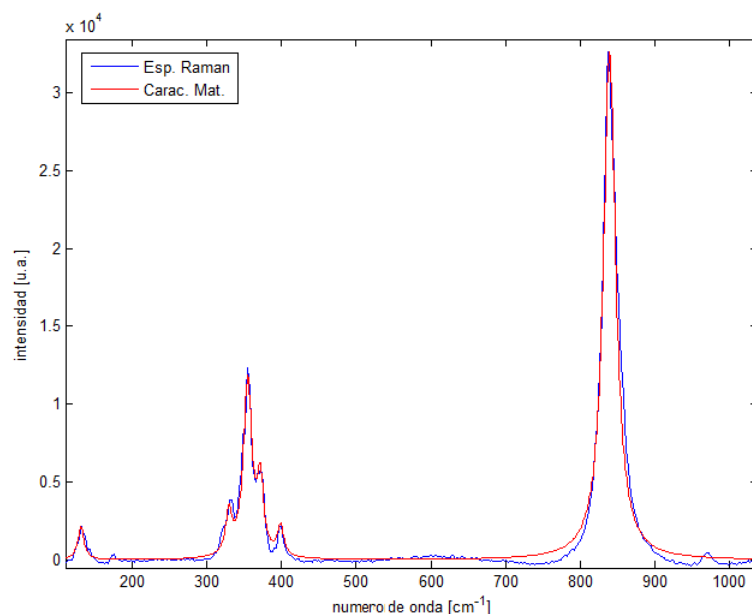


Figura 4.15: Caracterización matemática del Amarillo de Cromo

4.3.3. Bermellón

El bermellón se encuentra en la naturaleza como un pigmento naranja rojizo, que se usa desde la antigüedad. Originalmente se obtenía a partir del mineral cinabrio. Su formulación química es sulfuro de mercurio (HgS) y, como cualquier compuesto de mercurio, es tóxico. Es conocido también como rojo de China ya que el bermellón obtenido naturalmente procede del mineral cinabrio que se extrae en China.

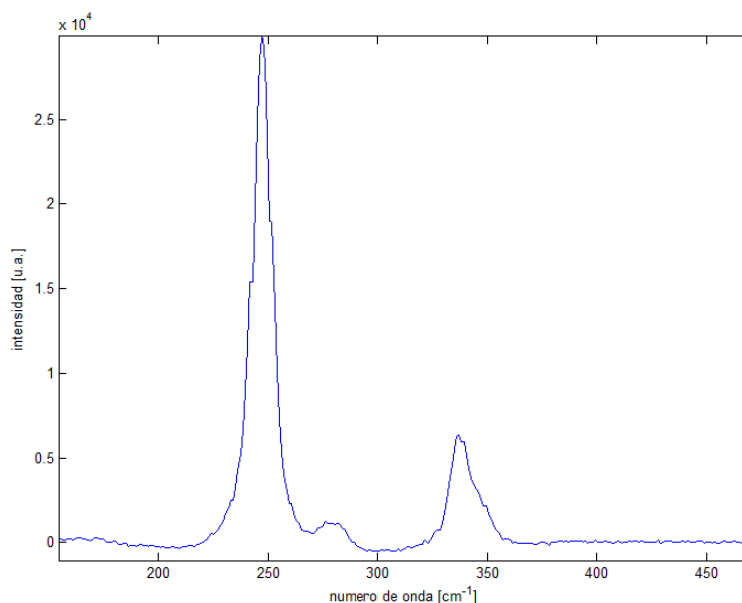


Figura 4.16: Espectro Raman, sin línea de base, del Bermellón

En la Figura 4.16 se puede ver el espectro Raman tratado del bermellón. Se aprecian tres bandas Raman características centradas en 247, 280 y 337 cm^{-1} .

La caracterización matemática de la Figura 4.17 se ha realizado con los valores: $B_1 = 1,18 \times 10^5$ (u.a), $\sigma_1 = 4 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_1} = 247 \text{ cm}^{-1}$,

$B_2 = 3,32 \times 10^3$ (u.a.), $\sigma_2 = 3 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_2} = 280 \text{ cm}^{-1}$, $B_3 = 3,25 \times 10^4$ (u.a.), $\sigma_3 = 5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_3} = 337 \text{ cm}^{-1}$.

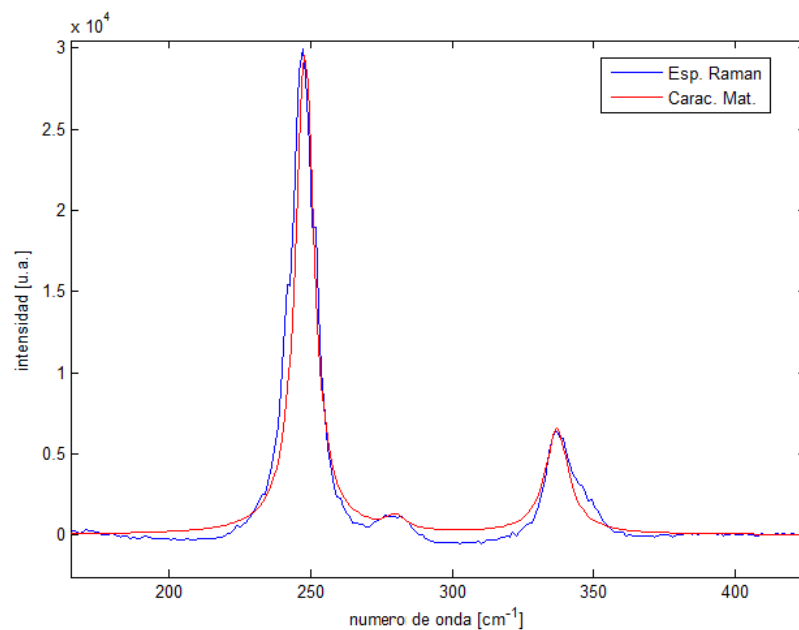


Figura 4.17: Caracterización matemática del Bermellón

4.3.4. Rutilo

El pigmento rutilo se obtiene del mineral con el mismo nombre. Su formulación química es un dióxido de titanio (TiO_2) por lo que también es conocido como blanco de titanio. No es el único mineral compuesto por dióxido de titanio dado que la anatasa tiene la misma composición. Ambos minerales son dos cristalizaciones distintas del dióxido de titanio, de hecho, a temperaturas superiores a los $915 \text{ }^\circ\text{C}$ la anatasa se convierte en rutilo.

Dado que el titanio es un compuesto caro, se suele mezclar con otros compuestos para abaratar su coste. En 1939 se empezó a producir el rutilo

mezclado con baritina (sulfato de bario BaSO_4), y más tarde, en 1941, se empezó a utilizar el sulfato de calcio (CaSO_4) como mezcla para abaratar el coste del rutilo [4].

En la Figura 4.18 se puede observar el espectro Raman del rutilo una vez procesado para eliminar la línea de base. Se pueden apreciar tres bandas Raman característica centradas en 278, 448 y 608 cm^{-1} .

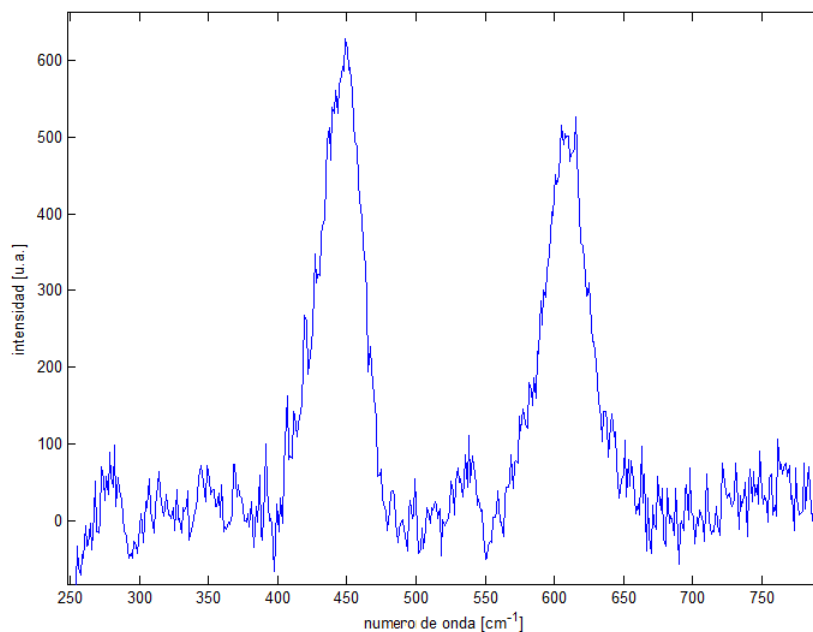


Figura 4.18: Espectro Raman, sin línea de base, del Rutilo

La Figura 4.19 muestra la caracterización matemática realizada para el rutilo cuyos valores para los parámetros característicos son: $B_1 = 413$ (u.a), $\sigma_1 = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_1} = 278 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 1,12 \times 10^4$ (u.a.), $\sigma_2 = 18 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_2} = 448 \text{ cm}^{-1}$, $B_3 = 9,58 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_3 = 20 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i - \omega_{r_3} = 608 \text{ cm}^{-1}$.

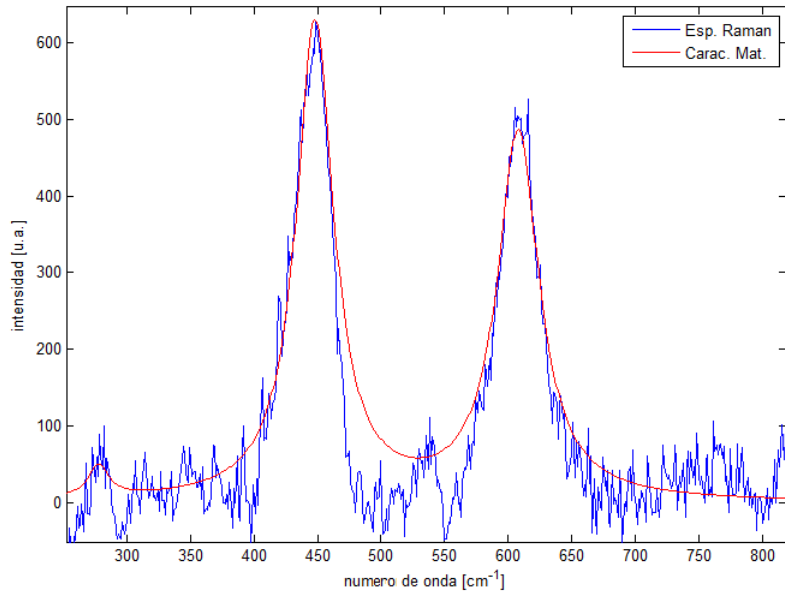


Figura 4.19: Caracterización matemática del Rutilo

Capítulo 5

Conclusiones

Tras la realización del presente proyecto final de carrera, se pueden extraer diversas conclusiones que se comentan en lo que sigue.

- Se ha deducido una ecuación diferencial para la dispersión elástica que caracteriza el comportamiento temporal del material analizado, en nuestro caso un pigmento. Esto ha permitido deducir la expresión

$$(2\pi f_0)^2 = (2\pi f_i)^2 + \frac{1}{\alpha_{0_i} A_i}$$

para la frecuencia de resonancia y, de esta forma, saber su dependencia con los parámetros intrínsecos del pigmento (polarizabilidad inherente y coeficiente de pérdidas) y, naturalmente, su dependencia con la frecuencia óptica de entrada (láser).

- Quizá uno de los objetivos que más esfuerzo a requerido ha sido deducir una ecuación diferencial que describa temporalmente la

dispersión inelástica. La ecuación final deducida tiene una simetría total con la ecuación diferencial obtenida para la componente elástica, es decir, si para el caso elástico en la ecuación diferencial teníamos como entrada la frecuencia óptica incidente, en el caso inelástico tenemos como entradas las frecuencias Raman Stokes y Raman Anti-Stokes, las cuales son, realmente las que caracterizan molecularmente el pigmento.

De manera análoga al caso elástico, se ha deducido una frecuencia de resonancia “generalizada” que tiene como expresión

$$(2\pi f_0)^2 = (2\pi f_i)^2 + \frac{1}{\alpha_1}$$

donde α_1 es el coeficiente inelástico de la polarizabilidad del material. Se trata de una expresión totalmente similar a la del caso elástico.

- Dado que todo sistema físico presenta efectos disipativos (*damping*), se ha incluido estos efectos en la caracterización del sistema. Como resultado final se ha obtenido una ecuación diferencial completa que incluye tanto la componente elástica como la inelástica de la polarizabilidad, además de los efectos disipativos. Como en toda ecuación diferencial de un sistema con pérdidas, podemos observar cómo aparece la primera derivada de la señal de salida, esto es, de la polarización. En esta ecuación diferencial, expresión 3.99, aparecen todas las entradas del sistema, es decir, la frecuencia de la radiación láser (externa) y las dos frecuencias Raman (internas).

A partir de aquí, se ha implementado de manera natural el modelo equivalente de la Figura 3.4 para una molécula sencilla y el modelo generalizado de la Figura 3.5 para moléculas poliatómicas.

- Finalmente, partiendo de la señal experimental disponible en laboratorio, es decir, de la densidad espectral de potencia de un espectro Raman completo, se ha encontrado una función matemática que describe el comportamiento temporal de la radiación emitida por la materia. Se trata de una función realista en cuanto a que tiene en cuenta que todas las radiaciones ópticas medidas experimentalmente no son ideales, es decir, tienen anchura distinta de cero. Como ejemplo experimental se ha aplicado esta caracterización Lorentziana a un conjunto de pigmentos que forman parte de una paleta típica en pintura, esto es, los tres primarios (azul, amarillo y rojo), el blanco y el negro.

En definitiva, este proyecto ha pretendido aportar, desde de un punto de vista fenomenológico, un poco de información a cerca del comportamiento de la espectroscopia Raman aplicada a la identificación de materiales pictóricos. Muchos aspectos, como el ruido shot, la fluorescencia debida a barnices y aglutinantes, o la detección automática de bandas, no han sido objetivos de este proyecto, aunque otros colegas los están afrontando.

Capítulo 6

Referencias

- [1] Instituto de Ciencias y Tecnología de Polímeros, CSIC
www.ictp.csic.es/ramanft/raman8a.html
- [2] H. G. M. Edward, *Probing history with Raman spectroscopy*
The Analyst, 129, 870-879, 2004
- [3] Proyecto final de carrera de J. Arenas
Mejora de la calidad en espectroscopia Raman aplicada a obras pictóricas mediante fotoablación no térmica del aglutinante: Análisis teórico-experimental, ETSETB, UPC, 2007
- [4] W. Stanley Taft, James W. Mayer, *The science of paintings*
Ed. Springer, 2000
- [5] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*
Wiley-Interscience, 2007
- [6] G. Turrell, J. Corset, *Raman Microscopy Developments and Applications* Academic Press Limited, 1996

- [7] Richard L. McCreey, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* Volumen 157 in Chemical Analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications. J. D. Winefordner, Series Editor
- [8] C. V. Raman, *Nature*, 108, 367, 1922
- [9] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *A new type of Secondary Radiation*, *Nature*, 121, 619, 1922
- [10] M. J. Pelletier, *Analytical applications of Raman spectroscopy*, Blackwell Science, 1999
- [11] Instituto de Ciencias y Tecnología de Polímeros, CSIC
<http://www.ictp.csic.es/ramanft/raman9.html>
- [12] M. L. Lewis, I. R. Lewis, P. R. Griffiths, *Evaluation of a dispersive Raman spectrometer with a Ge array detector and a 1064 nm laser for the study of explosives*, *Vibrational Spectroscopy*, 38, 11-16, 2005
- [13] M. L. Lewis, I. R. Lewis, P. R. Griffiths, *Raman spectrometry of explosives with a no-moving-parts fibers coupled spectrometer: A comparison of excitation wavelength*, *Vibrational Spectroscopy*, 38, 17-28, 2005
- [14] S. E. Jorge Villar, H. G. M. Edwards, *Near-infrared Raman spectra of terrestrial minerals: relevance for the remote analysis of Martian spectral signatures*, *Vibrational Spectroscopy*, 39, 88-94, 2005
- [15] S. Ruiz-Moreno, G. Barja-Becker, A. López-Gil, Dra. M. J. Soneira, R. Pérez Pueyo, M. Breitman, C. Sandalinas, P. Ferrer,

Identificación con metodologías fotónicas no destructivas de una obra inédita de Theodor Gaspar Smitz (1635 - 1707), UNICUM, pendiente de publicación, Marzo de 2011

[16] M. Artigau, Dr. J. L. Prada, *Intervención de Conservación y Restauración Columnas. Corbera D'Ebre*
Fotónica y Arte XXI, 39-44, 2002

[17] S. Ruíz-Moreno, A. López-Gil Serra, *El láser y las obras de arte*,
Telecos, 29, 21-23, 2004

[18] J. Petit, J. Roire, H. Valot, *Des liants et des couleurs*
Editorial EREC

[19] Proyecto final de carrera de R. Serradell
Metodología teórico-experimental para la medida indirecta del índice de refracción complejo de pigmentos, ETSETB, UPC, 2009.