

## Espectrometría Raman con componentes ópticos simples

Mario Mendoza\*, Eduardo Cunya, Paula Olivera

Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. José Saco km 12.5 - Carabaylo, Lima 6, Perú

### Resumen

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico permitiendo su identificación. En este artículo se describe la implementación de un sistema de análisis de muestras sólidas basado en el principio de dispersión Raman que integra un espectrómetro de luz visible, un banco óptico de enfoque con acoplamiento a una línea de fibra óptica y una fuente de luz láser de 532 nm de longitud de onda (color verde). Se ha logrado reproducir los espectros del Naftaleno y del pigmento PY74 (Pigment Yellow 74 o Amarillo de Cromo sintético).

Palabras Claves: Espectrómetro Raman, Dispersión inelástica, Dispersión rayleigh, Luz monocromática, Vibraciones moleculares

### Raman Spectroscopy with simple optic components

#### Abstract

Raman Spectroscopy is a high resolution photonics technique that provides chemical and structural information of almost any material, organic or inorganic compound. In this report we describe the implementation of a system based on the principle of Raman scattering, developed to analyze solid samples. The spectrometer integrates an optical bench coupled to an optical fiber and a green laser source of 532 nm. The spectrometer was tested obtaining the Naphthalene and the Yellow 74 Pigment Raman patterns.

Keywords: Spectrometer, Inelastic scattering, Raleigh scattering, Monochromatic light, Molecular vibrations

## 1. Introducción

La dispersión inelástica de la luz fue descubierta por Sir C.V. Raman en 1928[1]. Desde entonces esta técnica analítica se ha desarrollado hasta convertirse en una de las técnicas espectrométricas con más aplicaciones [2].

En dispersión inelástica Raman se hace incidir sobre la muestra un haz de luz monocromática y se analiza la luz dispersada. La observación de la luz dispersada a través de un banco óptico [3,4,5], a energías diferentes de la de entrada, trae consigo información de las excitaciones internas de la muestra, producidas por las vibraciones moleculares [6,7] para extraer información de su estructura molecular y la identificación del compuesto o fase. Se han desarrollado diversos sistemas de espectroscopia Raman [8], pero el que presentamos es especialmente útil porque es una forma no invasiva que permite preservar todo el material en estudio.

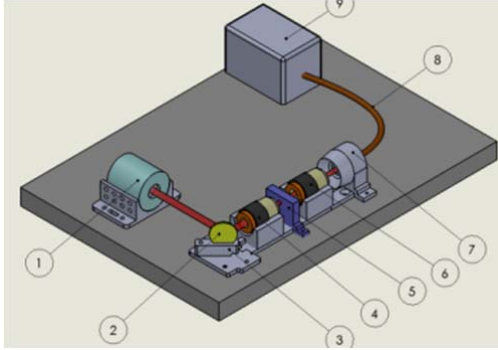
El objetivo principal de este trabajo es la construcción de un prototipo funcional y portable, desarrollado con elementos ópticos simples, concebido como una herramienta complementaria al análisis por Fluorescencia de Rayos X, especialmente aplicado a material orgánico sólido. Este equipo permite caracterizar –por ejemplo– los pigmentos empleados en la policromía de material cerámico arqueológico u otros objetos de patrimonio cultural, cuyo estudio requiere el empleo de técnicas no destructivas y mínimamente invasivas.

## 2. Descripción del instrumento

Para el presente trabajo, se ha utilizado un Espectrómetro modelo USB4000 marca OceanOptics que cubre el rango UV-Visible de 200-4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución óptica de 6  $\text{cm}^{-1}$ ; un puntero láser color verde con longitud de onda de 532 nm y 7 mW de potencia utilizado como fuente de excitación;

\* Correspondencia autor: mmendoza@ipen.gob.pe

dos lentes para colimación y enfoque, y un filtro Notch (filtro rechaza banda). Los elementos del espectrómetro fueron dispuestos en el banco óptico tal como se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Esquema del espectrómetro Raman implementado. (1) puntero láser; (2) muestra; (3) portamuestra; (4) primer objetivo o lente; (5) filtro Notch; (6) segundo objetivo o lente; (7) soporte del sensor (8); fibra óptica y (9) espectrómetro.

El puntero láser verde ilumina la muestra, la dispersión Raman colectada y colimada por el primer objetivo o lente pasa a través del filtro Notch que bloquea la luz verde incidente y deja pasar las bandas laterales hacia el segundo objetivo. La luz dispersada, filtrada y enfocada por el segundo objetivo se dirige por una fibra óptica que está conectada a un espectrómetro CCD, que está conectado a su vez a una PC. El espectrómetro tiene una rejilla monocrómadora y una formación lineal de diodos CCD que actúan como detectores de la radiación. Los soportes de los lentes y otras partes del banco óptico fueron elaborados en la impresora 3D y todos los componentes fueron montados sobre una placa de aluminio de 25x25x2 cm.

### 3. Parte Experimental

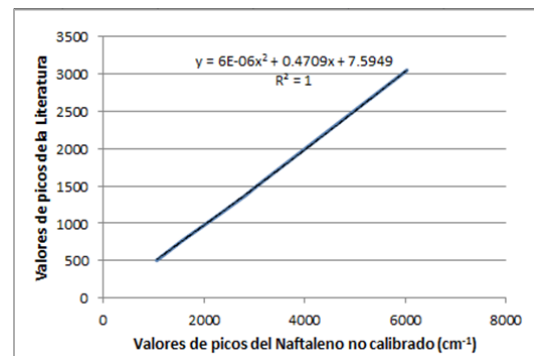
El espectrómetro OceanOptics USB4000 utilizado, que fue originalmente adquirido para la detección electromagnética de longitudes de onda en el rango de 250 a 800 nm fue recalibrado para el rango de 430 a 800 nm con la ayuda de una fuente de luz blanca proveniente de una lámpara fluorescente. Con el desplazamiento de la rejilla del espectrómetro, hasta lograr que las líneas características de la lámpara queden distribuidas en la zona central de la ventana de adquisición, se consiguió el nuevo rango espectral deseado, entre 450 y 750 nm.

Finalmente, todo el sistema fue calibrado utilizando un compuesto conocido y la fuente de luz blanca, obteniéndose una función de correlación por regresión lineal entre los elementos de imagen (píxeles) y las longitudes de onda. La muestra sólida empleada para dicha correlación fue el naftaleno, los valores de los picos antes y después de la calibración, se muestran en la Tabla 1, en donde podemos apreciar los valores característicos de los picos Raman del naftaleno encontrados en la literatura y los valores obtenidos experimentalmente con nuestro sistema calibrado.

**Tabla 1.** Valores de los picos Raman característicos del Naftaleno, en  $\text{cm}^{-1}$ , antes y después de la calibración del sistema.

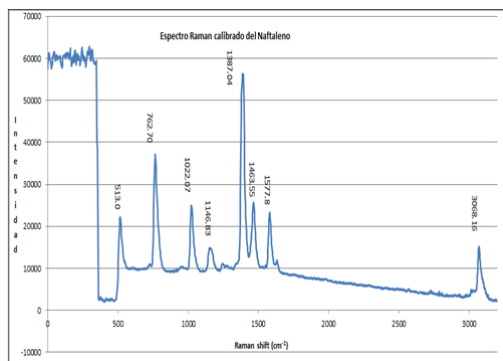
Valores de picos de espectro no calibrado	Valores de picos Raman de la Literatura <sup>1</sup>	Valores de picos de espectro calibrado	Error relativo %
1059.17	512.20	513.08	0.17
1572.06	762.20	762.70	0.06
2098.23	1023.00	1022.07	0.09
2348.97	1144.20	1146.83	0.23
2827.53	1379.20	1387.04	0.57
2978.81	1461.3	1463.55	0.15
3203.77	1576.8	1577.83	0.06
6035.29	3055	3068.16	0.43

<sup>1</sup>Ver referencia [9].



**Figura 2.** Gráfico de la regresión lineal de los valores obtenidos antes y después de la calibración con las líneas características Raman del Naftaleno.

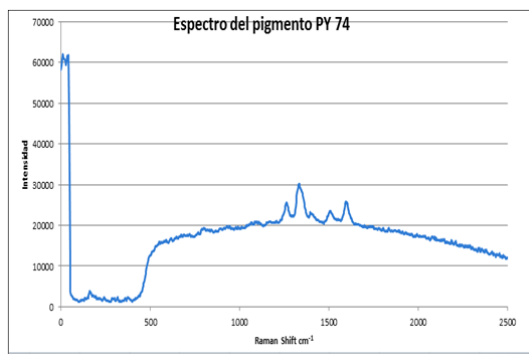
Los datos que se muestran en la Tabla 1 permiten observar la buena calidad de la calibración realizada. Las desviaciones que se presentan surgen de la comparación con lo hallado en la referencia [9], como valores de literatura.



**Figura 3.** Espectro Raman del Naftaleno, obtenido en el sistema implementado. Este espectro se utilizó en la calibración del equipo.

#### 4. Primeras aplicaciones

Siendo uno de los objetivos principales de este trabajo la construcción de un equipo para la aplicación de la técnica de dispersión Raman para identificar componentes orgánicos en pigmentos utilizados en objetos del patrimonio cultural, una primera aplicación que le dimos fue para obtener el espectro de un pigmento; el resultado del ensayo se muestra en la Figura 4 y corresponde a un espectro del pigmento PY74 (Pigment Yellow 74 o Amarillo de Cromo sintético)[10], que suele utilizarse en la decoración de diferentes objetos arqueológicos.



**Figura 4.** Espectro Raman del pigmento Yellow 74.

#### 5. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, el equipo construido y la técnica implementada con el uso de una fuente de luz láser color verde, permitirán identificar en las muestras analizadas los componentes orgánicos e inorgánicos cuyas líneas Raman características se encuentren en un rango de número de onda entre 200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Siendo el espectrómetro diseñado y construido de tipo modular y portable, puede ser utilizado con mucha facilidad para mediciones *in situ*, lo que favorece mucho los estudios de piezas del patrimonio cultural que ya sea por su valor como por sus dimensiones muchas veces no pueden ser trasladados a un laboratorio.

Por la geometría del diseño, este sistema puede ser utilizado para el estudio de muestras sólidas y líquidas, contribuyendo a su uso para una amplia variedad de fines.

#### 6. Agradecimientos

Al Dr. Eduardo Montoya Rossi, al Ing. Javier Gago y al técnico Sr. Yuri Hernández, de la Dirección de Investigación y Desarrollo del IPEN por el soporte técnico brindado a este trabajo. También al MSc. José Díaz, profesor de la Escuela Profesional de Física de la Facultad de Ciencias de la UNI y a la Lic. Lucy Coria del Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias de la UNI por su asesoría.

#### 7. Bibliografía

- [1] Raman CV, Krishnan KS. A new class of spectra due to secondary radiation: Part I. *Indian J. Phys.* 1928; 2: 399-419.
- [2] Adar F, Delhay M, DaSilva E. Evolution of instrumentation for detection of the Raman effect as driven by available technologies and by developing applications. *Journal of Chemical Education.* 2007; 84(1): 50.
- [3] Bisson PJ, Parodi G, Rigos D, Whitten JE. Low-cost Raman Spectroscopy using a violet diode laser. *The Chemical Educator.* 2006; 11(2): 88-92.
- [4] Mohr C, Spencer CL, Hippler M. Inexpensive Raman Spectrometer for Undergraduate and Graduate Experiments and Research. *Journal of Chemical Education.* 2010; 87(3): 326-330.
- [5] DeGraff BA, Hennip M, Jones J, Salter C, Schaertel S. An inexpensive laser Raman Spectrometer based on CCD detection. *The Chemical Educator.* 2002; 7(1): 15-18.
- [6] Hudspeth ED, Cleveland D, Batchler K, Nguyen PA, Feaser TL, Quattrochi E, *et al.* Teaching Raman Spectroscopy in both the undergraduate classroom and the laboratory with a portable Raman instrument. *Spectroscopy Letters.* 2006; 39(1): 99-115.

- [7] Chalmers JM, Griffiths PR, editors. Handbook of vibrational spectroscopy. New Jersey; John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [8] Somerville WRC, LeRu EC, Northcote PT, Etchegoin PG. High performance Raman spectroscopy with simple optical components. American Journal of Physics. 2010; 78: 671.
- [9] Shimanouchi T. Tables of molecular vibrational frequencies consolidated. Volumen I. National Bureau of Standards. NSRDS-NBS 39. 1972. p. 48. Disponible en: <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-39.pdf>
- [10] Colombini A, Kaifas D. Characterization of some orange and yellow organic and fluorescent pigments by Raman spectroscopy. In: 8<sup>th</sup> International conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG); 2008 Mar 26-29; Vienna, Austria. Disponible en: <http://www.morana-rtd.com/e-preservationscience/2010/Colombini-02-04-2008.pdf>