

MONITORIZACIÓN RAMAN DE UN SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA LIBS: APLICACIÓN A LA IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES PICTÓRICOS.

Amador Gabaldón-Borque, Sergio Ruiz-Moreno, Rosanna Pérez-Pueyo, M^a José Soneira

Grupo de Espectroscopía Laser, Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones.
Universitat Politècnica de Catalunya, c/ Sor Eulalia de Anzizu, s/n, 08034, Barcelona
agb@kali.upc.es, sruiz@tsc.upc.es, rperez@tsc.upc.es, soneira@tsc.upc.es

ABSTRACT

In this communication we present the possibility of supervising the performance of LIBS equipment (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) using a Raman spectroscopic system.

The intent of the monitoring process is to put into contrast the quality of information obtained through a recent spectroscopic technique, such as LIBS, in its application of the conservation of cultural and artistic patrimony.

The importance of the monitoring resides in the possibility to determine or characterize the degree of reliability of the information derived from the LIBS spectroscopy applied in this environment.

An important aspect to emphasize is that both the monitored system and the one supervising (Raman) the possibilities of the former, function with fiber optic technology. This confers intrinsic benefits in the areas of manageability, possibility of in situ analysis or immunity to electromagnetic interference.

1 INTRODUCCIÓN

Desde hace tiempo las tecnologías fotónicas desempeñan un papel fundamental en las ingenierías aplicadas. Ya sea por sus peculiares características o por su gran versatilidad, el hecho es que asistimos a una continua evolución y mejora de los diferentes componentes que integran los sistemas basados en tecnologías fotónicas, tanto en los subsistemas de excitación (lasers) como en los de detección (detectores CCD). En particular, la fotónica está modificando la forma de entender el arte tanto el análisis e identificación como en la conservación y restauración [1].

En este entorno tecnológico se enclavan las dos técnicas empleadas en el procedimiento de monitorización que se presenta en esta comunicación.

La espectroscopía Raman (molecular y no destructiva) nos va servir para determinar las prestaciones de la espectroscopía LIBS (atómica y microdestructiva). Todo ello aplicado a la identificación de materiales artísticos (pigmentos) [3].

2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA LIBS-RAMAN

2.1 Espectroscopía atómica (LIBS).

La espectroscopía LIBS es una técnica relativamente reciente cuya aplicación es posible gracias a la aparición de los dispositivos ICCD (Intensified Charge Coupled Device). Éstos son dispositivos de carga acoplada cuya ventaja frente a los CCD convencionales reside en la intensificación previa de la luz proporcionada por el monocromador.

Así como la espectroscopía Raman nos ofrece información relacionada con la estructura molecular del material, LIBS nos ofrece información atómica.

En el proceso LIBS un laser infrarrojo pulsado se encarga de aportar energía suficiente a la muestra. Usualmente, una irradiancia mayor que 1 Gw/cm^2 asegura que se produzca el efecto de LIBS. Esta densidad de potencia induce la formación de un plasma compuesto de especies atómicas excitadas.

Posteriormente se produce un “decaimiento” de los electrones excitados hacia otros niveles de energía más estables. Es en este momento cuando se inicia el proceso de detección de los fotones emitidos correspondientes a estas transiciones electrónicas, relacionadas con los diferentes saltos de los electrones entre los estados atómicos permitidos.

2.2 Espectroscopía molecular (Raman).

La espectroscopía de monitorización se basa en el efecto Raman, y nos ofrece información relacionada con las vibraciones moleculares de la materia bajo estudio. Mediante un haz de luz coherente y monocromático, típicamente proveniente de un laser continuo, se ilumina directamente el material analizado.

En la interacción de la luz con el material se puede detectar que en el haz dispersado, además de la frecuencia correspondiente a la radiación incidente -frecuencia Rayleigh-, aparecen nuevas frecuencias con un cierto desplazamiento respecto a la incidente y de mucha menor intensidad. Se trata de las llamadas frecuencias Raman, las cuales son características del material analizado. Tenemos así el espectro Raman.

2.3 Estrategia de monitorización.

En la aplicación al análisis de materiales pictóricos la especificidad de la técnica espectroscópica Raman está suficientemente contrastada, y es esta especificidad la que usaremos como criterio de evaluación de la información obtenida a partir del sistema LIBS.

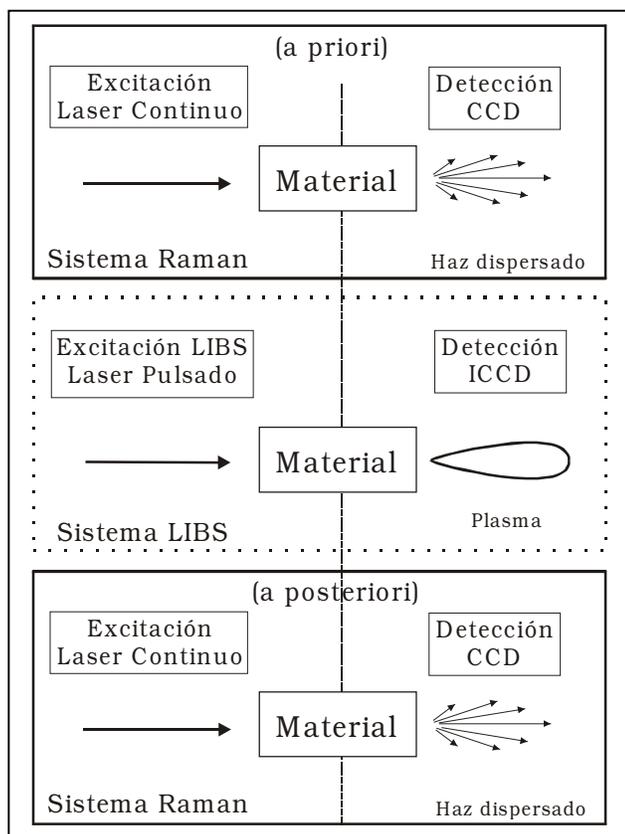


Figura 1. Esquema funcional operativo del sistema propuesto: Raman (línea continua) y LIBS (línea punteada).

La idea básica consiste primeramente en adquirir información mediante el sistema Raman de un material conocido (a priori). Dado que es una técnica no destructiva nos permitirá caracterizar el material sobre el que incidirá el pulso del sistema LIBS. De esta manera conseguimos información sobre las condiciones "iniciales" del material. En segundo lugar, obtendremos información mediante el sistema LIBS.

En este punto, ya estaremos en condiciones de contrastar los datos moleculares obtenidos por la medida Raman con los datos atómicos obtenidos en la medida LIBS. De este modo es posible determinar la veracidad de los resultados obtenidos por el sistema LIBS.

Por último realizaremos otra medida con el sistema Raman, ésta con la finalidad de caracterizar el material una vez ha experimentado el efecto LIBS (a posteriori). El contraste de esta información con la obtenida en la primera medida Raman aportaría datos acerca de los cambios, físicos (intensidad

comparativa de la medida) o químicos (cambios en la ubicación de las bandas en espectro Raman), producidos por la medida LIBS en el material [2].

El conocimiento de estos cambios es imprescindible para determinar el nivel de influencia del proceso LIBS en el material, así como para la determinación del valor de parámetros fundamentales del proceso LIBS. Éstos pueden ser la potencia del pulso, el retardo del tiempo de adquisición y la duración de la puerta de adquisición.

Con esta metodología se pretende adquirir información en cuanto a la realidad operativa de la espectroscopía LIBS y realizar un seguimiento del proceso, teniendo en cuenta sus parámetros fundamentales.

La complejidad del proceso de monitorización reside en el ajuste óptimo de los parámetros de cada uno de los componentes integrantes del sistema.

Destacar que aunque la información proporcionada por el sistema Raman (molecular) sirva como método de monitorización de la obtenida por el sistema LIBS (atómica), éstas son cualitativamente diferentes y, a medio plazo, evidentemente complementarias.

3 CONCLUSIONES

Se ha establecido, mediante la monitorización por una técnica espectroscópica molecular bien conocida, la posibilidad de caracterizar las prestaciones de una técnica espectroscópica atómica de reciente aparición. Las medidas efectuadas en nuestro laboratorio demuestran que un equipo LIBS es idóneo para la identificación de muchos metales (Pb, Fe, Ca Hg y otros) habitualmente empleados en arte. Los resultados obtenidos permitirán establecer la bondad de la información adquirida por la técnica espectroscópica LIBS en el campo específico de la conservación del patrimonio.

4 AGRADECIMIENTO

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto de investigación ALIAGOA (TIC 2000-1045).

5 REFERENCIAS

- [1] Drollette D., "Photronics Advances the Science of Art", Photronics Spectra, pp 90-99, March 2001.
- [2] Burgio L., Clark Robin J.H., Stratoudaki T., Doulgeridis M and Anglos D. "Pigment Identification in Painted Artworks: A Dual Analytical Approach Employing Laser Induced Breakdown and Raman Microscopy", Applied Spectroscopy, Vol. 54, No. 4, pp. 463-469, 2000.
- [3] Yúfera J.M, Ruiz-Moreno S., Sandalinas C., "Raman spectroscopy with optical fibre in the artist pigments identification", Restauratorenblätter, 1999.