



Supresión de fluorescencia en espectroscopia Raman de piezas arqueológicas mediante SSRS y SERDS

Tesis presentada por:

Ing. Analía Sicardi Segade

como requisito para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias (Óptica)

Asesor de tesis: Dr. Marco Antonio Meneses Nava

Co-asesor: Dr. Jasinto Robles Camacho

Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) A.C.

León, Gto.

México

Septiembre 2010

Le dedico este trabajo a:

A la memoria de mi papá Aníbal Sicardi y de mi abuelo Manuel Segade
a mi mamá Estrella Segade y mi abuela Luz Reyes que se encuentran en mi gran
pequeño país, a mi hermana Adriana
y a mi gran amor Alfredo

Agradecimiento

Deseo agradecer a CONACY, al Centro de Investigaciones en Óptica, y a todas las personas e instituciones que hicieron posible y ayudaron a que pudiera realizar mi trabajo de Maestría en ciencias (Óptica).

Deseo agradecer al Dr. Marco Antonio Meneses Nava, mi asesor, por siempre estar atento a mis dudas y apoyarme en lo que necesité para sacar adelante este trabajo, al Dr. Jasinto Robles Camacho, mi co-asesor, por todo lo que aprendí con él, sobre culturas antiguas de México y su apoyo brindado durante todo el trabajo realizado.

Agradezco también a mis sinodales, el Dr. Claudio Frausto Reyes y el Dr. Oracio Cuauhtémoc Barbosa García.

Agradezco a todo el personal del taller óptico por prestarme su valiosa ayuda y paciencia para los últimos niveles del pulido de muestras minerales.

Agradezco a la Lic. Guillermina Muñiz por su todo su apoyo y sus consejos. A todo el personal de CIO en general ya que cada uno aporta su trabajo y esmero para que la institución esté en constante movimiento.

Les agradezco a mis padres, que desde niña, siempre me enseñaron lo hermosa que es la naturaleza y lo maravilloso que es entenderla por medio de la ciencia.

Le agradezco a Alfredo, mi amor, por creer en mí, por apoyarme y siempre alentarme en todos los proyectos que me propongo.

Finalmente agradezco a todas las personas que me apoyaron y ayudaron en estos dos años para poder concluir mi trabajo de Maestría satisfactoriamente.

Resumen

La necesidad de la caracterización de piezas arqueológicas mediante técnicas no destructivas, que no afecten la estética y sean flexibles, es cada vez más requerida por los arqueólogos. Una de estas técnicas es la espectroscopia Raman, la cual permite la identificación de la composición de los materiales. De un lote de 90 piezas arqueológicas, en este trabajo se caracterizaron 57 muestras, donde 10 de estas se identificaron mediante las técnicas de supresión de fluorescencia implementadas en este trabajo.

Una de las limitantes experimentales de la espectroscopia Raman ha sido el fenómeno de fluorescencia generado por la composición química de una gran parte de los materiales empleados en la lapidaria Mesoamericana al ser excitados mediante luz láser visible. En este trabajo se estudian técnicas alternativas como la espectroscopia Raman de tiempo resuelto para suprimir gran parte de la fluorescencia. Asimismo, se aplican las técnicas de supresión de fluorescencia SERDS (Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy) y SSRS (Shifted Subtracted Raman Spectroscopy) en donde se toman dos espectros Raman de la muestra por analizar, variando ligeramente las condiciones en las que estos espectros son medidos y, mediante el empleo de algoritmos matemáticos, finalmente se reconstruye el espectro Raman libre de fluorescencia. Se presenta un análisis de cómo afecta esta reconstrucción, en los anchos de las bandas Raman, así como en el desplazamiento de las mismas. También se realiza un estudio del efecto de la relación Señal a Ruido de los espectros experimentales sobre la recuperación del espectro final libre de fluorescencia, al utilizar las técnicas SERDS y SSRS.

Se presentan los espectros más representativos de las muestras analizadas con los diferentes métodos aplicados, correspondientes a los sitios arqueológicos de las culturas de occidente de Mesoamérica: El Opeño, Huandacareo y Tingambato; de la cultura Teotihuacana: Teotihuacan y de la cultura Maya: Rovirosa, Calakmul, Dzibanché y Oxkintoc.

Finalmente se estudia como contribuye el pulido de la superficie, a la fluorescencia y señal Raman, en muestras geológicas correspondientes a tres tipos de minerales utilizando espectroscopia Raman convencional y espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

Índice general

Dedicatoria		III
Agradecimiento		IV
Resumen		V
Índice general		VI
Capítulo I	Introducción	1
1.1	Arqueomineralogía	1
1.1.1	Materiales culturales y su estudio por técnicas tradicionales	1
1.1.2	Técnicas basadas en Espectroscopia Óptica	7
1.2	Casos de aplicación en piezas arqueológicas mesoamericanas	9
1.3	Antecedentes, el problema de la fluorescencia	16
Capítulo II	Espectroscopia Raman	19
2.1	Historia de la espectroscopia Raman	19
2.2	Ventajas de aplicación de técnicas espectroscópicas en materiales de valor estético, gemología y objetos arqueológicos	20
2.3	Fundamentos	22
2.4	El fenómeno de fluorescencia	28
2.5	Espectroscopia Raman utilizando dos diferentes fuentes de excitación: continua y pulsada	30
2.5.1	Componentes básicos en la espectroscopia Raman	30
2.5.2	Espectroscopia Raman usando como fuente de excitación un láser continuo	32
2.5.3	Espectroscopia Raman usando como fuente de excitación un láser pulsado	33
Capítulo III	Técnicas de supresión de fluorescencia SERDS y SSRS	37
3.1	SERDS (Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy)	37
3.2	SSRS (Shifted Subtracted Raman Spectroscopy)	38
3.3	Teoría para la reconstrucción de espectros Raman	39
3.4	Programa de cómputo para abatir la fluorescencia en espectros Raman	44
3.5	Desarrollo Experimental	47
Capítulo IV	Resultados y discusión	51
4.1	Muestras analizadas de piezas arqueológicas de lapidara Mesoamericana	51

4.1.1 Resultados obtenidos por medio de espectroscopia Raman convencional	51	
4.1.2 Resultados obtenidos por medio de espectroscopia Raman por tiempo resuelto	55	
4.1.3 Resultados obtenidos al aplicar las técnicas de SERDS y SSRS utilizando espectroscopia Raman de tiempo resuelto	58	
4.1.3.1 SERDS (Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy)	58	
4.1.3.2 SSRS (Shifted Subtracted Raman Spectroscopy)	65	
4.2 Efecto del pulido en minerales para el mejoramiento de la señal Raman	73	
Capítulo V	Espectroscopia Raman aplicada a la Arqueología	82
5.1 Sitio arqueológico: El Opeño		85
5.2 Sitio arqueológico: Calakmul		89
5.3 Sitio arqueológico: Dzibanché		90
5.4 Sitio arqueológico: Oxkintoc		91
5.5 Sitio arqueológico: Rovirosa		92
5.6 Sitio arqueológico: Teotihuacan		93
5.7 Sitio arqueológico: Tingambato		96
5.8 Sitio arqueológico: Huandacareo		97
Capítulo VI	Conclusiones	98
Bibliografía		101

Capítulo I

1. Introducción

1.1 Arqueomineralogía

1.1.1 Materiales culturales y su estudio por técnicas tradicionales

El estudio de materiales culturales de contexto arqueológico nos permite obtener información y conocer más acerca de costumbres y tradiciones de las sociedades antiguas. Particularmente las obras lapídeas en Mesoamérica ocuparon un lugar preponderante entre las culturas precolombinas, por haber sido el instrumento útil para registrar de “manera permanente” o “duradera” símbolos o deidades, paisajes, actividades, que eran elementos de su vida cotidiana. Específicamente en el caso de las rocas y minerales verdes, se reconoce que las obras elaboradas con ese tipo de materiales simbolizaban jerarquía y poder para su poseedor [1] y su aprecio sobrepasaba al del oro [2, 3].

Fueron varios los tipos de minerales que se emplearon para fabricar objetos como: pendientes, hachas, máscaras, figurillas, besotes, vasijas, orejeras entre otros, los cuales siempre han sido encontrados en contextos que denotan su alta valoración, como pueden ser ofrendas de tumbas, entierros, escondites, etc. [4]. Debido a que en las sociedades prehispánicas se utilizaban una gran variedad de materiales para la manufactura de piezas lapídeas, es de gran importancia poder identificar los minerales y rocas con las que fueron manufacturadas y poder así indagar sobre las probables fuentes de la materia prima. De este modo, puede decirse que el estudio de esos materiales, dejó de ser

solamente una actividad de caracterización mineral o química, para incluso señalar las fuentes geológicas fidedignas.

Muchas de esas rocas y minerales eran susceptibles de ser transportados desde regiones distantes respecto a cualquier punto de referencia dentro de las grandes porciones culturales y territoriales de la Mesoamérica precolombina [5]. Por esta razón la búsqueda de yacimientos, el conocimiento sobre las técnicas de producción, la transportación de materia prima y la tasación de productos en el mercado es complicada de entender, aunque es un buen reto de interpretación en el presente. Para lograr este objetivo es necesario recurrir a la tecnología, ya que en la actualidad es posible profundizar en el estudio de estos materiales hasta obtener, incluso la medición precisa de elementos traza que se encuentran en una roca o mineral. De esta forma, el valor auténtico de los análisis se logra cuando los objetos de interés se integran en contextos geoarqueológicos controlados de manera adecuada [5].

En la década de los 50 surge el concepto de Arqueometría y se fundamentó inicialmente en la aplicación sistemática de equipo y técnicas analíticas empleadas tradicionalmente en los campos de la química y la física para estudiar materiales de interés arqueológico, histórico o de arte. Esta actividad multidisciplinaria se llevó a cabo por primera vez en el Laboratorio de Investigación para la Arqueología e Historia del Arte de la Universidad de Oxford [6]. A través de esta disciplina ha sido posible conocer información más precisa relacionada con la presencia del hombre, su interacción con la flora y la fauna, el aprovechamiento de los materiales orgánicos e inorgánicos para satisfacer sus necesidades primarias y hasta su manejo caprichoso o expresiones de sus inquietudes artísticas. Por lo tanto, es a partir del estudio de las obras

tangibles, que ha sido posible atribuir valores o inferir actitudes ante aspectos intangibles como la religión, el pensamiento y la transmisión oral del conocimiento entre las sociedades antiguas y aún en la prehistoria [6].

Entre las evidencias útiles para la reconstrucción de eventos históricos, se encuentran grandes obras arquitectónicas, como lo son las pirámides, en el caso de la gran región denominada Mesoamérica, sin embargo, hay otros pasajes importantes de la historia que también se reflejan en obras de menor tamaño como pueden ser: glifos, códices, esculturas, ofrendas (compuestas de: lapidaria, vidrio, concha, madera, textil, hule, pluma, coral, etc.) y otros objetos. Particularmente los materiales líticos o lapidarios, como los que se estudian en este trabajo, son de los más resistentes al intemperismo y a la desintegración, por lo que su preservación ha permitido hacer estudios relativos a su composición y uso dentro de las sociedades antiguas [6].

La Arqueometría se ha aplicado en la caracterización tanto en materiales de construcción de pirámides y edificios monumentales, como en esculturas de dimensiones variables. Cabe decir que la determinación de fuentes de materia prima se facilita cuando las piezas han sido elaboradas y construidas a partir de rocas del entorno. Sin embargo, los objetos con posibilidades de haber sido transportados por intercambio o comercio, como pueden ser ofrendas o tributos, son los casos que presentan mayor problema a la hora de determinar su procedencia geológica [6]. Por lo tanto, es un reto el poder tener conocimiento del origen de las piezas encontradas en diferentes excavaciones arqueológicas así como los detalles de su manufactura. Para ello es necesario como primer paso, conocer su composición química-mineral como se mencionó anteriormente. Es en este contexto que los análisis científicos y la

investigación interdisciplinaria se han convertido en el aporte más enriquecedor para los estudiosos de los materiales culturales [7].

Otro aspecto importante para el conocimiento de la composición química-mineral de piezas arqueológicas o materiales culturales es el cuidado de los mismos, ya que, si el objeto de investigación es un hacha o una pintura al óleo, por ejemplo, la identificación de su composición es esencial para un buen entendimiento de su susceptibilidad a la corrosión o deterioro y para poder determinar el tratamiento adecuado para su restauración al igual que las condiciones ambientales de almacenamiento [7].

En la actualidad existen diversas técnicas analíticas para la caracterización mineral-química de materiales culturales de origen inorgánico, lo cual ha dado lugar a la subespecialidad denominada arqueomineralogía [8].

Algunas de las técnicas más empleadas en esta área se enlistan a continuación:

Petrografía (PTG). Es utilizada en el estudio de minerales traslúcidos (para el caso de minerales opacos se utiliza la *Mineragrafía (MNG)*); se analizan sus propiedades ópticas mediante su preparación en láminas delgadas y respuesta a la luz polarizada. Esta técnica requiere que la muestra problema sea desbastada hasta llegar a una sección delgada de espesor aproximado a las 30 micras (0.030 mm) para su clasificación con un microscopio petrográfico, cuyo alcance de observación es de hasta 10 micras. Los minerales traslúcidos poseen propiedades ópticas singulares que pueden ser descodificadas con el uso de este instrumento para asignarles un grupo mineral diagnóstico o hasta su clasificación [5].

Para ambas técnicas (Petrografía y Minerografía) se requieren preparaciones de al menos una pulgada de diámetro del material, lo cual no siempre es posible en el caso de los materiales culturales [5].

En Minerografía se hace incidir un haz de luz polarizada perpendicular a la superficie de estudio (pulida) y se obtiene una respuesta específica para cada mineral presente [5].

Difracción de Rayos-X (DRX). Es la técnica más usada en arqueometría debido a su gran base de datos. Es también una técnica destructiva al igual que la Petrografía y la Minerografía. Se requiere una cantidad aproximada de 20 mg de muestra (para el caso de monominerales), la cual es pulverizada en mortero hasta obtener partículas del orden de 50 a 30 micras (tamaño que permite conservar las estructuras cristalinas de los minerales). En el caso de poliminerales es necesario preparar entre 60 y 100 mg de muestra, en casos extremos. Estas cantidades, aunque pueda parecer lo contrario, son aún demasiado para una pieza de carácter cultural o arqueológico [5].

La difracción de rayos-X por la técnica de polvos se basa en el principio de que una muestra puede ser bombardeada con rayos X para producir patrones de difracción a partir de los planos repetidos de cristales. Cada especie mineral produce un patrón de difracción característico, por lo que es posible identificar perfectamente los componentes de una pieza arqueológica [5]. La técnica por DRX a pesar de ser de las más utilizadas en el estudio mineral-químico de piezas arqueológicas, es costosa tanto en la adquisición del equipo como en su mantenimiento.

Microsonda. Esta técnica derivó de la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM; Scanning Electron Microscopy) de análisis por espectrometría por dispersión de energía (EDS) y se caracteriza por permitir análisis microquímico (alrededor de 1 μm) por

dispersión de longitud de onda (WDS). Esta técnica ofrece un análisis de concentración precisa de los elementos químicos presentes en la muestra. Para realizar las mediciones, la muestra debe ser pulida en la superficie por exploración para generar una superficie uniforme para la descarga de electrones; además deben ser recubiertas con oro o grafito (éste último es el más usado en el estudio de materiales culturales) en el caso de ser muestras no conductoras. Por medio de esta técnica se puede obtener la fórmula estructural del mineral analizado. Al pulir una muestra elaborada por los artesanos prehispánicos se borrará la parte de la historia relacionada con las huellas de trabajo. Por este motivo se le considera parcialmente destructiva. Para el análisis de materiales no conductores, esta es una técnica destructiva, ya que hay que cubrir la misma con algún conductor y se necesita de un equipo costoso para la caracterización. Es una técnica que no permite el análisis de materiales de grandes dimensiones. (Para más información sobre esta técnica [9]).

Debido a que todas las técnicas descritas anteriormente son destructivas y/o algunas de ellas costosas, se plantean algunas condiciones ideales por atender en el estudio de materiales culturales, como sería contar con una técnica que no dañe o destruya la pieza por analizar y el tener en cuenta que los objetos pueden presentar diferentes tamaños, desde piezas pequeñas de unos mm hasta murales o construcciones que no pueden ser transportadas a un laboratorio para su estudio, es decir, un dispositivo que pudiera ser portátil. Asimismo, se busca una técnica que sea accesible en el costo a la hora de adquirirla y mantenerla.

1.1.2 Técnicas basadas en Espectroscopia Óptica

Las técnicas basadas en espectroscopia óptica ofrecen la posibilidad de un análisis no destructivo para la caracterización mineral-química de los materiales en estudio.

Espectroscopia de Infrarrojo. La espectroscopia de infrarrojo es considerada comúnmente como complementaria de la espectroscopia Raman, ya que ambas tienen sus orígenes en vibraciones moleculares. Ambas técnicas difieren en la regla de selección que gobierna la aparición de bandas o picos. Para que una banda esté activa en el infrarrojo debe tener un cambio de momento dipolar durante la vibración molecular, mientras que en la espectroscopia Raman la aparición de la banda depende de la polarizabilidad de la molécula y del dipolo molecular inducido. Como una regla general, una banda que sea fuerte en el espectro infrarrojo de una molécula será débil en el espectro Raman y viceversa [7]. Se han hecho estudios en piezas mesoamericanas usando la espectroscopia de infrarrojo en su variante de reflexión (EIRR) por ser ésta una técnica no destructiva y se ha utilizado esta técnica en el estudio de piezas de mayor estética debido a esta ventaja [5].

La técnica de espectroscopia de infrarrojo de reflexión se basa en el principio de la interacción de un haz de luz con las cadenas de elementos en los cristales y las reacciones internas producidas, de tal forma que la intensidad de luz absorbida, transmitida o dispersada en esa reacción está relacionada con el tipo de arreglos del mineral que componen la pieza en estudio, específica de cada mineral o grupo de minerales. Una parte del haz es desviado hasta un monocromador y este despliega el espectro en una gráfica de número de onda vs. intensidad de la reflexión. Los espectros de reflexión característicos de minerales como sulfuros, halogenuros, carbonatos,

sulfatos, nitratos, silicatos, etc. se encuentran en la región lejana y media del infrarrojo en el espectro electromagnético [5].

Espectroscopia Raman. La técnica de espectroscopia Raman ofrece la posibilidad de un análisis no destructivo, capaz de analizar una gran cantidad de objetos ya sean muy pequeños o de gran tamaño. Existen equipos portátiles que facilitan la exploración de piezas *in situ* debido a la implementación de fibras ópticas en su diseño. Los espectros Raman se obtienen de una forma rápida y fácil. Una de las ventajas que presenta la espectroscopia Raman frente a la espectroscopia de infrarrojo en el estudio de piezas arqueológicas, es cuando la muestra ha sido encontrada en excavaciones inundadas y no se puede someter a secado (común en piezas arqueológicas de cuero o madera). Debido a que el agua tiene bandas de absorción intensas en el infrarrojo, resulta complicado obtener un buen espectro de la muestra por esta técnica. Sin embargo en espectroscopia Raman, la señal del agua es débil en el rango que se puede obtener el espectro de la muestra, pudiendo medir sin mayor dificultad la composición de la muestra problema [7]. Asimismo, es posible medir piezas que fueron recubiertas con vidrio ya que la señal Raman del vidrio se presenta en bandas mucho más anchas y suaves que las de los componentes que pueda tener la muestra que se desea medir. Con esta técnica además, se puede modificar la longitud de onda de excitación del láser para resolver problemas causados por la presencia de fluorescencia en algunos materiales; esto es un problema recurrente en el análisis de piezas arqueológicas.

1.2 Casos de aplicación en piezas arqueológicas mesoamericanas

Las preferencias en las sociedades prehispánicas por las rocas verdes para elaborar objetos de uso exclusivo, conllevaron al uso de una gran variedad de minerales para su manufactura. La evidencia de la utilización de diferentes tipos de minerales y rocas en estas civilizaciones está disponible en varios hallazgos [4].

En el libro de *Historia General de las cosas de la Nueva España*, escrito por el franciscano Fray Bernardino de Sahagún en el siglo XVI, en el *capítulo VIII, De las piedras preciosas* relata el gusto y adoración que tenían los prehispánicos por las rocas que consideraban piedras preciosas, que en su mayoría eran piedras de color verde o con tonalidades verdosas. “...*Hay otras piedras que se llaman chalchihuites; son verdes y no transparentes, mezcladas de blanco; úsanlas muchos los principales, trayéndolas en las muñecas, atándolas en hilo y aquello es señal de que es persona noble el que la trae; a los maceguales (gente del pueblo) no les era lícito traerla. ...*”. [1]

Se considera que dentro de las sociedades mesoamericanas algunos materiales peculiares como *el jade, la turquesa, la hematita, el cinabrio, la malaquita o la pirita*, entre otros, jugaban un papel importante en sus preferencias, sus rituales y aún en su economía, por lo que se puede entender entonces el afán por conseguirlos [5].

Cuando se habla de Mesoamérica, refiriéndose a un área cultural que incluye a todas las sociedades pre-Colombinas ahí desarrolladas y que en la geografía actual, abarca lo que es la mayor parte de México y sus vecinos de los países de América Central, una palabra que siempre viene a la mente es *jade*. Esto es debido a que este tipo de roca fue

usada ampliamente en muchas de estas culturas, en particular entre los olmecas, toltecas, zapotecas, mayas y aztecas o mexicas, quienes veneraban esta roca a la cual podían esculpir y pulir, y la cual además tenía la propiedad de resistir al uso y al deterioro climático (intemperismo) de buena forma [7]. El jade fue usado siempre con una connotación de privilegio y bajo contextos simbólicos de poder, religiosos o curativos [1].

Después de la llegada de los españoles a América, el conocimiento de las fuentes geológicas de jade se perdió, debido a que los conquistadores no estaban interesados en estas rocas verdes, las cuales no poseían ningún valor para ellos que ansiaban con tanto fervor encontrar oro. Además, también cabe mencionar que las rutas de comercio fueron interrumpidas con la conquista española. Por lo tanto esa información sobre las fuentes de materia prima del jade, quedó perdida en el tiempo y olvidada [7].

En la segunda mitad del siglo XIX cuando los europeos comenzaron a contemplar y preguntarse sobre el origen de tantos artefactos Mesoamericanos de jade se creyó que éste provenía de China. Posteriormente se supo que el jade encontrado en Mesoamérica no posee la misma relación petrogenética que el jade que se encuentra en China. La composición del Jade chino es del tipo nefrita-jade (silicato de calcio y magnesio), mientras que el encontrado en zonas arqueológicas de México es del tipo jadeíta-jade (silicato de sodio y aluminio) [10]. Se sabe ahora que por las condiciones geológicas de alta presión y baja temperatura que se requieren para la formación de la jadeíta existen posibilidades remotas de encontrarse yacimientos voluminosos de jade en México. Estudios científicos han mostrado que el lugar más probable del que se obtuvo la materia prima de las piezas de jadeíta-jade, proviene de un yacimiento en el Valle de Motagua, en Guatemala [11,12].

En la figura 1 puede observarse un mapamundi con la ubicación de los yacimientos de jadeíta y de nefrita localizados hasta ahora. Se reconoce que yacimientos del tipo jadeíta-jade no están presentes en el área que comprende México actualmente.



Figura 1. Yacimientos localizados actualmente de jadeíta-jade y nefrita-jade en el mundo. Imagen tomada de la revista National Geographic vol.172, No.3. September 1987 Official Journal of the National Geographic Society Washington, DC.

Entre las obras arqueológicas prehispánicas lapídeas más interesantes y bellas por su originalidad e ingenio están las compuestas de rocas verdes que la mayoría de las veces son nombradas jade. Desafortunadamente el término jade está mal usado y hace complicado y confuso el saber realmente de que material está hecha la pieza [12].

Antes del surgimiento de la arqueometría, cuando el principal objetivo no era el conocer la composición mineral de las piezas arqueológicas y también para evitar

equivocaciones con respecto a la composición química-mineral de estas, se decidió llamar '*Jade cultural*' o '*Jade social*', a toda pieza arqueológica lapídea encontrada en contexto arqueológico de sociedades pre-Colombinas que fuera verde o con tonalidades verdosas. Es por esto que pareciera que todas las piezas arqueológicas de piedra verde están clasificadas como de jade cuando esto no es así en realidad. Es por lo tanto de gran interés poseer un método o técnica que pueda identificar a grandes rasgos la composición mineral de las piezas a estudiar de una forma rápida y accesible.

La jadeíta-jade está compuesta principalmente de jadeíta, que es un mineral del grupo del piroxeno, caracterizado por presentar diferentes colores y tonos, desde blanco, hasta azul-gris, verde olivo y verde manzana [5]. La composición química principal de la jadeíta es $[\text{Na},(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6]$. El jade en la naturaleza puede presentar impurezas en su estructura cristalina. Estas impurezas son las que generan los diferentes tonos de color en las rocas de este material. El cromo, por ejemplo, se presenta en la jadeíta como elemento traza o impureza y provee el color verde esmeralda al jade, debido a la posición en la que se presenta en la estructura cristalina. Por así mismo, también es el cromo el que genera el fenómeno de fluorescencia, cuando la muestra se excita con un haz de luz. Cuando el jade presenta trazas de titanio, este genera una propiedad de color que hace que el jade se vea gris o gris-verdoso.

Esto no sólo ocurre con la jadeíta. Los minerales presentes en la naturaleza no son estructuras totalmente puras, sino que regularmente contienen trazas o impurezas. Generalmente estas impurezas son metales de transición como lo son el titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), y cobre (Cu) y son estos elementos los que generan propiedades de color dominante a la mayoría de las piedras

que sirvieron de materia prima para la construcción de piezas arqueológicas prehispánicas. Muchos de los minerales usados por las culturas prehispánicas poseen impurezas que dan la propiedad de color a la pieza así como el potencial problema del fenómeno de fluorescencia.

Las causas específicas del color en la mayoría de los minerales son de hecho difíciles de conocer, e investigaciones detalladas frecuentemente requieren de precisión espectroscópica, análisis de impurezas por debajo de niveles de ppm, resonancia magnética y muchas veces procedimientos sintéticos en laboratorios para poder obtener conclusiones no ambiguas sobre el color de determinados minerales [13].

Acerca del fenómeno de color en los materiales, existen cuatro teorías físicas que se requieren entender para poder explicar porqué los constituyentes intrínsecos, impurezas, defectos y estructuras específicas producen efectos visuales que designamos como color. Estas son: 1) la teoría de campo cristalino, 2) la teoría orbital molecular, 3) la teoría de banda y 4) la teoría debido a efectos físicos ópticos. La teoría de campo cristalino es la que mejor explica la causa de color debido a impurezas de metales de transición y por los compuestos intrínsecos, que es lo que ocurre en la mayoría de los materiales de piezas prehispánicas [13].

La teoría de campo cristalino implica principalmente a los cristales que contienen iones con electrones desapareados. Estos electrones principalmente se originan en elementos con orbitales *d* llenos, como es el caso del vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, o en elementos con orbitales *f* parcialmente llenos como son los lantánidos. De todos estos elementos el más común en la corteza terrestre es el

hierro y por esta razón es la causa de color más dominante en minerales. Normalmente no hay electrones desapareados cuando todas las capas de electrones están completamente llenas o vacías como en el caso de Cr^{6+} , Ce^{4+} , o Cu^+ , los materiales aparecerán incoloros. Pero en cambio si se observa el caso de Cr^{3+} , su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$, aquí hay sólo 3 electrones desapareados en el orbital 3d, entonces la carga negativa crea un campo eléctrico cerca del ión del metal de transición central. Esto es conocido como ‘campo cristalino’ el cual puede interactuar con luz visible para producir absorción de energía y color [13].

La teoría de campo cristalino es apropiada para explicar tres tipos de causa de color en los minerales:

1. *Idiocromático*: Se le llama al mineral que debe su color a las sustancias esenciales que lo componen. Estos minerales siempre presentan su color dado por la estructura que lo compone. Dos ejemplos de este tipo de minerales son, la malaquita y el olivino con tonos verdes.
2. *Alocromático*: Se le llama a los minerales que son incoloros en estado puro y que adquieren coloración cuando a su red cristalina se le introducen determinados elementos (impurezas) que son ajenos a su fórmula. Un ejemplo de esto es cuando el cromo se presenta como impureza en el jade, como se mencionó anteriormente, este hace que el jade se vea de un color verde, en cambio si la impureza presente en el jade es hierro, esta hará que el jade presente tonalidades verdes, amarillas o cafés.
3. *Centro de color*: Se le llama así a un tipo de defecto que presenta el cristal en la composición del mineral en el que se genera una vacante en el mismo y esta puede ser llenada por un electrón o más de uno. Los electrones en esos lugares

vacantes tienden a absorber la luz en el espectro visible de forma que un mineral que es transparente en estado puro se vuelve de color. Un ejemplo de esto es la fluorita, compuesta de fluoruro de calcio en la cual puede formarse lo que se llama un F-centro de color, en donde un ión F^- se puede ausentar de su posición inicial. Esto puede ocurrir durante el crecimiento del mineral o puede ser desplazado por radiación energética a otra posición del cristal. Como el cristal debe permanecer eléctricamente neutro, un electrón usualmente ocupa la posición vacía produciendo un F-centro de color que genera una tonalidad púrpura en la fluorita [13].

En las sociedades prehispánicas, además de jadeíta se han encontrado otros minerales y rocas en piezas lapídeas recuperadas y estudiadas hasta ahora, como: *albita*, *metadiorita*, *jaspe con fuchsita*, *serpentinita* y minerales como: *actinolita*, *berilo*, *clorita*, *glaucofana*, *amazonita*, *fuchsita*, *prehnita*, *turquesa* y *zoisita*. [4].

Entre los minerales usados para la elaboración de piezas arqueológicas mesoamericanas se encontró que en muchos de ellos, la causa de color es del tipo alo Cromático, es decir, que contienen impurezas que son las que les dan el color característico. Al analizar estas piezas se observó que muchas de estas impurezas generan una gran señal de fluorescencia, la cual opaca casi o totalmente el espectro Raman característico del mineral a identificar.

La fluorescencia es un fenómeno que afecta al estudio de materiales culturales cuando se les somete a espectroscopia Raman. La intensidad que presenta la fluorescencia puede ser de 6 a 8 órdenes de magnitud superior a la intensidad Raman,

por lo que, una muestra que genera un gran efecto de fluorescencia opaca y cubre totalmente la señal Raman haciendo imposible la obtención de un buen espectro. Es por esto que al analizar el lote de muestras de piezas arqueológicas se observó que muchas de ellas no podían analizarse correctamente y por lo tanto obtener una buena señal. El fenómeno de fluorescencia y como afecta éste a la señal Raman se explica con detalle en el capítulo 2.

1.3 Antecedentes, el problema de la fluorescencia

En el análisis de piezas arqueológicas por medio de espectroscopia Raman, el fenómeno de fluorescencia genera un gran problema, Gendron y colaboradores [14] concluyen que la obtención de un buen espectro Raman depende de la naturaleza de los compuestos minerales que componen a la roca que se desea analizar. Debido a que ciertos minerales poseen una gran fluorescencia, se vuelve un problema difícil la obtención de un buen espectro Raman [15].

Howell G.M. et al. [7] afirman que la desventaja más grande de la espectroscopia Raman es la emisión de fluorescencia que se generan en algunos materiales que frecuentemente es varios órdenes de magnitud más intensa que las bandas Raman.

José Luis Ruvalcaba Sil y colaboradores en *Estudio no destructivo in situ de la máscara de Malinaltepec* afirman que al analizar dicha máscara por espectroscopia Raman, esta presentó un espectro con una señal muy alta de fluorescencia y mucho ruido que impidió poder obtener una buena señal característica de los minerales de la misma [15].

Existen varias técnicas para reducir el problema de la fluorescencia. Debido a que la fluorescencia cuenta con estados electrónicos excitados y pocos materiales presentan fluorescencia cuando se excitan con un haz de luz de longitud de onda larga, es frecuentemente menos problemático cuando se utilizan la técnica de espectroscopia Raman con longitudes de onda en el rango del Cercano infrarrojo. Es en gran medida por esta razón que los láseres, de longitud de onda en el cercano infrarrojo, son comúnmente utilizados en dispositivos Raman comerciales [16]. Es importante destacar que el trabajar con láseres de longitudes de onda larga no resuelve el problema de la fluorescencia completamente.

Otra técnica más sofisticada que se puede aplicar en algunos casos es la espectroscopia Raman de aumento superficial cuyas siglas en inglés son S.E.R.S. (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy). Esta técnica genera una gran amplificación de la señal Raman en moléculas de la muestra que han sido cubiertas por una superficie metálica preparada especialmente. Pero ésta es una técnica que vuelve destructiva la espectroscopia Raman ya que hay que aplicarle una superficie preparada a la muestra problema.

Otra forma de obtener una mejor señal Raman en presencia de gran fluorescencia es usando la espectroscopia Raman de tiempo resuelto. Esta técnica usa el hecho de que la fluorescencia tiene un tiempo de duración del orden de los milisegundos (1×10^{-3} segundos), que es más larga que el tiempo de duración de la señal Raman, cuya duración es del orden de picosegundos (1×10^{-12} segundos), y así una gran parte de la fluorescencia puede ser excluida del espectro usando un láser pulsado con pulsos de corta duración para excitar a la muestra por un lapso muy corto de tiempo y controlando la recolección de la señal por medio de una ventana de tiempo en el detector [16].

Un método menos establecido para remover fluorescencia del espectro Raman fue propuesto en 1992, mediante la técnica conocida como S.E.R.D.S. (Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy) y consiste en la adquisición de dos espectros excitados con una pequeña diferencia en la frecuencia del láser de excitación de ambos. Debido a que la fluorescencia no cambia y las bandas Raman se corren por la diferencia de frecuencias de las dos excitaciones, se puede obtener una diferencia de los dos espectros Raman obtenidos restando un espectro con respecto al otro, mientras la fluorescencia común en ambos es eliminada en la sustracción. Posteriormente a partir de esta resta de espectros, se reconstruye el espectro Raman libre de fluorescencia usando técnicas de procesamiento de señales. Otra variante de este método es utilizar una misma frecuencia de excitación láser pero moviendo la rejilla del espectrógrafo ligeramente. Este método se le conoce como S.S.R.S. (Shifted Subtracted Raman Spectroscopy) generando así el mismo efecto para luego proceder de la misma forma en la reconstrucción del espectro Raman libre de fluorescencia [16].

En este trabajo de tesis se utiliza el método de espectroscopia Raman de tiempo resuelto con láser pulsado y los métodos de recuperación de espectros Raman por medio de desplazamiento de longitud de onda de excitación S.E.R.D.S. y corrimiento de rejilla S.S.R.S. para la obtención de espectros Raman de piezas arqueológicas mesoamericanas, con el objetivo de generar un catálogo arqueológico de piezas lapídeas Mesoamericanas.

Como parte de la aplicación de ambos métodos de supresión de fluorescencia se elaboró un programa para el procesamiento de señales que realiza la reconstrucción de los espectros.

Capítulo II

2. Espectroscopia Raman

2.1 Historia de la espectroscopia Raman

El efecto Raman fue predicho teóricamente por el austríaco A. Smekal en 1923, pero fue Sir Chandrasekhra Venkata Raman quien lo demostró experimentalmente por primera vez en 1928. En la época que Sir C.V. Raman descubrió este fenómeno había sólo instrumentos simples y rústicos disponibles; usó muestras líquidas, como fuente de luz usó la luz del Sol, usó un telescopio como colector y como detector usó sus propios ojos. El hecho de que haya podido identificar este fenómeno tan débil usando instrumentos tan simples fue sobresaliente [17]. En 1930 Sir C.V. Raman obtuvo el premio Nobel de Física por el descubrimiento de este fenómeno.

El avance y mejoramiento en los componentes que se utilizan para la espectroscopia Raman ha hecho que cada vez se obtengan mejores espectros. Con la llegada del láser, la espectroscopia Raman dio un gran salto y fue en 1962 cuando las fuentes láser fueron desarrolladas para usarlas en el estudio de este fenómeno [17], con consecuentes progresos en los sistemas de detección. Las mediciones originales se hacían usando placas fotográficas, luego aparecieron los instrumentos fotoeléctricos, donde el fotomultiplicador fue empleado como detector en esos equipos. Posteriormente fue incorporada la cámara CCD (Charge Coupled Devices) a los sistemas de detección en la espectroscopia Raman. También se crearon los instrumentos llamados FT-Raman para obtener espectros mejorados utilizando transformada de Fourier. Asimismo, se desarrolló la microscopia Raman, que emplea un microscopio el cual permite focalizar la luz en una región más pequeña a analizar [17].

La espectroscopia Raman está encontrando cada vez más aplicaciones en las diversas áreas de investigación. Algunas de ellas son en el arte y la arqueología, la medicina, la bioquímica, la biología, aplicaciones industriales, etc.

2.2 Ventajas de la aplicación de técnicas espectroscópicas en materiales inorgánicos de valor estético, gemología y objetos arqueológicos

Para el estudio composicional y mineralógico de materiales culturales y gemología se pueden emplear una gran variedad de técnicas analítica de las cuales algunas de ellas son destructivas, otras invasivas, y otras completamente no destructivas en las que se realiza directamente la caracterización del material sin tocar el objeto de estudio. Estas últimas son las más modernas y atractivas. Todas estas técnicas poseen ventajas y desventajas, en el caso del análisis invasivo puede obtenerse información muy completa pero frecuentemente la elección de la zona por analizar, usando este tipo de técnicas, es muy limitada o no es factible. Es deseable en todo caso, realizar un estudio previo con técnicas no destructivas como una primera aproximación al estudio específico que se desee analizar [15].

En los últimos años, los análisis no destructivos se han aplicado cada vez con más frecuencia para estudios del patrimonio cultural, por lo que las técnicas y aparatos se han optimizado significativamente obteniéndose excelentes resultados de su aplicación. Asimismo, con el desarrollo de equipos portátiles ha sido posible realizar análisis *in situ*, transportando los equipos a los acervos mismos. En general los equipos portátiles están más limitados en cuanto a su desempeño y sensibilidad con respecto a los equipos que se tienen en laboratorios, pero en la mayoría de los casos, el uso de estos dispositivos portátiles puede proporcionar información preliminar que permita proponer

una estrategia analítica de laboratorio, incluyendo la justificación, determinación de zonas susceptibles de estudio y dimensiones de muestra recuperable [15].

La espectroscopia Raman tiene la gran ventaja de ser una técnica no destructiva que proporciona información sobre la composición mineral-química de la muestra analizar. La adquisición de un equipo de este tipo para museos o laboratorios de arqueometría es económicamente accesible tanto en costo como en su mantenimiento. Esto la hace una técnica muy valiosa para el análisis de materiales culturales, como objetos arqueológicos u obras de arte, cuyas piezas son de alto valor estético, así como para la autenticación mineral de gemas, entre otros materiales.

Como ya se mencionó, el principal objetivo en el análisis de materiales culturales es obtener la mayor cantidad de información de un objeto, mientras el daño del mismo sea el menor posible o nulo [7].

El motivo de este tipo de análisis, es el interés fundamental en el conocimiento de los materiales y técnicas que fueron aplicadas en determinado período de la historia o región para elaborar piezas arqueológicas u objetos de arte. Este conocimiento puede incluso ser aplicado para fechar aproximadamente un objeto. Por ejemplo, pigmentos recuperados con una fecha conocida de invención puede indicar que el objeto data de un período más reciente o no, o incluso se puede evidenciar si el objeto es auténtico o falso [7]. Además las técnicas espectroscópicas pueden ayudar a la conservación de una pieza de arte o arqueológica, más aún, pueden también ayudar a resolver problemas concernientes a relaciones entre trabajos de arte o responder preguntas históricas sobre relaciones comerciales de diferentes culturas, entre otras cosas [7, 15, 18].

El número de trabajos de arte analizados hasta ahora es considerable. Para el personal de museos e historiadores del arte, es interesante comparar resultados del

análisis de variados objetos, para estudiar diferencias regionales y examinar su evolución en el tiempo. Por su parte, los investigadores están muy interesados en estudiar toda clase de objetos culturales para encontrar nuevos retos, resolver preguntas y también para tratar de entender algunos fenómenos de degradación particular [7]. Para este tipo de trabajos sería muy ventajoso tener un equipo Raman portátil y de fácil manejo, que no dañe la pieza por analizar y que proporcione información de forma rápida. Eso evitaría traslados de objetos de museos o de yacimientos a laboratorios, con todos los gastos y tiempo que esto conlleva. Además, las muestras en estudio pueden tener diferentes tamaños, desde piezas pequeñas hasta murales o construcciones que no pueden ser desplazadas.

2.3 Fundamentos

La espectroscopia Raman es muy ventajosa para el estudio de propiedades moleculares. Cualquier clase de muestra, grande o chica, con color o sin él, puede ser estudiada por este método. Incluso, bajo condiciones experimentales apropiadas, puede obtenerse buenos resultados utilizando sólo pequeñas cantidades de muestra, que pueden ser de hasta órdenes de pico-gramos [17].

Dentro de la física óptica, la espectroscopia Raman es un fenómeno inelástico de esparcimiento de la luz, que permite el estudio de rotaciones y vibraciones de las moléculas.

Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (o sea polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento

vibracional. Tanto la espectroscopia de Infrarrojo (IR) como la espectroscopia Raman (SR por sus siglas en inglés) miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias. Para comprender este fenómeno, considere la vibración de una molécula diatómica en la cual dos átomos son unidos por un enlace químico [17, 19].

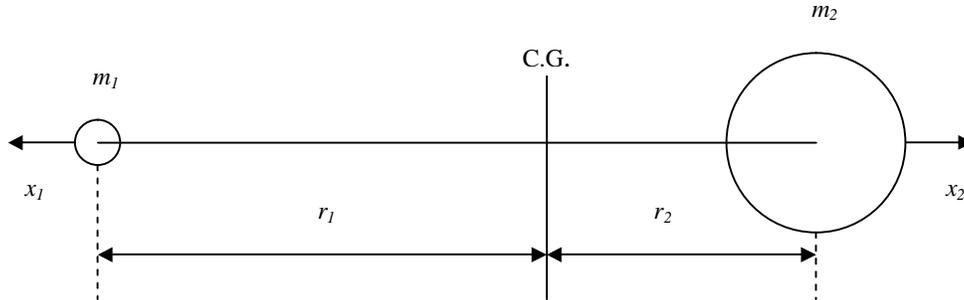


Figura 2. Esquema de una molécula diatómica [17].

Donde, m_1 y m_2 son las masas de los átomos 1 y 2, respectivamente, y r_1 y r_2 son sus distancias desde el centro de gravedad, marcado como C.G., a los átomos mencionados en la figura 2. Entonces $r_1 + r_2$ es la distancia de equilibrio, y x_1 y x_2 son los desplazamientos respectivos de la posición de equilibrio de los átomos 1 y 2. La conservación del centro de gravedad requiere que se cumpla la siguiente relación [17]:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (2-1)$$

$$m_1 (r_1 + x_1) = m_2 (r_2 + x_2). \quad (2-2)$$

Si se combinan estas dos ecuaciones, se obtiene:

$$x_1 = \left(\frac{m_2}{m_1} \right) x_2 \quad \text{o} \quad x_2 = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) x_1. \quad (2-3)$$

En el tratamiento clásico, el enlace químico, se puede ver o considerar como un resorte que cumple con la ley de Hooke, donde la fuerza de restauración f de este resorte puede expresarse como,

$$f = -K(x_1 + x_2), \quad (2-4)$$

donde K es la constante de la fuerza y el signo menos indica que la dirección de la fuerza y el desplazamiento son opuestos entre sí. Combinando Ec. (2-3) con Ec. (2-4) se obtiene

$$f = -K\left(\frac{m_1 + m_2}{m_1}\right)x_2 = -K\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right)x_1. \quad (2-5)$$

De la segunda ley Newton, para cada átomo, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right)x_1 \quad (2-6)$$

y

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K\left(\frac{m_1 + m_2}{m_1}\right)x_2. \quad (2-7)$$

Si se multiplica Ec. (2-6) por el factor $\left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)$ y se suma Ec. (2-7) multiplicada por

el factor $\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K(x_1 + x_2). \quad (2-8)$$

Si para efectos de simplificación ahora se denomina μ al factor que multiplica la suma de derivadas que es la masa reducida y q a la suma de desplazamientos, la Ec. (2-8) puede escribirse como [17]:

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -Kq. \quad (2-9)$$

La solución de esta ecuación diferencial es de la forma

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t + \varphi), \quad (2-10)$$

donde q_0 es el desplazamiento máximo (amplitud vibracional), φ es la fase constante que depende de las condiciones iniciales y ν_m es la frecuencia con la que vibra la molécula [17]. Puede suponerse que $\varphi = 0$ por simplicidad.

Si ahora, se considera una onda electromagnética (proveniente de un láser) cuyo campo eléctrico (E) fluctúa con respecto al tiempo (t), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2-11)$$

donde (E_0) es la amplitud vibracional y ν_0 es la frecuencia del láser. Cuando la molécula diatómica mencionada anteriormente es irradiada por esta luz, se induce un momento dipolar eléctrico P de la forma:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (2-12)$$

En donde α es la polarizabilidad de la molécula. Si la molécula está vibrando a una frecuencia ν_m el desplazamiento nuclear q se puede escribir como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t). \quad (2-13)$$

Para pequeños desplazamientos de vibración, α es una función lineal de q . Entonces, haciendo un desarrollo en serie de Taylor y considerando sólo el término de primer orden, se tiene la siguiente expresión:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots, \quad (2-14)$$

donde α_0 es la polarizabilidad en la posición de equilibrio, $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ es la tasa de cambio de α con respecto al cambio en q , y el subíndice cero significa que es evaluado en la posición de equilibrio.

Sustituyendo Ec. (2-14) en Ec. (2-12) y combinando con Ec. (2-13) se obtiene

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q E_0 \cos(2\pi\nu_0 t),$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t).$$

Usando propiedades trigonométricas se puede expresar el segundo término del momento dipolar eléctrico de la siguiente forma:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad (2-15)$$

Con base en la teoría clásica, el primer término representa un dipolo oscilante que irradia luz a una frecuencia ν_0 , a este término se le llama *esparcimiento Rayleigh* (*esparcimiento elástico*) el cual no da información sobre las propiedades de la molécula que es iluminada con la fuente de excitación monocromática, mientras que el segundo término corresponde al *esparcimiento Raman* (*esparcimiento inelástico*) que es un dipolo oscilante de frecuencia $\nu_0 + \nu_m$ (llamado Anti-Stokes) y otro dipolo oscilante de frecuencia $\nu_0 - \nu_m$ (llamado Stokes). Estos términos proporcionan información sobre la molécula que está siendo iluminada por la fuente de excitación, ya que la frecuencia con la que vibran las moléculas es característica del material que se está analizando. Como puede observarse, si $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ fuera igual a cero, la vibración Raman no estaría activa, lo que determina una regla de selección para la aplicación de esta técnica. Por lo tanto la

condición que se requiere cumplir para que haya esparcimiento Raman, es que la tasa de cambio de α con la vibración debe ser diferente de cero [17, 20].

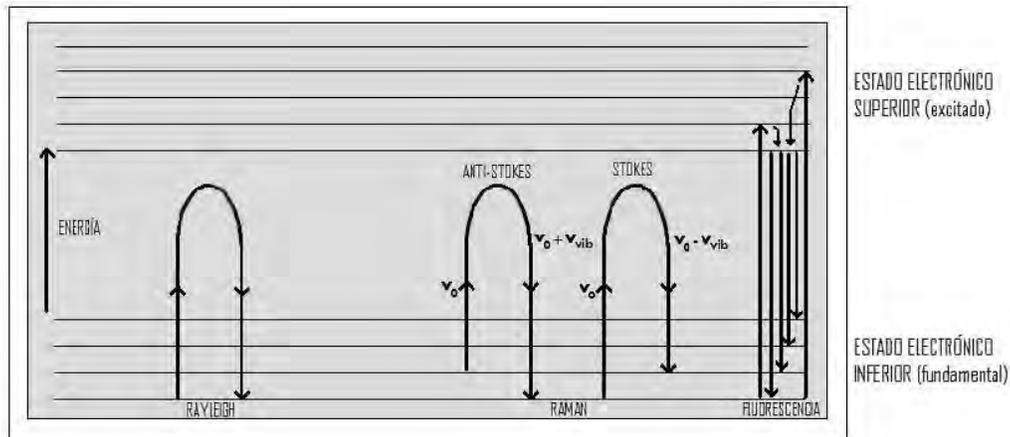


Figura 3. Diagrama de niveles de energía, donde se ilustran los esparcimientos Rayleigh y Raman, que son estados excitados virtuales. También se puede apreciar el fenómeno de fluorescencia.

En la figura 3 se ilustra el esparcimiento Raman, Rayleigh y el fenómeno de fluorescencia para un nivel de energía diatómico. Como se observa en este esquema, el esparcimiento Raman Anti-Stokes requiere que la molécula esté en un nivel vibracional más elevado que el estado base. A temperatura ambiente y en condiciones normales, la población de moléculas que existe en ese estado es mucho menor que la que está en el nivel vibracional del estado base, por lo que el término de esparcimiento Raman Anti-Stokes es mucho más débil que el término de esparcimiento Raman Stokes.

En la figura 4 pueden observarse los espectros Stokes, Rayleigh y Anti-Stokes para una molécula dada. Como se aprecia, el espectro Raman Stokes es más intenso (del orden de hasta tres veces mayor) que el espectro Anti-Stokes, pero ambos espectros son especulares en posición.

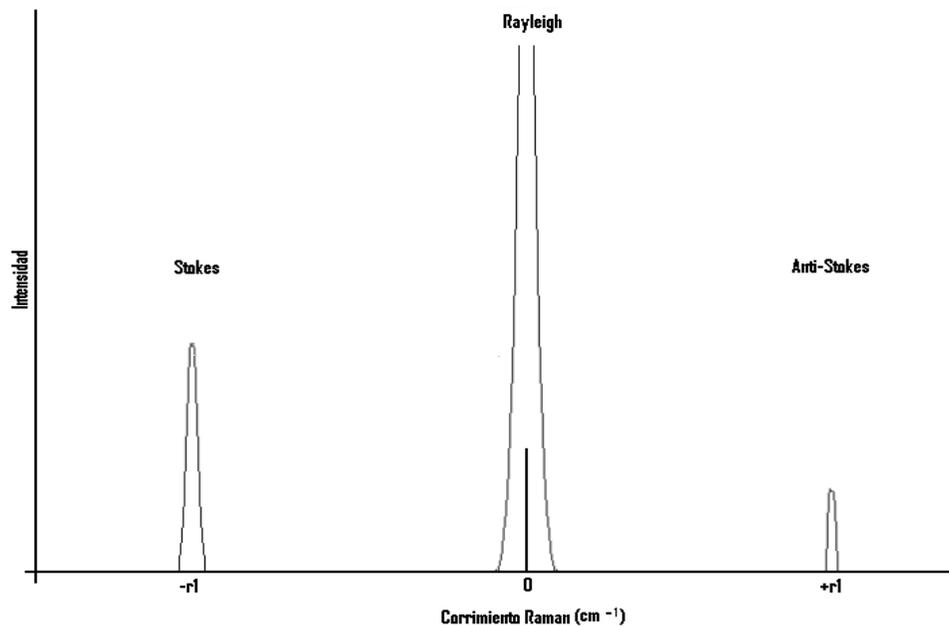


Figura 4. Espectro Stokes, Rayleigh y Anti-Stokes graficado en Intensidad vs. Corrimiento Raman (cm⁻¹).

2.4 El fenómeno de fluorescencia

Para definir el fenómeno de fluorescencia es necesario definir antes qué es la luminiscencia.

La luminiscencia es la emisión de luz de una sustancia debido a la proyección de fotones por estados electrónicos excitados de la misma. La luminiscencia se divide en dos categorías, la fluorescencia y la fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. El fenómeno de fluorescencia es la emisión de luz debido a los estados excitados singletes, es decir, el electrón en el orbital excitado está apareado (tiene espín opuesto) con el segundo electrón en el orbital del estado base. Consecuentemente el electrón que está en el estado excitado puede regresar al estado base ya que se encuentra en una transición permitida, debido a que el espín total del sistema es cero y esto ocurre rápidamente por emisión de un fotón. La tasa de emisión de la fluorescencia es

típicamente del orden de 10^8 s^{-1} , por lo tanto típicamente el tiempo de vida de la fluorescencia es del orden de 10 nanosegundos (10^{-9} segundos). Por otro lado, el fenómeno de la fosforescencia es la emisión de luz debido a estados excitados tripletes, en el cual el electrón que está en el orbital excitado tiene la misma orientación del espín que se encuentra en el estado base (el espín total del sistema es distinto de cero). La transición del electrón en el orbital excitado al estado base no está permitida y por lo tanto la tasa de emisión es baja, del orden de $10^3\text{-}1 \text{ s}^{-1}$. El tiempo de vida de la fosforescencia es típicamente del orden de milisegundos (10^{-3} segundos) a segundos [21].

En sistemas orgánicos o moleculares los tiempos de decaimiento de la fluorescencia son del orden de nanosegundos. Moléculas orgánicas como la rodamina tienen tiempos de decaimiento de fluorescencia de 1 ó 2 nanosegundos y algunos colorantes presentan decaimientos del orden de 400 picosegundos. El sulfato de quinina posee un decaimiento del orden de 21 nanosegundos y otros materiales pueden llegar a ser del orden de 100 nanosegundos. Sin embargo, algunas tierras raras y metales de transición tienen decaimientos de fluorescencia largos, del orden de microsegundos (10^{-6} segundos) y hasta milisegundos.

La naturaleza del material condiciona la obtención de la señal Raman. Si el material genera una gran fluorescencia al ser excitado por luz láser, la señal Raman será poco visible o completamente opacada y no se podrá obtener un buen espectro Raman en la medición.

Debido a que gran parte de los objetos arqueológicos están constituidos por minerales con impurezas o trazas que son metales de transición, estas piezas

manifestarán fluorescencia con tiempos de vida del orden de nanosegundos y que pueden llegar hasta milisegundos. Por esta razón se ha planteado en el presente proyecto la aplicación de técnicas que permitan la disminución de ese fenómeno, para obtener espectros Raman de minerales, susceptibles de ser bien caracterizados.

2.5 Espectroscopia Raman utilizando dos diferentes fuentes de excitación: continua y pulsada

2.5.1 Componentes básicos en la Espectroscopia Raman

Antes de la invención del láser en 1960 (Theodore Maiman), se utilizaba la radiación emitida por lámparas de mercurio, especialmente a 435.8 nm y 404.7 nm, como fuentes de excitación en la espectroscopia Raman. Hoy en día se utilizan una gran variedad de láseres para el mismo propósito en esta técnica espectroscópica. Estos pueden ser tanto continuos (CW), como pulsados, de gas, de estado sólido, semiconductores, etc. Con líneas de emisión que van desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano (NIR) del espectro electromagnético [19].

Se pueden resumir en cinco, los componentes principales para un arreglo Raman [17]:

1. Fuente de excitación, la cual es generalmente un láser CW, en equipos comerciales.
2. Sistema óptico que colecta tanto la luz del haz de excitación como la luz esparcida por la muestra.
3. Porta muestra.
4. Monocromador o espectrógrafo.

5. Sistema de detección, que consiste en un detector, un amplificador y un dispositivo de salida

Debido a que el esparcimiento Raman es un fenómeno por sí mismo débil, el haz láser que es utilizado para excitar la muestra, debe ser enfocado correctamente sobre la misma y la radiación esparcida debe ser también colectada eficientemente para obtener una buena señal. El enfoque del haz láser sobre la muestra se puede lograr fácilmente debido al diámetro pequeño que posee el haz (del orden de 1mm). La excitación y la recolección de la luz que esparce el material a analizar se puede lograr usando varios tipos de configuraciones de arreglos ópticos [17].

Luego que la luz es enfocada en la muestra, esta interactúa con la materia y la luz esparcida debe colectarse para hacerla pasar por un monocromador o espectrógrafo. De la luz que se esparce, una gran parte es esparcimiento Rayleigh (luz a la frecuencia de la fuente de excitación) la cual es muy intensa; para que se pueda apreciar la débil señal Raman, se debe filtrar la luz de longitud de onda correspondiente a la fuente de excitación. Es por esto, que antes de que la luz esparcida entre al espectrógrafo, se coloca un filtro Notch que idealmente sólo filtra una determinada longitud de onda, que es la de la fuente de excitación, y transmite las demás. El espectrógrafo está constituido por espejos que reflejan la luz y una rejilla de difracción por reflexión que difracta la señal y la proyecta sobre un dispositivo CCD u otro tipo de sensor óptico.

Cómo ya se mencionó, la señal Raman es muy débil, por lo tanto es un gran problema poder detectarla. Por esta razón es que se han desarrollado varias técnicas para poder lograrlo. En este trabajo se utilizó un dispositivo CCD, el cual es cada vez más utilizado en espectroscopia Raman. Este dispositivo es un arreglo de dos dimensiones de detectores ópticos semiconductores cuyo número de píxeles es $> 10^6$ y cada píxel

posee un tamaño que puede ir de 6 a 30 μm . La mayor ventaja de usar dispositivos CCD en espectroscopia Raman sobre otros detectores es el bajo ruido de detección, la alta eficiencia cuántica y sensibilidad en un amplio rango de longitudes de onda [17].

Luego que la señal es detectada por el dispositivo CCD, se hace una conversión óptica-electrónica y la señal es enviada hacia un procesador que posee un software que despliega el espectro final en una pantalla de una PC.

2.5.2 Espectroscopia Raman usando como fuente de excitación un láser continuo

Los láseres continuos son comúnmente utilizados en espectroscopia Raman debido a que poseen propiedades que los hacen óptimos como fuentes de excitación. Las principales características que hacen a los láseres la mejor opción, en comparación con fuentes de luz no coherente, para esta técnica se listan a continuación [17]:

- Los láseres CW pueden proporcionar potencias de 1-5 Watt, potencias mucho mayores a las proporcionadas por lámparas de luz no coherente.
- Estos poseen una alta monocromaticidad en su haz.
- El diámetro pequeño del haz de un láser (del orden de 1-2 mm) se puede reducir (del orden de 0.1 mm) usando sistemas de lentes simples para enfocar.
- Es posible utilizar un amplio rango de longitudes de onda como fuente de excitación en espectroscopia Raman para solucionar problemas causados por el fenómeno de fluorescencia.

Como se mencionó anteriormente, cuando se colecta la luz esparcida por la muestra, además de la señal Raman, se superpone con esta, luminiscencia junto con ruido. El ruido siempre va estar presente pero la fluorescencia puede variar en intensidad que

depende del material. Esta señal de fluorescencia es un efecto que siempre degrada la señal Raman y que tanto se degrade la señal, está condicionado por la naturaleza del material a analizar.

Cuando se analizan muestras que presentan el fenómeno de fluorescencia, como es el caso de los minerales que componen la mayoría de las piezas arqueológicas, la señal Raman suele verse opacada por la presencia de ésta. Para poder obtener una mejor señal Raman, es recomendable utilizar un haz de luz de longitud de onda larga, cercana al infrarrojo por ejemplo, debido a que son pocos los materiales que presentan fluorescencia a longitud de onda en ese rango. Esta es una de las principales razones por las que los láseres de longitud de onda larga son muy utilizados en esta técnica, en equipos comerciales, a pesar del hecho que la intensidad Raman es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda de la fuente de excitación (λ^{-4}) [16].

A pesar de que se utilizan láseres de longitudes de onda larga para obtener un espectro Raman con menor intensidad de señal de fluorescencia, esta técnica no siempre resuelve el problema por lo tanto, los láseres continuos suelen ser remplazados por láseres pulsados para suprimir aún más el fenómeno de fluorescencia presente en ciertas muestras.

2.5.3 Espectroscopia Raman usando como fuente de excitación un láser pulsado

La espectroscopia Raman convencional (utilizando como fuente de excitación una fuente de luz continua) es una técnica valiosa que ha sido ampliamente aplicada en investigación y la industria para el análisis de sólidos, líquidos y gases. A pesar de todas las ventajas que posee esta técnica y de su creciente uso en diferentes áreas, su

utilización ha sido limitada debido a que en ciertos materiales, como es el caso de los minerales estudiados en este trabajo, el esparcimiento Raman se ve opacado por el fenómeno de fluorescencia [22].

Una de las alternativas para combatir el problema generado por la fluorescencia es la *Espectroscopia Raman de tiempo resuelto* que permite suprimir gran parte de este fenómeno en un espectro Raman.

Para utilizar esta técnica se deben tener en cuenta dos modificaciones con respecto a la espectroscopia Raman convencional: (1) la fuente de excitación que originalmente provenía de un láser continuo es remplazada por una fuente de luz láser pulsada; y (2) el sistema de detección continuo se sustituye por un sistema de detección temporal.

Debido a que el esparcimiento Raman es un fenómeno prácticamente instantáneo, los fotones esparcidos durante la señal Raman pueden existir sólo durante el pulso láser (con la notable excepción del estudio de materiales granulares en los cuales el esparcimiento en cascada puede generar señal Raman más allá de la duración del pulso láser incidente). En contraste, el fenómeno de fluorescencia, ocurre de forma constante por un tiempo del orden de 10^{-9} segundos, e implica la absorción de fotones en átomos dentro de estructuras moleculares de la muestra y posteriormente la emisión de fotones (típicamente de baja energía) producto de la transición de los átomos de un estado electrónico excitado hacia el estado base. Una pequeña cantidad de tiempo debe transcurrir entre que el fotón excitado es emitido, luego absorbido y la posterior emisión de fluorescencia [22].

Los dos eventos, el esparcimiento Raman y la fluorescencia, poseen escalas de tiempo de vida diferentes si se excita a la muestra utilizando una fuente de luz no continua que se pueda aproximarse a un impulso como es el caso de un láser pulsado [22]. La señal de fluorescencia puede presentar tiempos de vida desde nanosegundos,

como se mencionó anteriormente, hasta milisegundos dependiendo del material. No obstante la señal Raman tiene un tiempo de vida del orden de picosegundos, o sea, el tiempo de vida de la señal Raman, es tres órdenes de magnitud más pequeño que el tiempo de vida más corto que puede presentar el fenómeno de fluorescencia. Para poder obtener un espectro libre de fluorescencia, se opera sincronizando el evento de detección de la señal Raman por el tiempo que dura la misma. Se utiliza un sistema de adquisición de datos que detecta en forma temporal la señal proveniente de la muestra por medio de una ventana de tiempo con el período que dura la señal Raman generada por el pulso láser incidente y de esta forma se obtiene el espectro con una mejora notable con respecto a la señal obtenida usando una fuente de excitación láser CW.

En la figura 5 se presenta un esquema temporal que muestra la técnica de espectroscopia Raman de tiempo resuelto y como ésta ayuda a la supresión de gran parte de la señal de fluorescencia.

La intensidad de la señal de fluorescencia, que se presenta el mismo intervalo de tiempo que la señal Raman no se puede suprimir, pero se está eliminando el patrón de fluorescencia restante y es por eso que al utilizar esta técnica se obtiene una mejora notable en la obtención del espectro Raman.

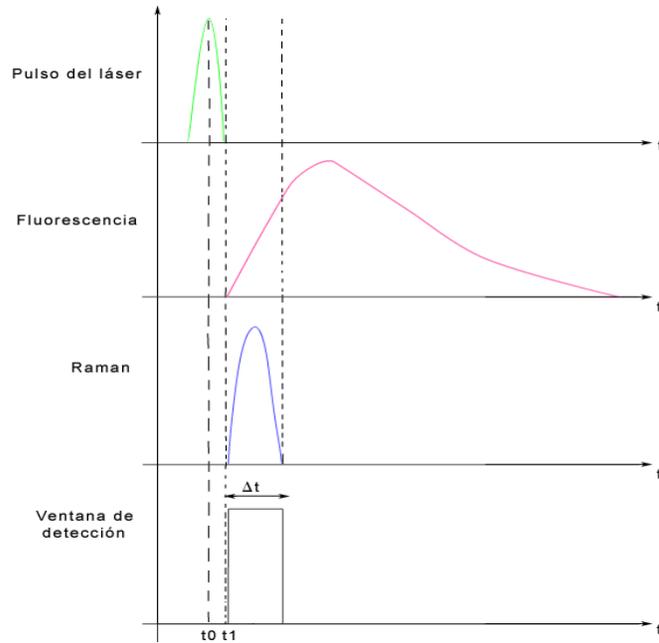


Figura 5. Diagrama que describe la técnica de espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

Si se sincroniza la ventana de detección con un tiempo de retraso $t_1 - t_0$, que inicie inmediatamente después del pulso de bombeo en el tiempo t_0 , y usando un ancho temporal del tamaño que dure la señal Raman Δt , se puede detectar una menor señal de fluorescencia que cuando se utiliza un láser CW.

Si la relación Señal a Ruido de la señal Raman obtenida mediante la espectroscopia de tiempo resuelto no es satisfactoria para el análisis de muestras, técnicas alternativas de supresión de fluorescencia pueden ser empleadas.

Capítulo III

3. Técnicas de supresión de fluorescencia SERDS (Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy) y SSRS (Shifted Subtracted Raman Spectroscopy)

El fenómeno de la fluorescencia es perjudicial en el análisis de la espectroscopia Raman. Como se mencionó y detalló en los capítulos I y II, existen varias técnicas para resolver este problema. Asimismo se han propuesto varios algoritmos para poder suprimir de forma automática este fenómeno. A estos algoritmos se les suelen llamar **AFR** por sus siglas en inglés *Automatic fluorescence rejection* (supresión automática de fluorescencia). Los algoritmos pueden ser automatizados en un software que se puede implementar en cualquier ordenador o equipo Raman. La aplicación de los métodos por AFR reduce significativamente la fluorescencia presente en la medición y revela características de una señal Raman débil que de otra forma no se podría haber identificado. Los patrones de ruido asociados con el entorno donde se generó el espectro experimental pueden ser completamente removidos utilizando algoritmos de este tipo [16, 18, 20].

3.1 SERDS (Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy)

Este método fue propuesto por primera vez en 1992 por Mathies et al. [23]. La técnica se basa en la adquisición de dos espectros excitados con un desplazamiento ligero en la longitud de onda de excitación y por consiguiente en su frecuencia. Asumiendo que la luminiscencia no cambia debido a que el desplazamiento de la frecuencia en la fuente de excitación es muy pequeño y que el esparcimiento Raman es desplazado tanto como la

diferencia de frecuencia de las dos excitaciones, se obtiene una diferencia de espectros Raman restando un espectro con respecto al otro mientras la luminiscencia es eliminada. En base a la diferencia de espectros obtenida, se reconstruye la señal Raman libre de fluorescencia y ruido por medio de algoritmos matemáticos y procesamiento de señales [16].

3.2 SSRS (Shifted Subtracted Raman Spectroscopy)

Fue propuesto por Lieberman et al. [24], el cual propuso una variación del método de SERDS. En este método se toman nuevamente dos espectros, pero en vez de cambiar la frecuencia de excitación se mantiene la fuente de excitación fija y se mueve la rejilla de difracción del espectrógrafo para obtener un corrimiento en frecuencia de las bandas Raman. Posteriormente se resta un espectro con respecto al otro y se procede a reconstruirlo de la misma forma que se mencionó anteriormente [16]. El resultado del espectro que se reconstruye tiene la ventaja de tener menor ruido y fluorescencia que el obtenido experimentalmente, lo que permite revelar la débil señal Raman opacada originalmente. El acrónimo SSRS se pronuncia ‘scissors’ que en inglés significa tijeras para diferenciarlo del método SERDS [25, 26]. Este método tiene la ventaja con respecto a SERDS que no necesita de una fuente de excitación variable en frecuencia, ya que se basa en mover la rejilla del espectrógrafo para obtener las bandas Raman desplazadas.

Tanto el método de SERDS como el de SSRS se basan en la obtención de dos espectros Raman, donde sus bandas son desplazadas por una diferencia de frecuencia entre ambos espectros, mientras que idealmente la luminiscencia se mantiene constante.

Luego de la obtención de los espectros, los pasos a seguir para la reconstrucción de una señal Raman, son los mismos en ambos casos.

3.3 Teoría para la reconstrucción de espectros Raman

La señal que se colecta de la luz esparcida por la muestra y que llega al detector generalmente está compuesta por señal Raman, señal de luminiscencia (generalmente fluorescencia), y tal vez luz ajena a la muestra que se le denomina ruido óptico. La intensidad de la señal es afectada por parámetros instrumentales como la función de transmitancia del filtro, la eficiencia de la rejilla, la respuesta del detector, etc., y su efecto en conjunto se puede definir como un factor $f(\nu)$ que depende únicamente de la frecuencia absoluta [16]. Generalmente esta función se iguala a uno, $f(\nu) = 1$, cuando sólo se requieren mediciones cualitativas, de otra forma, si el objetivo es cuantificar la composición de las muestras se requiere de estándares para calibrar la sensibilidad del instrumento de medición.

Sea L la intensidad de luminiscencia y R la intensidad de la señal Raman, entonces se puede considerar a la señal total S como una función de la frecuencia absoluta ν que puede ser expresada como:

$$S(\nu, \nu_i) = \frac{L(\nu, \nu_i) + R(\nu, \nu_i)}{f(\nu)} = L(\nu, \nu_i) + R(\nu, \nu_i), \quad (3-1)$$

donde $\nu_i = \nu_1, \nu_2$ representan las dos frecuencias de excitación en el caso de SERDS [16, 20]. En el caso de SSRS representan las dos frecuencias distintas seleccionadas al desplazar la rejilla del espectrógrafo.

Se consideran ahora las siguientes suposiciones:

1. Tanto la intensidad de luminiscencia como la de la señal Raman son proporcionales a la intensidad de la fuente de excitación I_i .
2. El término de luminiscencia L es invariante con la frecuencia de excitación ν_i .
3. Las bandas Raman son simplemente desplazadas sin cambio en la intensidad al desplazarse en frecuencia [16].

Como primer paso, para simplificar la reconstrucción del espectro Raman a partir de la diferencia, se considera el caso en el que ambas excitaciones tienen la misma intensidad, o sea que $I_1 = I_2$.

Entonces se tiene que:

$$L(\nu, \nu_1) = L(\nu, \nu_2) = L(\nu) \quad \text{y} \quad (3-2)$$

$$R(\nu, \nu_1) = R(\nu - \Delta\nu, \nu_2), \quad (3-3)$$

donde $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ [16].

Se observa entonces, que se puede expresar el término Raman $R(\nu, \nu_i)$ como la convolución de $R(-\nu)$, que es la imagen reflejada del espectro Raman verdadero, con el espectro de excitación que se puede considerar como una delta de Dirac si se está usando un láser monocromático:

$$R(\nu, \nu_i) = \int R(\nu - \nu') \delta(\nu' - \nu_i) d\nu' = R(-\nu) \otimes \delta(\nu - \nu_i), \quad (3-4)$$

donde el símbolo \otimes significa convolución.

Entonces se puede escribir:

$$\Delta S(\nu) = R(\nu, \nu_1) - R(\nu, \nu_2) = R(-\nu) \otimes [\delta(\nu - \nu_1) - \delta(\nu - \nu_2)], \quad (3-5)$$

siendo $\Delta S(\nu) = S(\nu, \nu_1) - S(\nu, \nu_2)$ la diferencia de los espectros obtenidos experimentalmente [16].

Por lo tanto la diferencia de espectros es simplemente el espectro Raman verdadero convolucionado con la diferencia de funciones delta centradas a las frecuencias determinadas al inicio [16].

Para obtener el término $R(-\nu)$, que es el espectro Raman verdadero, se necesita hacer una deconvolución. Teóricamente la forma más fácil de hacer una deconvolución es trabajar la Ec. (3-5) en el espacio de Fourier, usar las propiedades de la convolución y regresar luego al espacio original por medio de la transformada inversa de Fourier. Pero al trabajar con datos experimentales y aplicar directamente la transformada de Fourier a la diferencia de espectros experimentales, se genera mucho ruido en la señal resultante, haciendo que ésta sea una forma no muy recomendable para solucionar el problema. Por esta razón se utilizarán los siguientes desarrollos matemáticos que se describen a continuación para recuperar el espectro Raman verdadero.

Si se integra la Ec. (3-5) y se emplea la siguiente propiedad de la convolución:

$$\int (h \otimes g) = \left(\int h \right) \otimes g = h \otimes \left(\int g \right), \quad (3-6)$$

donde h y g son funciones o distribuciones como lo es la función δ de Dirac.

Se tiene que,

$$\int \Delta S(\nu) d\nu = R(-\nu) \otimes \int [\delta(\nu - \nu_1) - \delta(\nu - \nu_2)] d\nu. \quad (3-7)$$

La integral que aparece en el término de la derecha se la conoce como función caja o “boxcar” con altura unitaria, centrada en $\bar{\nu} = \frac{(\nu_1 + \nu_2)}{2}$ y con un ancho $\Delta\nu$,

$$\int [\delta(\nu - \nu_1) - \delta(\nu - \nu_2)] d\nu = \begin{cases} 1, & \nu_1 < \nu < \nu_2 \\ 0, & \nu < \nu_1 \text{ ó } \nu > \nu_2 \end{cases}. \quad (3-8)$$

Ahora el término $R(-\nu)$ puede ser calculado integrando la diferencia $\Delta S(\nu)$ y deconvolucionando el resultado con la función caja. Es decir,

$$R(-\nu) = F^{-1} \left(\frac{F(\int \Delta S(\nu))}{F(\int [\delta(\nu - \nu_1) - \delta(\nu - \nu_2)])} \right) \quad (3-9)$$

donde F denota la transformada de Fourier de la funciones dadas y F^{-1} la transformada inversa de Fourier. A este método se le llama en inglés “*Difference-Integration-Boxcar-Deconvolution*” o “*BoxCar Deconvolution*” debido a que se deconvoluciona la integral de la función caja con la integral de la diferencia de espectros [16].

Por otro lado, si se considera el siguiente desarrollo matemático para expresar la función (3-8) como una convolución de una función delta centrada en $\bar{\nu}$ y otra función caja centrada en $\nu = 0$ se tiene que:

$$\int [\delta(\nu - \nu_1) - \delta(\nu - \nu_2)] d\nu = \delta(\nu - \bar{\nu}) \otimes \int \left[\delta\left(\nu + \frac{\Delta\nu}{2}\right) - \delta\left(\nu - \frac{\Delta\nu}{2}\right) \right] d\nu. \quad (3-10)$$

Sustituyendo en la Ec. (3-7) y usando la propiedad conmutativa de la convolución se tiene:

$$\int \Delta S(\nu) d\nu = \left\{ R(-\nu) \otimes \int \left[\delta\left(\nu + \frac{\Delta\nu}{2}\right) - \delta\left(\nu - \frac{\Delta\nu}{2}\right) \right] d\nu \right\} \otimes \delta(\nu - \bar{\nu}). \quad (3-11)$$

El término que se encuentra entre llaves es el espectro Raman verdadero y reflejado, $R(-\nu)$, convolucionado con una función caja centrada en $\nu = 0$ con un ancho $\Delta\nu$. Cuando $\Delta\nu$ es pequeño, la función caja, se puede aproximar a una función delta centrada en cero, y el término entre llaves se puede considerar como $R(-\nu)$ pero medido con una ligera pérdida en la resolución, es decir, como si el espectro Raman se hubiera medido utilizando un instrumento con una rendija de salida de ancho $\Delta\nu$. A este término se le llamará $R_{\Delta\nu}(-\nu)$, así entonces,

$$R_{\Delta\nu}(-\nu) = R(-\nu) \otimes \int \left[\delta\left(\nu + \frac{\Delta\nu}{2}\right) - \delta\left(\nu - \frac{\Delta\nu}{2}\right) \right] d\nu. \quad (3-12)$$

Por lo tanto se puede escribir,

$$\int \Delta S(\nu) d\nu = R_{\Delta\nu}(-\nu) \otimes \delta(\nu - \bar{\nu}). \quad (3-13)$$

Y $R_{\Delta\nu}(-\nu)$ se puede calcular haciendo la deconvolución de la integral de la diferencia de los espectros con la función delta centrada en $\bar{\nu}$. Esto es matemáticamente equivalente a desplazar $\int \Delta S(\nu) d\nu$ hacia las frecuencias más bajas por el factor $\bar{\nu}$. A este método se le llama en inglés “*Difference-Integration- δ _Deconvolution*” o “ *δ _Deconvolution*” debido a que se hace una deconvolución de la diferencia de espectros con una función delta de Dirac [16].

Hasta ahora se ha supuesto que las dos intensidades de excitación son iguales. Esto normalmente no es así, por lo tanto deben normalizarse las intensidades de ambos espectros. Por lo que la Ec. (3-1) se reescribe de la siguiente forma:

$$S(\nu, \nu_i) = [I(\nu) + r(\nu, \nu_i)] I_i, \quad (3-14)$$

donde $I(\nu)$ y $r(\nu, \nu_i)$ representan la señal de luminiscencia y señal Raman excitadas con un láser de intensidad unitaria, que satisface las tres condiciones que se asumieron anteriormente. Si se normaliza con respecto a I_1 se tiene:

$$\left[S(\nu, \nu_1) - \frac{I_1}{I_2} S(\nu, \nu_2) \right] = [r(\nu, \nu_1) - r(\nu, \nu_2)] I_1. \quad (3-15)$$

Entonces, todo el análisis se hace válido si simplemente se multiplica $S(\nu, \nu_2)$ por el factor $\frac{I_1}{I_2}$. Donde este factor se calcula como [16]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int S(\nu, \nu_1) d\nu}{\int S(\nu, \nu_2) d\nu}. \quad (3-16)$$

3.4 Programa de cómputo para abatir la fluorescencia en espectros Raman.

Se realizó un programa en Matlab utilizando interfaz de usuario GUI (Graphic User Interface) para procesar los espectros Raman obtenidos experimentalmente. Este programa permite suavizar la señal, corregir la línea de fondo y tiene la opción de suprimir la señal de fluorescencia por medio de las técnicas SERDS y SSRS para finalmente hacer una búsqueda en una base de datos tomada de los archivos RRUFF [27] y determinar a que mineral corresponde utilizando búsquedas basadas en identificación de picos, correlación y correlación cruzada.

La aplicación o 'toolbox' para la supresión de fluorescencia AFR, que forma parte de un programa principal que procesa las señales de espectros Raman tomados experimentalmente, está diseñada para tomar los dos espectros medidos, ya sea por el método de SERDS o el de SSRS, y poder aplicar cualquiera de los dos métodos detallados en las secciones 3.1 y 3.2 para suprimir la fluorescencia y comparar los resultados con la base de datos RRUFF, en muestras que se conocen su composición mineral-química.

A continuación se describe el pseudocódigo del algoritmo que suprime la fluorescencia de forma automática usando las técnicas SERDS y SSRS aplicando los dos métodos matemáticos mencionados anteriormente.

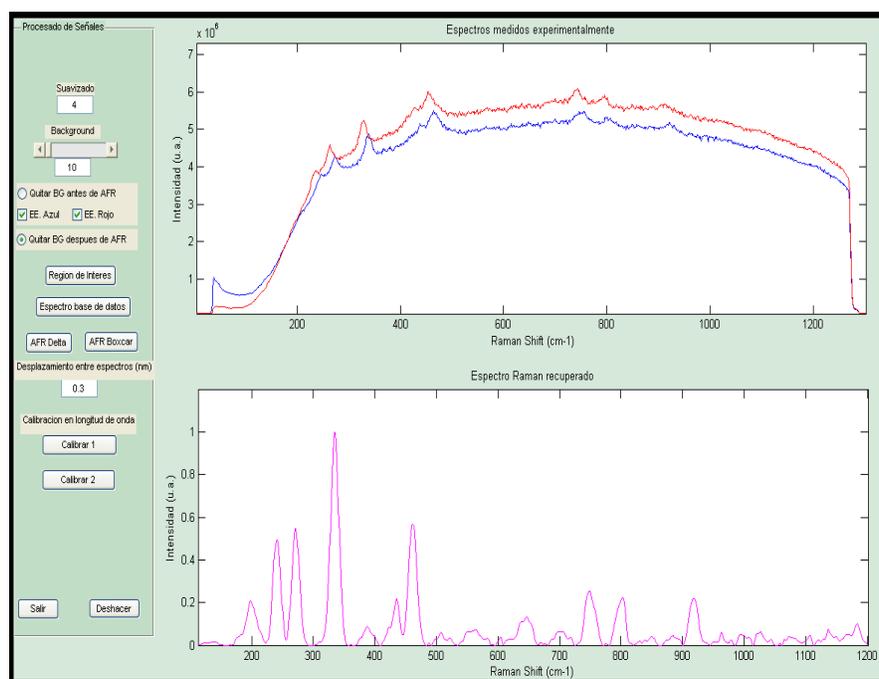
Pseudocódigo del algoritmo:

1. *Se cargan los datos de los dos espectros tomados experimentalmente usando SERDS o SSRS, espectro 1 y espectro 2.*

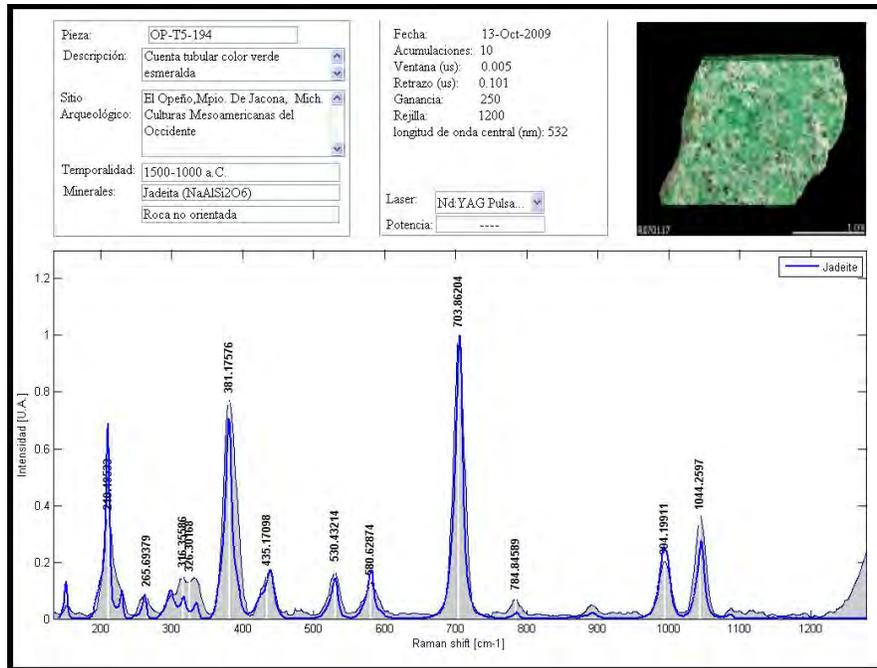
2. Se calcula la integral definida de ambos espectros I_1 y I_2 para poder calcular el cociente de ambas integrales que es el factor de normalización de los espectros I_1/I_2 .
3. Se Restan los espectros normalizados $S = \text{espectro 1} - \left(I_1/I_2\right) * \text{espectro 2}$.
4. Se calcula la integral indefinida de la función S . Si se reconstruye por el método de Difference-Integration-Boxcar-Deconvolution se recurre al paso 5, si se reconstruye por el método de Difference-Integration- δ _Deconvolution se recurre al paso 9.
5. Difference-Integration-Boxcar-Deconvolution: se calcula la transformada de Fourier de la integral de la función S .
6. Se calcula matemáticamente la transformada de Fourier de la función caja la cual es una función Sinc $= 2\alpha \frac{\sin(\alpha\omega)}{\alpha\omega}$ siendo α la diferencia de frecuencia entre espectros.
7. Se calcula el cociente de la transformada de Fourier de la integral S con la función Sinc y se realiza la transformada inversa de Fourier del resultado. Esto es equivalente a hacer la deconvolución de la resta de espectros normalizados con la función caja.
8. Se grafica Intensidad vs. Corrimiento Raman del resultado de esta deconvolución y finaliza el programa.
9. Difference-Integration- δ _Deconvolution: se desplaza la integral de la función S hacia frecuencias menores por un factor igual a la diferencia de frecuencias con las que se obtuvieron los espectros.
10. Se grafica Intensidad vs. Corrimiento Raman del resultado obtenido y finaliza el programa.

El programa también cuenta con opciones para suavizar la señal si esta se presenta muy ruidosa, corrige la línea de fondo antes y/o después de aplicar la supresión de fluorescencia y permite elegir el rango de longitudes de onda donde se desea graficar el espectro Raman. También tiene incorporada la base de datos RRUFF con la que se puede comparar estos estándares con los espectros Raman ya procesados.

En la figura 7 se puede apreciar la portada del algoritmo desarrollado para la supresión de fluorescencia así como la portada del programa principal que realiza el procesamiento de señales de espectros Raman experimentales.



a)



b)

Figura 7. a) Portada de la aplicación que suprime la fluorescencia AFR; **b)** Portada final del programa principal para procesar señales de espectros Raman experimentales.

3.5 Desarrollo Experimental

En el arreglo para la aplicación de la técnica de espectroscopia Raman convencional (es decir utilizando una fuente de excitación continua) se utilizó un láser continuo (CW) Millennia Vs de estado sólido Nd:YVO, con una potencia de 25 mW en la muestra, con una longitud de onda de 532 nm. Como detector se utilizó un Monocromador/Espectrógrafo SpectraPro-500i con una cámara ICCD incorporada con 1024x256 pixeles. La ventaja de utilizar este tipo de detectores es que al ser multicanal nos permite una adquisición de datos mucho más rápida que si se utiliza un detector monocanal como es el caso de un fotomultiplicador. También se utilizaron sistemas

ópticos formados por espejos y lentes para guiar la señal y enfocarla respectivamente. La lente utilizada fue una lente biconvexa con distancia focal de 5 cm.

En la figura 8 se muestra el esquema del arreglo experimental utilizado para la identificación mineral-química de piezas arqueológicas por espectroscopia Raman. Debido a que la mayoría de las piezas arqueológicas medidas presentaban un fenómeno de fluorescencia tal, que opacaban casi o totalmente la señal Raman usando una fuente de excitación continua, se optó por utilizar la técnica de *Espectroscopia Raman en tiempo resuelto* para poder obtener un mejor resultado.

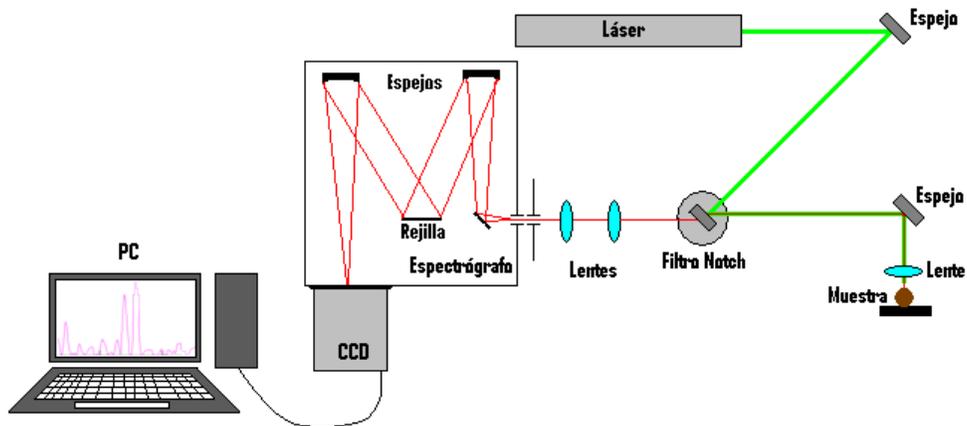


Figura 8. Diagrama del arreglo utilizado para hacer espectroscopia Raman convencional y por tiempo resuelto.

Para el arreglo de espectroscopia Raman en tiempo resuelto se usó el mismo equipo, y el mismo equipo que el caso anterior pero se realizaron las siguientes variantes: Se cambió la fuente de excitación por un láser pulsado Quanta-Ray PRO-Series de estado sólido Nd:YAG, con un pulso de ancho menor a 10 ns, una frecuencia de 10 Hz y 5 mJ de energía en la muestra. Este láser ofrece tres longitudes de onda: 1064 nm (primer armónico), 532 nm (segundo armónico) y 355 nm (tercer armónico) pero se utilizó

solamente la correspondiente al segundo armónico (532 nm) para la aplicación de la técnica de Espectroscopia de tiempo resuelto y SSRS.

Para la aplicación de SERDS se hizo pasar la luz láser del Nd:YAG por un oscilador paramétrico óptico (OPO) con lo que se obtuvo un láser sintonizable con un paso de 0.1 nm. Para este trabajo se utilizó el rango de longitudes de onda de 532.0 nm hasta 532.9 nm. También se utilizó la longitud de onda de 532 nm a la salida del OPO como fuente de excitación para aplicar la técnica de SSRS y de esta forma compararla con la técnica de SERDS en cuanto a su relación Señal a Ruido.

Se modificó el sistema de detección para poder realizar mediciones de forma temporal, esta modificación del sistema de detección se realizó configurando del software que maneja al controlador de tiempo y la cámara ICCD.

Los parámetros que se pueden modificar para obtener una detección óptima en la espectroscopia Raman utilizando tiempo resuelto es el tiempo de retraso, ($t_I - t_0$ en la figura 5, cuyo valor mínimo para el equipo utilizado en este trabajo fue del orden de 25 nanosegundos) y el ancho de la ventana (Δt en la figura 5, con un valor mínimo de 1 nanosegundo para el equipo con el que se trabajó). Debido a que el valor mínimo de ventana para el equipo utilizado es de 1 nanosegundo (10^{-9} s) y la duración de los tiempos de vida del esparcimiento Raman suelen ser del orden de picosegundos (10^{-12}) hay una porción de la señal de fluorescencia que no se puede suprimir por limitaciones del equipo y por lo tanto genera una disminución en la relación Señal a Ruido de la señal Raman.

Para calibrar el sistema Raman en longitud de onda, al comienzo del estudio de este trabajo, se utilizó una lámpara de Mercurio y se configuró el software de la cámara como lo indicaba el manual. También se utilizó el OPO con la longitud de onda de 532 nm para la calibración. Adicionalmente cada día que se realizaron las mediciones se

utilizó el poliestireno como estándar para calibrar los espectros medidos experimentalmente en longitud de onda al momento de procesar la señal en el software diseñado. Este estándar (poliestireno) fue tomado como un promedio de mediciones realizadas en diferentes laboratorios utilizando equipo previamente calibrado [28].

Capítulo IV

4. Resultados y Discusión

4.1 Muestras analizadas de piezas arqueológicas de lapidaria Mesoamericana

En este capítulo se realizan comparaciones cualitativas entre los espectros medidos en el laboratorio y los espectros Raman de referencia de la base de datos RRUFF [27]. En la última sección se muestra el estudio realizado en tres tipos de minerales y el efecto del pulido o rugosidad de los mismos en la señal Raman de estas muestras.

4.1.1 Resultados obtenidos por medio de espectroscopia Raman convencional

En la figura 9 se presenta el espectro obtenido de una muestra compuesta por cuarzo (SiO_2), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), magnesita (MgCO_3) y muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). De los cuatro minerales que componen la muestra se pudieron identificar tres de ellos. Es importante mencionar que los minerales que constituyen la muestra no se presentan en iguales porcentajes. Los minerales mencionados anteriormente están ordenados en forma decreciente de acuerdo a su concentración relativa en la muestra. Por lo tanto, el mineral muscovita es el menos abundante.

Por medio del software desarrollado, se procesó la señal experimental de cada espectro Raman medido, para corregir la línea de fondo y poder compararlos con los de la base de datos RRUFF. En la figura 10 se presenta la portada del software con el espectro Raman procesado de la muestra GTEO-14.

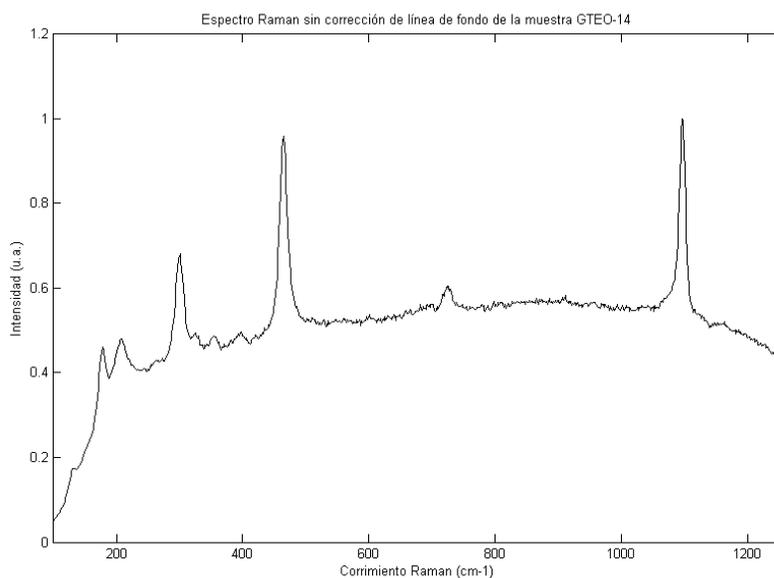


Figura 9. Espectro Raman experimental de la muestra GTEO-14 sin corrección de línea de fondo.

En la figura 11 se puede observar el espectro Raman obtenido de la muestra GTEO-14, además de los espectros Raman tomados de la base de datos [27]. En este se reconocen al menos los minerales: cuarzo, dolomita y magnesita, mientras que no fue posible obtener una buena señal del mineral muscovita (mica), debido a su composición química y estructura microcristalina, además de su baja concentración en esta muestra.

A diferencia de la muestra GTEO-14, la mayoría de las muestras medidas presentaron una Señal a Ruido muy baja o nula, debido a la alta intensidad de la señal de fluorescencia que estas presentan. En la figura 12 y 13 se muestran los espectros obtenidos experimentalmente de la muestra TEOT-2(13) correspondiente al mineral fluorita (CaF_2) y TEOT-3(23) correspondiente al mineral corundo (Al_2O_3) respectivamente. Ambos espectros están completamente opacados por la señal de fluorescencia presente en ambos minerales.

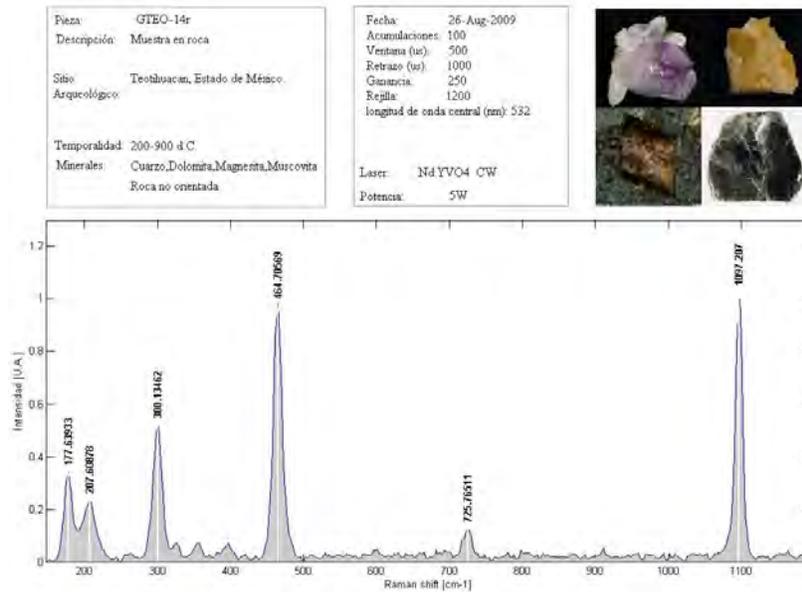


Figura 10. Espectro Raman con línea de fondo corregida de la muestra GTEO-14 constituida por cuarzo, dolomita, magnesita y muscovita.

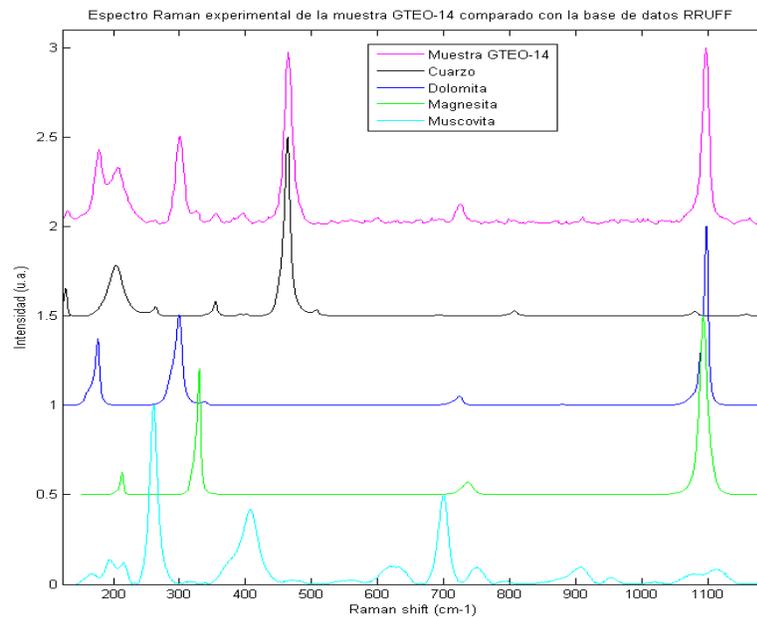


Figura 11. Espectro Raman de la muestra GTEO-14 y los espectros Raman individuales de los minerales puros presentes en la muestra.

El espectro de la figura 12 presenta una estructura o forma que supondría una señal Raman, sin embargo esto no es real, debido a que sólo cuando el haz de luz láser se encuentra perfectamente enfocado se obtiene señal Raman. Sin embargo el espectro

observado en la figura, se observó cuando aún no se había enfocado correctamente el haz láser en la muestra. Posteriormente, al enfocar correctamente el haz sobre la muestra la señal permaneció sin cambio alguno. Por lo tanto se deduce que esta señal proviene de fluorescencia estructurada, inherente a la muestra problema.

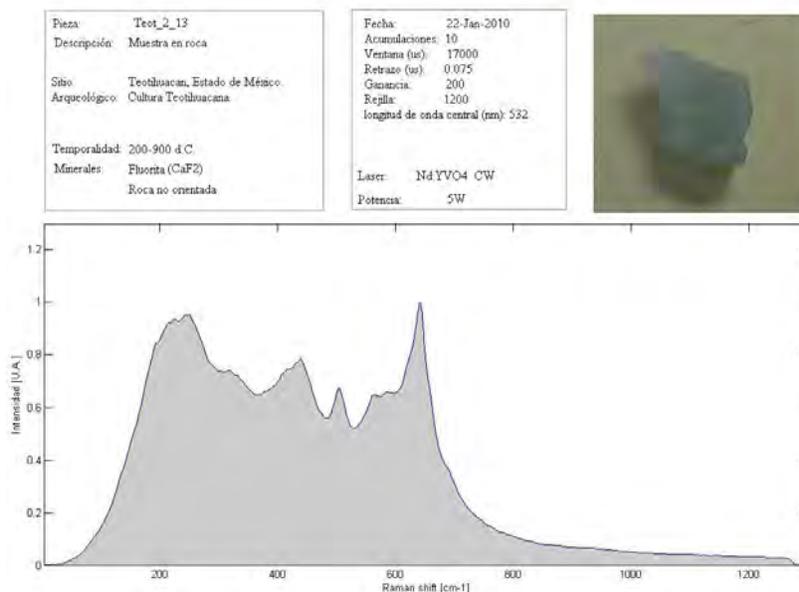


Figura 12. Espectro sin línea de fondo corregida de la muestra TEOT-2(13) constituida por fluorita.

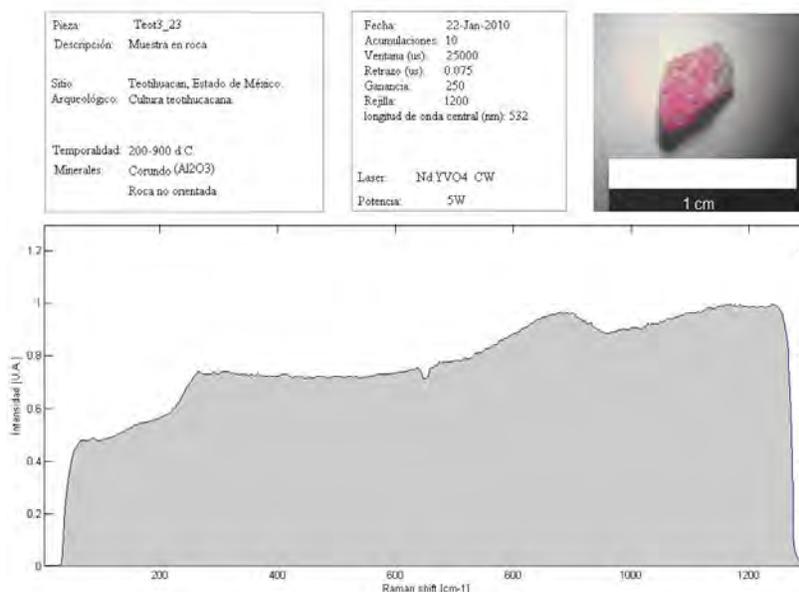


Figura 13. Espectro sin línea de fondo corregida de la muestra TEO-3(23) constituida por corundo.

En el caso de la muestra TEOT-3(23) que corresponde al mineral corundo, no se observa señal Raman y es posible observar solamente una intensa señal de fluorescencia que opaca totalmente a cualquier otra señal que esté presente.

Con base en estos resultados, que impedían la obtención óptima o mínima requerida de los espectros Raman de gran parte de las muestras por analizar, se decidió buscar técnicas que ayudaran a suprimir fluorescencia en el estudio de la espectroscopía Raman. Fue así que como primer paso se utilizó la técnica de Espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

4.1.2 Resultados obtenidos por medio de espectroscopia Raman de tiempo resuelto

Al aplicar la técnica de espectroscopia Raman de tiempo resuelto a las muestras TEOT-2(13) y TEOT-3(23), mediante el ajuste de la ventana de detección y el tiempo de retraso del pulso láser, se obtuvieron los espectros que se muestran en las figuras 14 y 15 que son comparados en este caso con sus espectros homólogos de la base de datos.

Por medio de esta técnica se logró suprimir gran parte de la señal de fluorescencia y mejorar notablemente la relación Señal a Ruido de la señal Raman. Debido a limitaciones del equipo utilizado, el tamaño mínimo de ventana de detección temporal para esta técnica fue de 1 ns (1×10^{-9} segundos), mientras que como se mencionó anteriormente, la señal Raman tiene tiempos de vida del orden de picosegundos (1×10^{-12} segundos), por lo que si la ventana de detección fuera de un tamaño comparable al tiempo de vida de la señal Raman se podría suprimir aún más la señal de fluorescencia y mejorar así la relación Señal a Ruido.

A pesar de la mejora en la relación Señal a Ruido al utilizar esta técnica, algunas muestras siguieron presentando problemas, como fue el caso de la muestra Rov-M2

constituida por el mineral onfacita, proveniente del sitio arqueológico de La Rovirosa (Figura 16).

Debido a estos resultados se procedió a la aplicación de las técnicas de supresión de fluorescencia SERDS y SSRS sobre los espectros tomados mediante espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

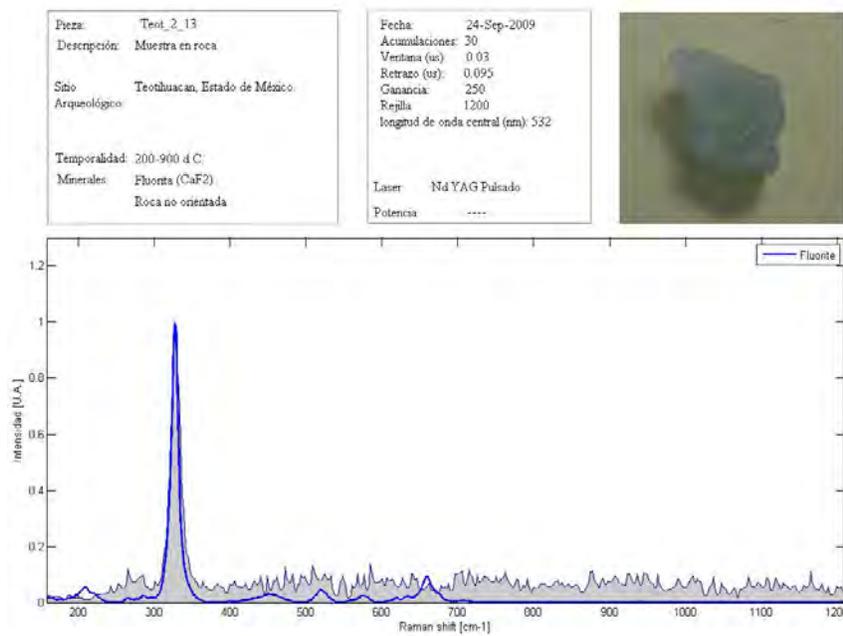


Figura 14. Muestra TEOT-2(13). Donde la señal en azul corresponde al espectro Raman tomado de la base de datos y la señal con fondo gris es el espectro obtenido experimentalmente con línea de fondo corregida.

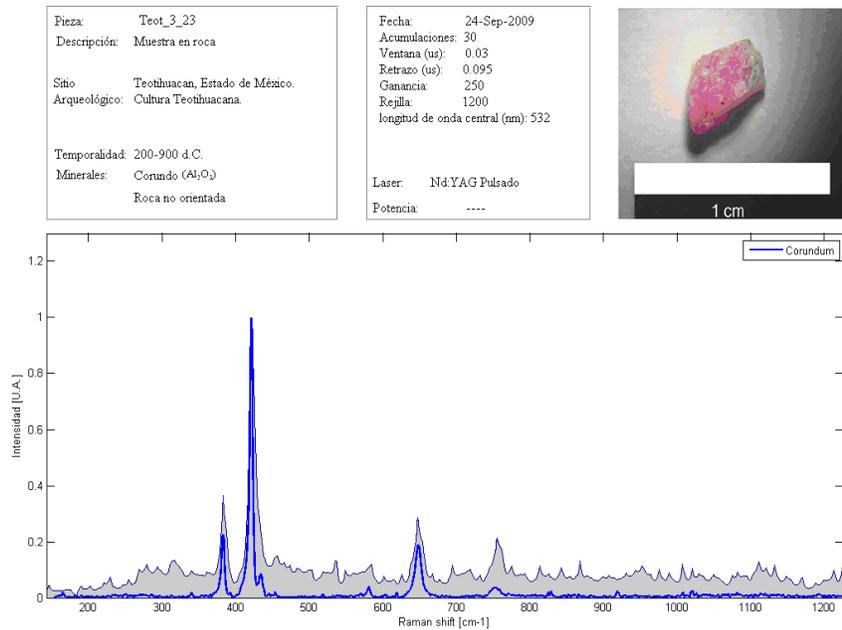


Figura 15. Muestra TEOT-3(23). Donde la señal azul corresponde al espectro Raman tomado de la base de datos y la señal con fondo gris es el espectro obtenido experimentalmente con línea de fondo corregida.

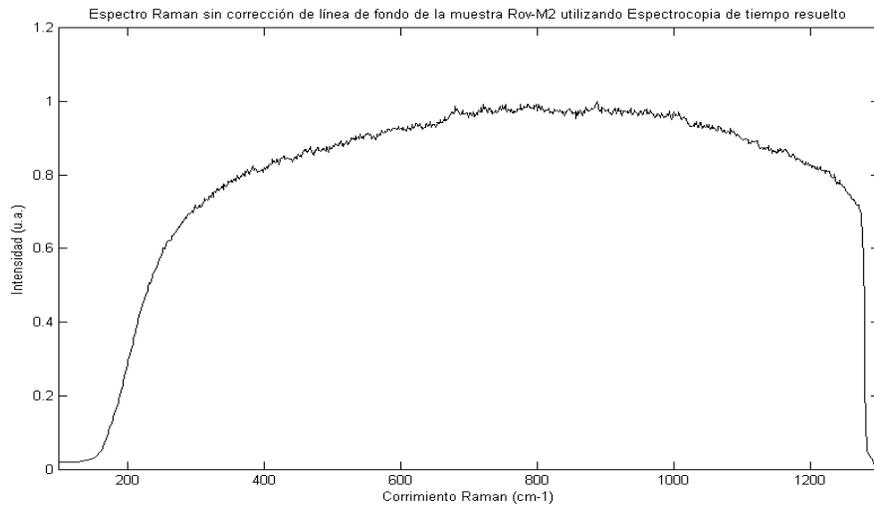


Figura 16. Espectro experimental sin línea de fondo corregida utilizando Espectroscopia Raman de tiempo resuelto de la muestra Rov-M2 constituida por onfacita.

4.1.3 Resultados obtenidos al aplicar las técnicas de SERDS y SSRS utilizando espectroscopia Raman de tiempo resuelto

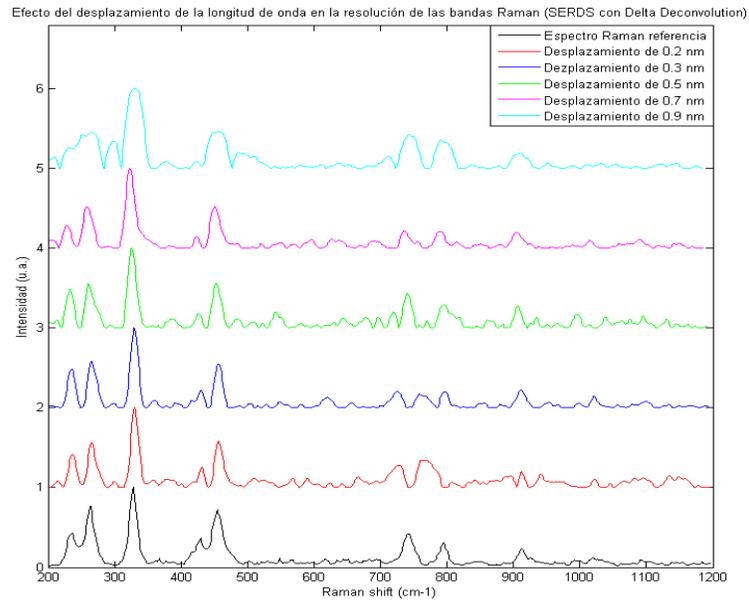
A todas las muestras que presentaron una Señal a Ruido muy baja, que no permitía una buena obtención de su respectivo espectro Raman, se les aplicaron las técnicas SERDS y SSRS reconstruyendo el espectro por medio del software desarrollado, donde se les aplicaron los algoritmos de reconstrucción δ _Deconvolution y BoxCar Deconvolution.

Se realizó un estudio sobre ventajas y desventajas de las técnicas SERDS y SSRS así como pros y contras de los algoritmos de reconstrucción mencionados. Se hizo una valoración de cómo afecta el desplazamiento de la frecuencia de excitación a las propiedades del espectro Raman recuperado, en el caso de SERDS, y cómo afecta el desplazamiento de la rejilla con respecto a las propiedades del espectro Raman recuperado en el caso de SSRS. Dentro de este contexto, se analizó cómo afectan ambos métodos el ensanchamiento de las bandas Raman de los espectros recuperados, la distribución de las bandas Raman en el espectro total y la relación Señal a Ruido de los espectros tomados experimentalmente en la recuperación final de la señal procesada. Todos los estudios se realizaron para los dos algoritmos de reconstrucción δ _Deconvolution y BoxCar Deconvolution.

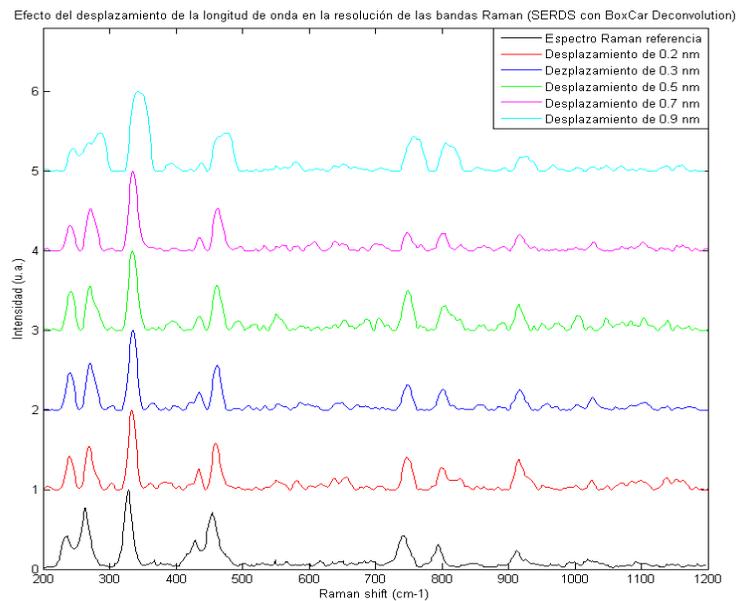
4.1.3.1 SERDS (*Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy*)

Utilizando el método SERDS se estudió el efecto de la diferencia de desplazamiento entre las longitudes de onda de excitación con respecto a la recuperación del espectro Raman. En la figura 17 se puede apreciar que cuando aumenta la diferencia en el desplazamiento, disminuye la resolución de espectro, provocando que las bandas Raman se ensanchen. Este efecto se observa al aplicarle ambos algoritmos de

reconstrucción. Para este estudio se utilizó la muestra OPT5-47 proveniente del sitio arqueológico El Opeño constituida por caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).



a)



b)

Figura 17. Efecto del desplazamiento de la longitud de onda en la reconstrucción del espectro Raman por el método de SERDS **a)** Utilizando el algoritmo δ _Deconvolution y **b)** Utilizando el algoritmo BoxCar Deconvolution.

Se decidió utilizar la muestra OPT5-47 por ser la que presentaba la mayor dificultad en la medición utilizando espectroscopia Raman convencional y de tiempo resuelto, así como por tratarse de un mineral que presenta un número considerable de bandas Raman, lo que permite una mejor observación de los cambios generados al recuperar la señal por los algoritmos matemáticos.

Utilizando el algoritmo δ _Deconvolution se generan algunas bandas artificiales que no aparecen en el espectro real cuando el desplazamiento es mayor a 0.2 nm, que corresponde a un desplazamiento mayor al 50 % del FWHM (Full-Width-Half-Maximum) de la banda Raman más intensa del espectro de referencia. Esto no sucede así cuando se utiliza el algoritmo BoxCar Deconvolution.

Se cuantificó el efecto del desplazamiento de la longitud de onda de excitación sobre el FWHM de la banda Raman de mayor intensidad de los espectros recuperados. En la figura 18 se puede apreciar cómo se incrementa el ancho de la banda Raman de mayor intensidad, en función del desplazamiento de la longitud de onda de la fuente de excitación. En la tabla 1 se cuantifica este comportamiento.

Los porcentajes que aparecen bajo los diferentes desplazamientos, de la longitud de onda en la tabla 1, se refieren al desplazamiento relativo al FWHM de la banda Raman de mayor intensidad del espectro de referencia.

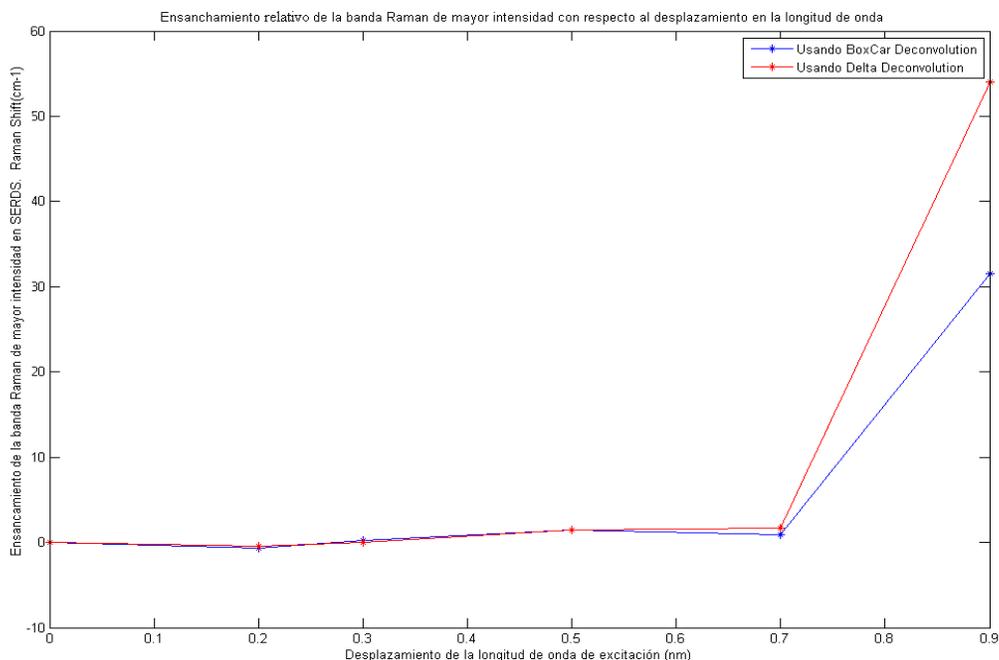


Figura 18. Efecto del ensanchamiento de la banda Raman de mayor intensidad en función del desplazamiento de la longitud de onda de excitación.

Tabla 1. Porcentaje de ensanchamiento de la banda Raman de mayor intensidad con respecto al desplazamiento de la longitud de onda de excitación.

SERDS	Despl. 0.2 (50 %)	Despl. 0.3 (75 %)	Despl. 0.5 (124 %)	Despl. 0.7 (174 %)	Despl. 0.9 (223 %)
Delta Deconvolution	2.73 %	-0.27 % *	10.41 %	12.22 %	380.48 %
BoxCar Deconvolution	-4.40 % *	1.86 %	10.40 %	6.36 %	221.97 %

* El signo negativo se refiere al porcentaje de estrechamiento, contrario a un ensanchamiento.

El valor óptimo de desplazamiento se tomó como 0.3 nm (75 % del FWHM de la banda de mayor intensidad de referencia) debido a que fue el espectro que mejor recuperó todas las bandas Raman con un ensanchamiento en la banda Raman de mayor intensidad menor al 2 %, lo que supone una resolución aceptable.

El efecto del desplazamiento de la banda Raman con mayor intensidad en función del desplazamiento de la longitud de onda de excitación se observa en la tabla 2. Se

puede apreciar cómo la banda Raman de mayor intensidad se desplaza al incrementarse el desplazamiento de la longitud de onda de excitación. Cuando el espectro se recupera utilizando δ _Deconvolution, el desplazamiento de la banda en promedio fue menor que para el espectro recuperado por medio de BoxCar Deconvolution, pero para éste último el desplazamiento de la banda Raman tiende a ser relativamente constante, salvo para el valor de desplazamiento de 0.9 nm.

Tabla 2. Desplazamiento de la banda Raman de mayor intensidad con respecto al desplazamiento de la longitud de onda de excitación.

SERDS	Desplazamiento 0.2 nm	Desplazamiento 0.3 nm	Desplazamiento 0.5 nm	Desplazamiento 0.7 nm	Desplazamiento 0.9 nm
SERDS y Delta D.	1.95 (cm ⁻¹) RS	1.68 (cm ⁻¹) RS	-2.62 (cm ⁻¹) RS *	-5.25 (cm ⁻¹) RS *	2.48 (cm ⁻¹) RS
SERDS y BoxCar D.	5.45 (cm ⁻¹) RS	6.99 (cm ⁻¹) RS	6.28 (cm ⁻¹) RS	6.94 (cm ⁻¹) RS	14.19 (cm ⁻¹) RS

* El signo menos indica un desplazamiento del corrimiento de la banda Raman hacia la izquierda con respecto al valor de referencia.

Fijando el desplazamiento de la longitud de onda de excitación a 0.3 nm (75 %) se realizó un estudio de cómo afecta la relación Señal a Ruido (SNR) de los espectros experimentales a la reconstrucción del espectro Raman.

La relación SNR que se mide es la que presentan los espectros experimentales antes de hacer el procesado de señal. Para este estudio se tomó el promedio de las dos relaciones SNR de los espectros Raman tomados experimentalmente. En las figuras 19 y 20 se muestra cómo mejora la reconstrucción del espectro a medida que la relación Señal a Ruido de los espectros experimentales aumenta.

Para mejorar la SNR se realizaron repeticiones acumulativas del espectro experimental por medio del software de adquisición de datos. Se observa que con una relación SNR de entre 9 y 12 se obtiene una buena recuperación del espectro, reconstruyéndose así todas las bandas Raman y sin bandas o pequeñas crestas

artificiales originadas por los algoritmos de deconvolución en presencia de un alto ruido en la señal experimental.

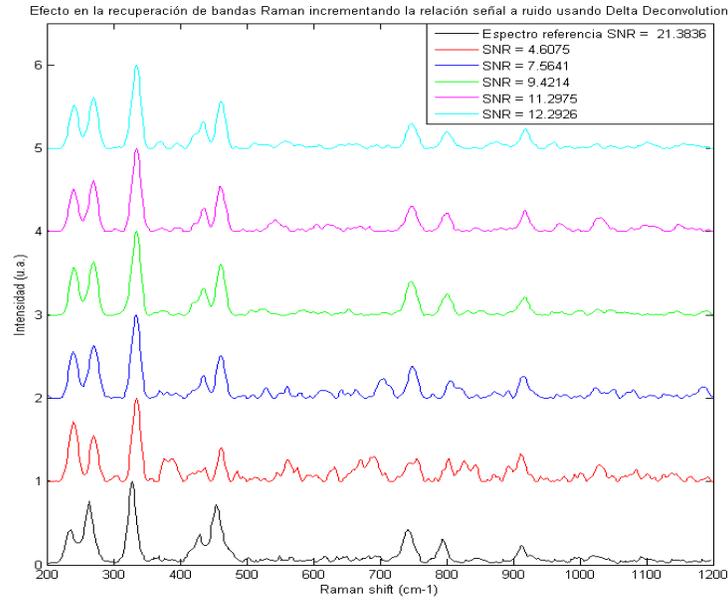


Figura 19. Efecto de la Relación Señal a Ruido en la reconstrucción del espectro Raman por medio del algoritmo de δ _Deconvolution.

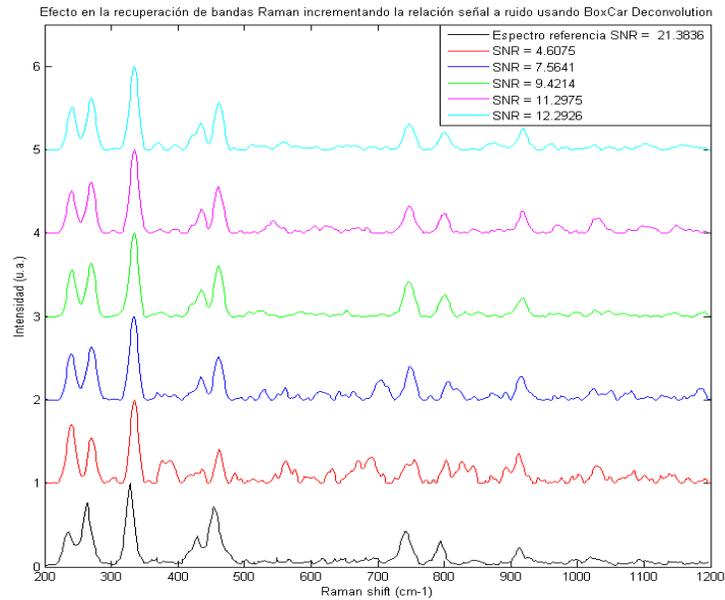


Figura 20. Efecto de la Relación Señal a Ruido en la reconstrucción del espectro Raman por medio del algoritmo de BoxCar Deconvolution.

Finalmente se muestra en las tablas 3 y 4 el desplazamiento de las bandas Raman al recuperar el espectro, utilizando los dos algoritmos de reconstrucción. En promedio las bandas Raman se desplazan 6 cm^{-1} hacia un corrimiento Raman mayor utilizando ambos algoritmos.

Tabla 3. Efecto del desplazamiento de las bandas Raman con un desplazamiento del 75 % de la longitud de onda de excitación y una SNR de 9.4214 utilizando δ _Deconvolution.

	Banda 1 RS(cm^{-1})	Banda 2 RS(cm^{-1})	Banda 3 RS(cm^{-1})	Banda 4 RS(cm^{-1})	Banda 5 RS(cm^{-1})	Banda 6 RS(cm^{-1})	Banda 7 RS(cm^{-1})	Banda 8 RS(cm^{-1})
Espectro Referencia	235.3	263.4	328.2	428.6	454.5	742.0	794.3	912.4
Espectro Recuperado	241.5	269.6	334.7	436.0	460.8	746.0	801.0	917.2
Diferencia entre bandas	6.2	6.2	6.5	7.4	6.3	4	6.7	4.8

Tabla 4. Efecto del desplazamiento de las bandas Raman con un desplazamiento del 75 % de la longitud de onda de excitación y con una SNR de 9.4214 utilizando BoxCar Deconvolution.

	Banda 1 RS(cm^{-1})	Banda 2 RS(cm^{-1})	Banda 3 RS(cm^{-1})	Banda 4 RS(cm^{-1})	Banda 5 RS(cm^{-1})	Banda 6 RS(cm^{-1})	Banda 7 RS(cm^{-1})	Banda 8 RS(cm^{-1})
Espectro Referencia	235.3	263.4	328.2	428.6	454.5	742.0	794.3	912.4
Espectro Recuperado	240.8	269.9	334.4	435.5	461.0	746.6	801.1	917.7
Diferencia entre bandas	5.5	6.5	6.2	6.9	6.5	4.6	6.8	5.3

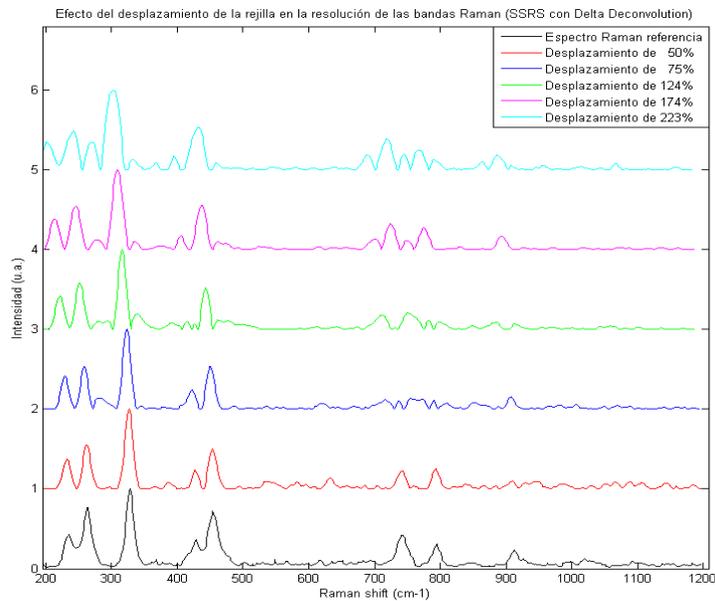
4.1.3.2 SSRS (*Shifted Subtracted Raman Spectroscopy*)

Se realizaron los mismos estudios para la técnica de SSRS con el fin de comparar ambas técnicas. Al igual que en SERDS, se aplicaron los dos algoritmos de reconstrucción de espectros, δ _Deconvolution y BoxCar Deconvolution.

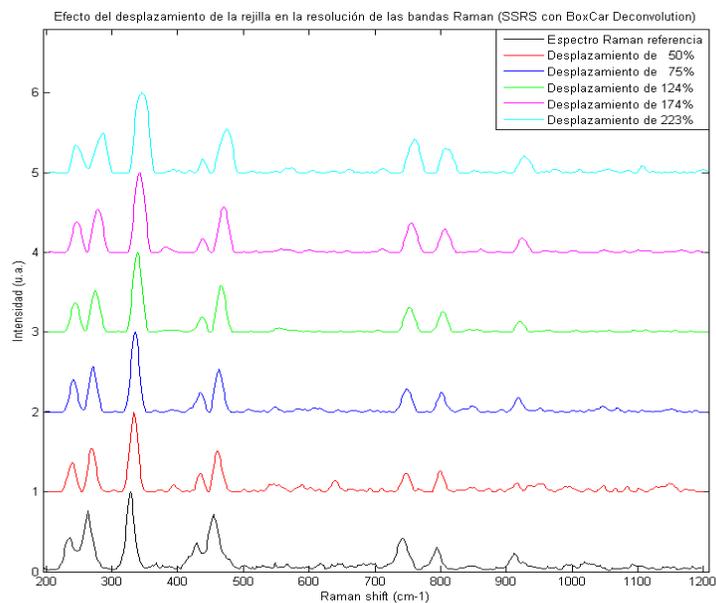
En la figura 21 se muestra el efecto del desplazamiento de la rejilla de difracción del espectrómetro en la reconstrucción del espectro Raman. Para este estudio se utilizó la misma muestra OPT5-47.

Los porcentajes de desplazamiento de la rejilla están calculados con respecto al FWHM de la banda Raman de mayor intensidad del espectro de referencia.

Como se puede observar, al recuperar el espectro utilizando el algoritmo δ _Deconvolution, se generan bandas artificiales causadas por el proceso de deconvolución que no corresponden al espectro de referencia, al igual que ocurre al aplicar este algoritmo a la técnica de SERDS.



a)



b)

Figura 21. Efecto en el desplazamiento de la rejilla en la reconstrucción del espectro Raman por el método de SSRS

a) Utilizando el algoritmo δ _Deconvolution y b) Utilizando el algoritmo BoxCar Deconvolution.

Por otra parte, utilizando el algoritmo BoxCar Deconvolution, se obtiene un espectro Raman con todas las bandas que se presentan en el espectro de referencia, sin bandas artificiales generadas por el proceso de deconvolución, para desplazamientos de la rejilla mayores al 50 %. Al igual que ocurre en SERDS al incrementarse el desplazamiento en la rejilla se va perdiendo resolución en los espectros recuperados.

El efecto causado por el desplazamiento de la rejilla sobre el FWHM de la banda Raman recuperada de mayor intensidad se muestra en la figura 22, y en la tabla 5 se cuantifica este comportamiento expresado como porcentaje.

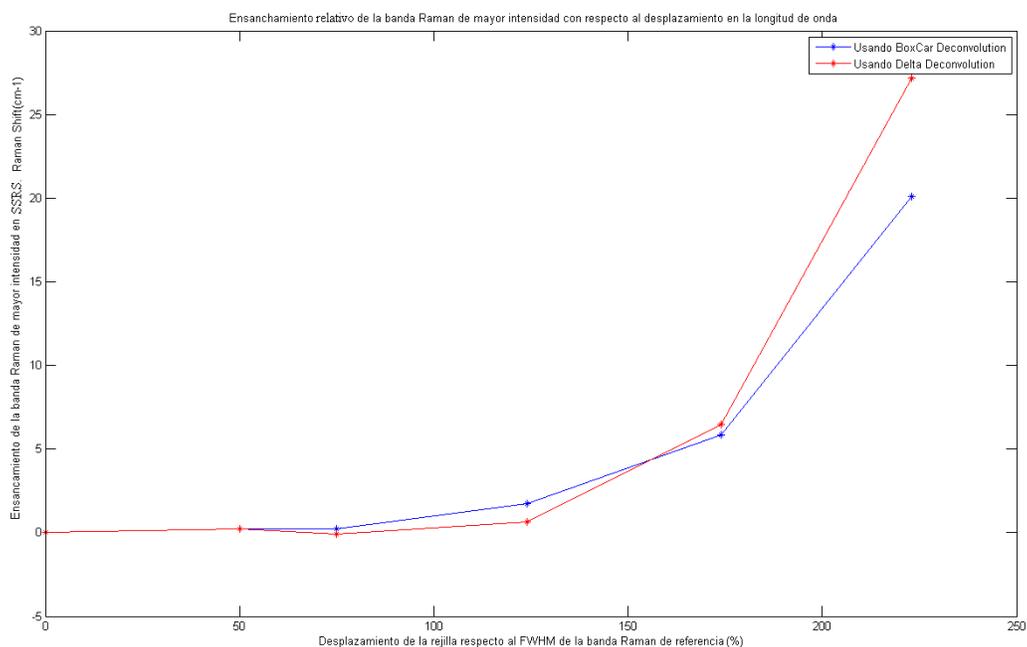


Figura 22. Efecto de ensanchamiento de la banda Raman de mayor intensidad en función del porcentaje de desplazamiento de la rejilla de difracción.

Tabla 5. Efecto del ensanchamiento, en porcentaje, de la banda Raman de mayor intensidad con respecto al desplazamiento de la rejilla de difracción.

SSRS	Despl. 50 %	Despl. 75 %	Despl. 124 %	Despl. 174 %	Despl. 223 %
Delta Deconvolution	1.48 %	-0.73 % *	4.48 %	45.36 %	191.15 %
BoxCar Deconvolution	1.69 %	1.74 %	12.39 %	41.23 %	141.67 %

* El signo negativo se refiere a un porcentaje de estrechamiento, contrario a un ensanchamiento.

El valor óptimo de desplazamiento es de 75 %, debido a que fue el espectro que mejor se recuperó con todas las bandas Raman y un ensanchamiento de banda Raman menor de 2 %, lo que supone una resolución aceptable al igual que sucedió con la técnica de SERDS.

El efecto del desplazamiento de la rejilla también afectó el desplazamiento de las bandas Raman, por lo que para cuantificar este comportamiento se midieron estos desplazamientos, que se muestran en la tabla 6.

Comparando con la tabla 2, se observa que para un desplazamiento del 75 %, el desplazamiento de la banda se mantuvo del orden de 7 cm^{-1} tanto en la técnica de SERDS como en la de SSRS, cuando se utiliza el algoritmo de BoxCar Deconvolution. También es importante notar que cuando se reconstruye el espectro Raman mediante SSRS, utilizando el algoritmo de δ _Deconvolution, el desplazamiento de la banda Raman fue hacia valores menores de corrimiento Raman del espectro de referencia.

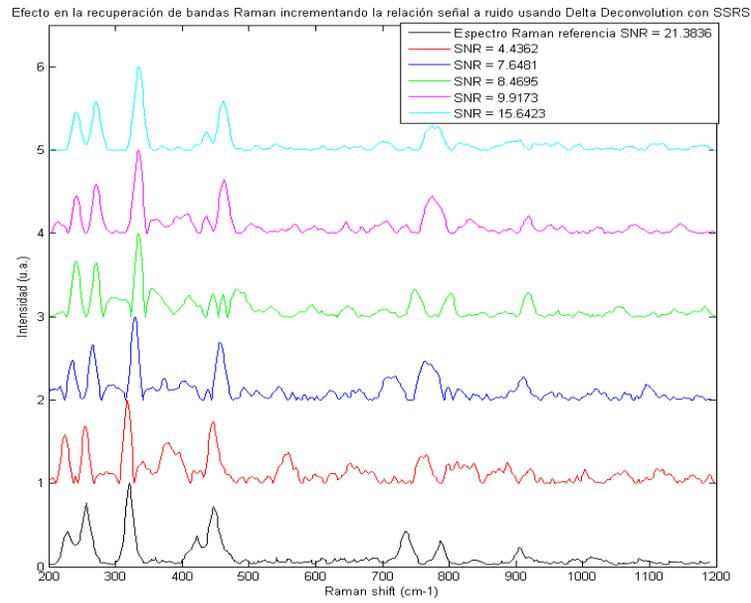
Tabla 6. Efecto del desplazamiento de la banda Raman de mayor intensidad con respecto al desplazamiento de la rejilla de difracción.

	Despl. 50 %	Despl. 75 %	Despl. 124 %	Despl. 174 %	Despl. 223 %
SERDS y Delta D.	-1.49(cm^{-1}) RS *	-5.06(cm^{-1}) RS *	-12.02(cm^{-1}) RS *	-19.12(cm^{-1}) RS *	-25.08(cm^{-1}) RS *
SERDS y BoxCar D.	5.48(cm^{-1}) RS	6.92(cm^{-1}) RS	10.59(cm^{-1}) RS	13.78(cm^{-1}) RS	17.88(cm^{-1}) RS

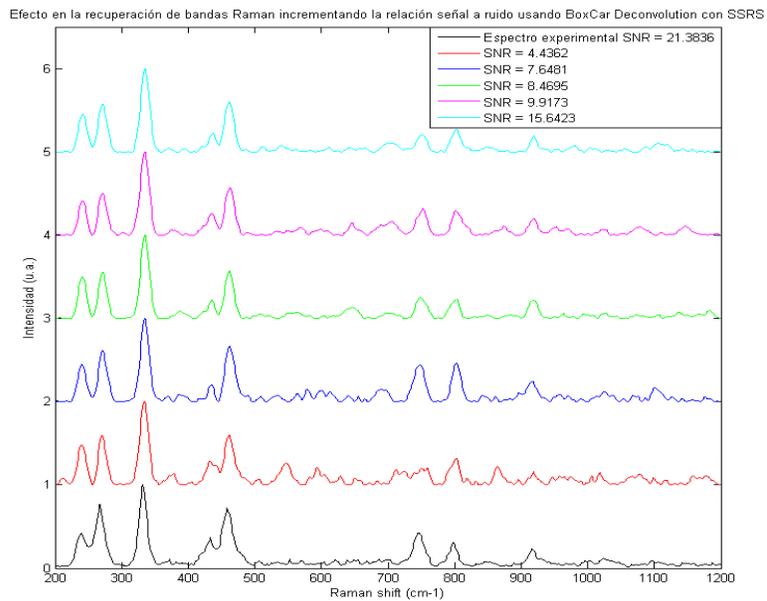
* El signo menos indica un desplazamiento del corrimiento de la banda Raman hacia la izquierda con respecto al valor de referencia.

Por último se fijó el desplazamiento de la rejilla en 75 % y se realizó un estudio de cómo afectaba la relación Señal a Ruido (SNR) en la reconstrucción del espectro Raman.

La relación SNR que se midió fue la que presentan los espectros experimentales antes de hacerle el procesado de señal. Para este estudio se toma el promedio de las dos relaciones SNR de los espectros Raman experimentales. En la figura 23 se muestra cómo mejora la reconstrucción del espectro a medida que la relación Señal a Ruido aumenta.



a)



b)

Figura 24. Efecto de la Relación Señal a Ruido en la reconstrucción del espectro Raman **a)** utilizando δ _Deconvolution, **b)** utilizando BoxCar Deconvolution.

Se observa que con una relación Señal a Ruido entre 8 y 15 se puede obtener una buena recuperación del espectro, reconstruyéndose todas las bandas Raman, aunque se

pueden presentar algunas bandas artificiales producidas por el proceso de deconvolución utilizado en el algoritmo BoxCar Deconvolution. Sin embargo, utilizando el algoritmo δ _Deconvolution no se pueden recuperar todas las bandas que presenta el espectro referencia con el adicional efecto de las bandas artificiales.

Finalmente se muestra en las tablas 7 y 8 cómo se desplazaron las bandas Raman al recobrar el espectro utilizando los dos algoritmos de reconstrucción.

Tabla 7. Efecto del desplazamiento de las bandas Raman con un desplazamiento del 75 % de la rejilla de difracción con respecto a la banda Raman de mayor intensidad y con una SNR de 8.4695 utilizando δ _Deconvolution.

	Banda 1 RS(cm ⁻¹)	Banda 2 RS(cm ⁻¹)	Banda 3 RS(cm ⁻¹)	Banda 4 RS(cm ⁻¹)	Banda 5 RS(cm ⁻¹)	Banda 6 RS(cm ⁻¹)	Banda 7 RS(cm ⁻¹)	Banda 8 RS(cm ⁻¹)
Espectro Referencia	235.3	263.4	328.2	428.6	454.5	742.0	794.3	912.4
Espectro Recuperado	225.2	255.7	319.3	419.9	446.0	733.2	789.0	903.6
Diferencia entre bandas	-10.1	-7.7	-8.9	-8.7	-8.5	-8.8	-5.3	-8.8

Tabla 8. Efecto del desplazamiento de las bandas Raman con un desplazamiento del 75 % de la rejilla de difracción con respecto a la banda Raman de mayor intensidad y con una SNR de 8.4695 utilizando BoxCar Deconvolution.

	Banda 1 RS(cm ⁻¹)	Banda 2 RS(cm ⁻¹)	Banda 3 RS(cm ⁻¹)	Banda 4 RS(cm ⁻¹)	Banda 5 RS(cm ⁻¹)	Banda 6 RS(cm ⁻¹)	Banda 7 RS(cm ⁻¹)	Banda 8 RS(cm ⁻¹)
Espectro Referencia	235.3	263.4	328.2	428.6	454.5	742.0	794.3	912.4
Espectro Recuperado	240.9	271.3	335.0	435.2	461.8	748.4	804.2	918.5
Diferencia entre bandas	5.6	7.9	6.8	6.6	7.3	6.4	9.9	6.1

Al utilizar la técnica de SSRS, se observa que el desplazamiento de las bandas Raman promedio es de 8.4 cm^{-1} hacia valores menores de corrimiento Raman cuando se utiliza el algoritmo δ _Deconvolution y de 7 cm^{-1} hacia valores mayores de corrimiento Raman cuando se utiliza el algoritmo de BoxCar Deconvolution.

En las figuras 25 y 26 se presentan los espectros de dos muestras que fueron reconstruidas utilizando ambos métodos de supresión de fluorescencia y ambos algoritmos.

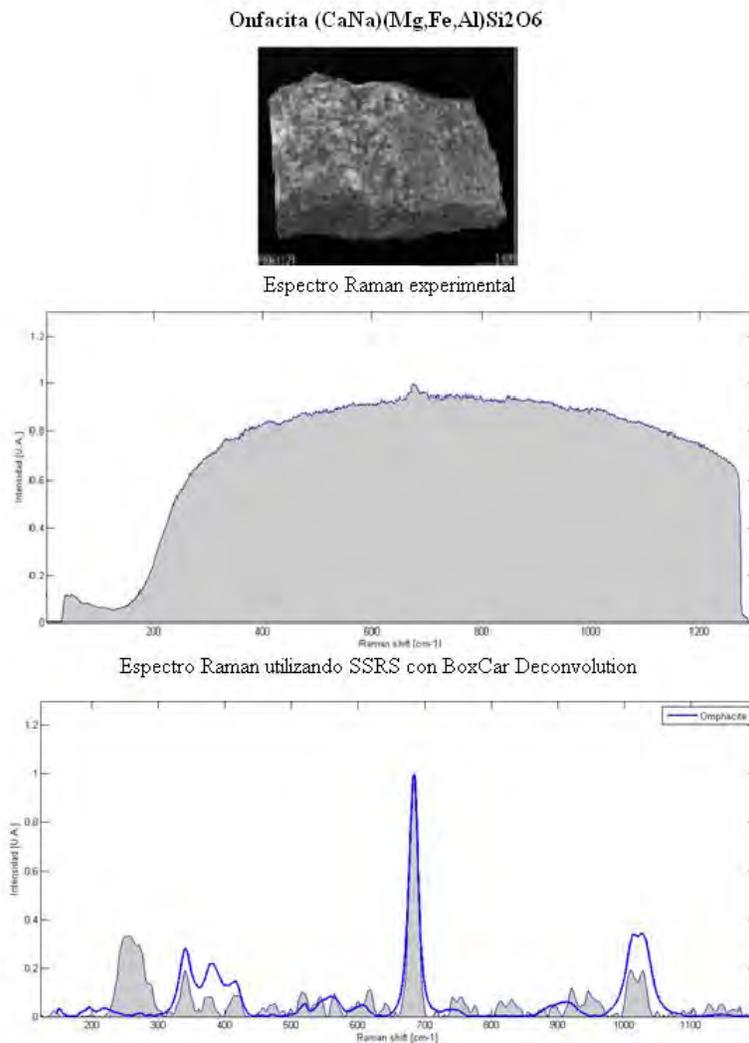


Figura 25. Espectro Raman de la muestra Rov-M2; arriba se observa el espectro experimental y abajo el espectro recuperado aplicando la técnica SSRS utilizando el algoritmo BoxCar Decovolution.

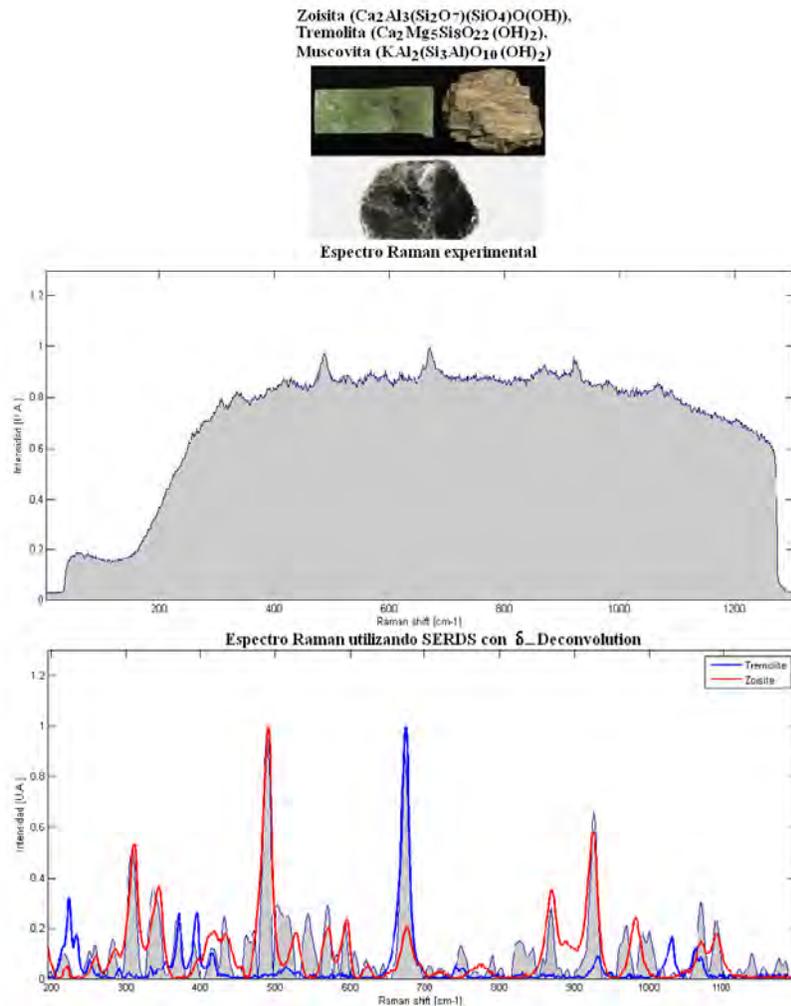


Figura 26. Espectro recuperado de la muestra Chiapas-2 aplicando la técnica SERDS utilizando el algoritmo δ _Deconvolution. (Composición: zoisita 50%, tremolita 48%, muscovita 2%).

Cómo se pudo observar cuando se utiliza la técnica de SERDS se puede recuperar satisfactoriamente los espectros utilizando ambos algoritmos de reconstrucción, mientras que si se utiliza la técnica de SSRS se debe utilizar el algoritmo *BoxCar Deconvolution* para una recuperación correcta de espectros los Raman característicos.

4.2 Efecto del pulido de muestras minerales sobre el espectro Raman

Estudios realizados en materiales utilizados por culturas mesoamericanas concluyen que la técnica de espectroscopia Raman es de difícil aplicación en el caso de piezas arqueológicas con superficies pulidas, debido a que en estos casos no se obtuvo señal al ser analizadas por esta técnica [15].

Gendron y colaboradores concluyen también que uno de los factores que individualmente o en conjunto generan dificultades para la obtención de un buen espectro, en una pieza arqueológica, es el pulido [14]. Por tal razón, se realizó un estudio de cómo afecta el pulido en muestras geológicas de jadeíta, amazonita y calcedonia. Estos minerales se muestran en la figura 27.

Para este estudio se trabajó cada muestra utilizando abrasivos con grano de diferentes dimensiones, lo que produjo distintos niveles de pulido en cada muestra.

Se utilizó un abrasivo de carburo de silicio (SiC) de diferentes tamaños de grano de norma de graduación FEPA "P" de: 240 (que corresponde a una tamaño de grano de aproximadamente 52 μm), de 400 (35 μm), de 600 (28 μm) y de 1000 (19 μm). Como siguiente paso para un pulido más fino se utilizó alúmina de 3 μm y por último óxido de cerio a 2.4 μm .

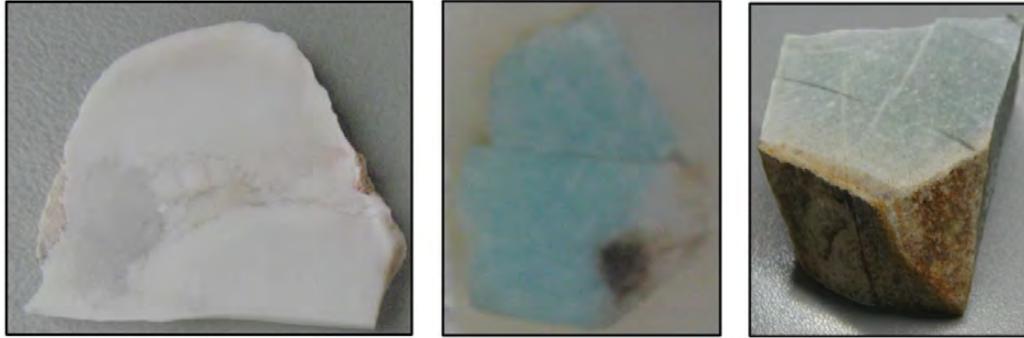
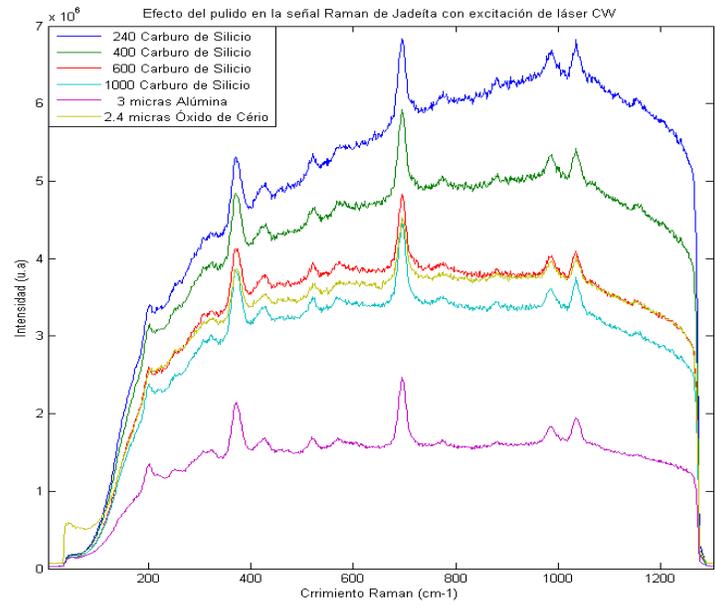


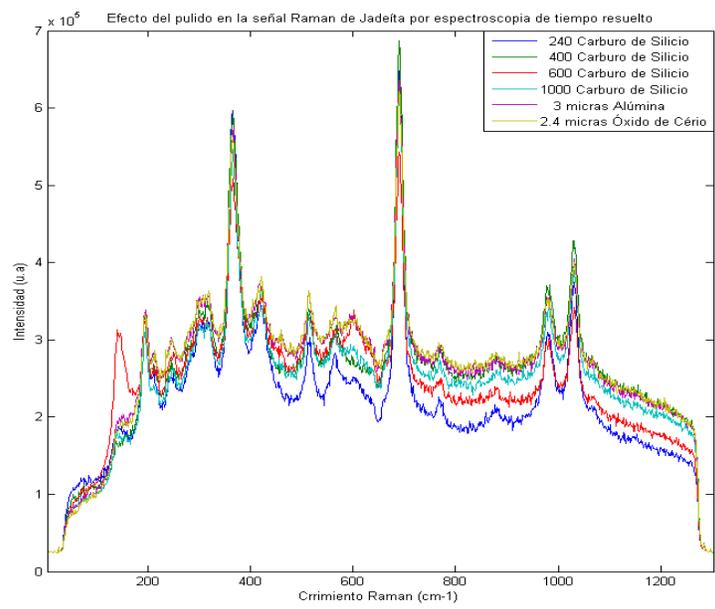
Figura 27. Minerales empelados para estudiar el efecto del pulido sobre la señal Raman. De izquierda a derecha; calcedonia, amazonita (microclina azul-verde) y jadeíta + mica (muscovita).

Se obtuvieron muestras que fueron desde un pulido burdo (graduación 240 de carburo de silicio) hasta un pulido fino (óxido de cerio con un tamaño de grano de $2.4\mu\text{m}$). Las muestras se analizaron por espectroscopia Raman convencional (utilizando como fuente de excitación un láser CW) y por espectroscopia Raman de tiempo resuelto. Para cada medición se aseguró que la luz láser incidiera perpendicularmente sobre la muestra.

En las figuras 28, 29 se presentan los resultados obtenidos para los minerales jadeita, y calcedonia respectivamente, sin corrección de línea de fondo. Para el mineral calcedonia, con un pulido utilizando una graduación de 400 de carburo de silicio, se obtuvo sólo fluorescencia cuando se excitó con el láser CW, por lo que no aparece en la gráfica correspondiente.

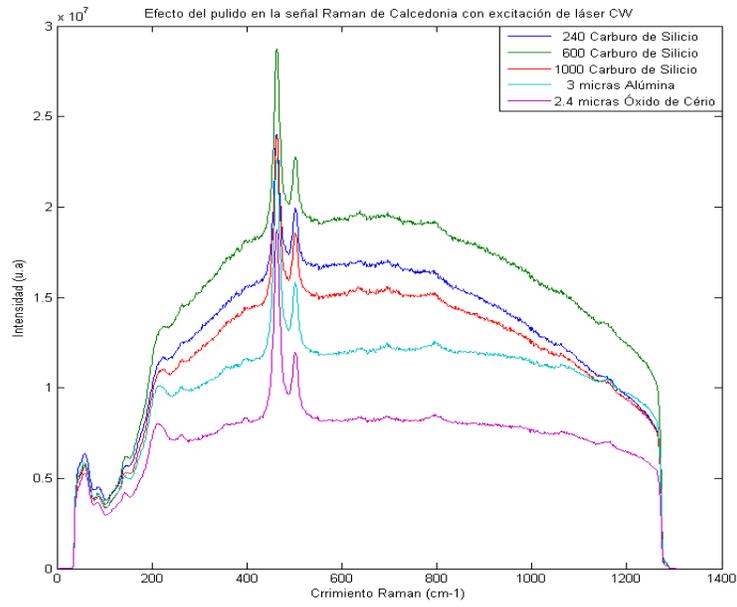


a)

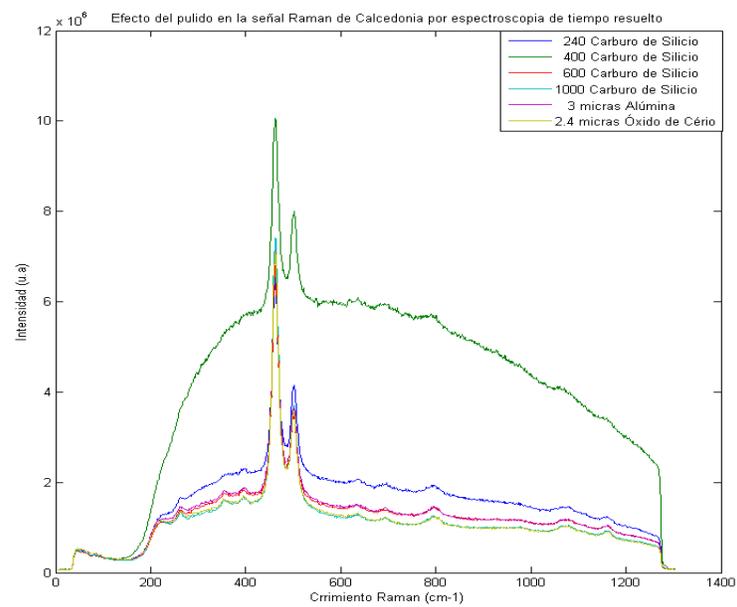


b)

Figura 28. Efecto del pulido sobre la señal Raman de jadeíta **a)** utilizando espectroscopia Raman convencional, **b)** utilizando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.



a)



b)

Figura 29. Efecto del pulido sobre la señal Raman de calcedonia **a)** utilizando espectroscopia Raman convencional, **b)** utilizando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

Al tomarse las mediciones de los espectros Raman para diferentes niveles de pulido utilizando espectroscopia Raman convencional, la tendencia en la línea de fondo, que es provocada por la intensidad de fluorescencia presente en la muestra, disminuye a medida que el nivel de pulido aumenta, como puede observarse en las figuras 28 a) y 29 a). Es decir, la fluorescencia aumenta a medida que la muestra presenta una rugosidad mayor. Esto puede entenderse si el mineral, por su composición química, presenta fluorescencia y la muestra posee un alto grado de rugosidad. Cuando llega la luz proveniente de la fuente de excitación, esta se esparcirá, debido a la rugosidad de la superficie y provocará que un área más grande de la muestra sea excitada, lo que generará una señal de fluorescencia mayor, enmascarando la señal Raman sin posibilidad de observarla. Por el contrario, si la muestra no presenta fluorescencia, la rugosidad de la misma ayudaría a aumentar la señal Raman debido al mismo fenómeno de esparcimiento.

En las figuras 28 b) y 29 b) se puede observar que los espectros tomados con espectroscopia Raman de tiempo resuelto son similares para todos los niveles de pulido, ya que por esta técnica como se vio anteriormente, se puede suprimir gran parte de la señal de fluorescencia, provocando que todas las señales Raman obtenidas para diferente pulido sean similares en línea de fondo. Es importante aclarar que debido a la no homogeneidad de las muestras, hubo mediciones que se salieron del comportamiento general de los espectros analizados, como fue el caso de la muestra de calcedonia con un nivel de pulido de abrasivo de 400 de carburo de silicio, que presentó una intensidad de fluorescencia mucho mayor que todas las muestras analizadas del mismo material. Esto pudo deberse a la presencia de hematita, elemento que genera fluorescencia en la muestra. El nivel de fluorescencia fue tan intenso que sólo utilizando espectroscopia

Raman de tiempo resuelto se pudo observar señal, pero aún así, con una línea de fondo que resultó ser la más intensa para este mineral.

Se observa también que la relación Señal a Ruido de los espectros Raman para diferentes niveles de pulido se mantiene, lo que cambia es la línea de fondo que es producida por la fluorescencia. Esto se puede observar en la figura 30 donde se grafican los espectros experimentales de jadeíta con su línea de fondo corregida.

Como se puede observar, tanto el mineral calcedonia como jadeíta presentan una tendencia a disminuir el nivel de fluorescencia a medida que el nivel de pulido aumenta.

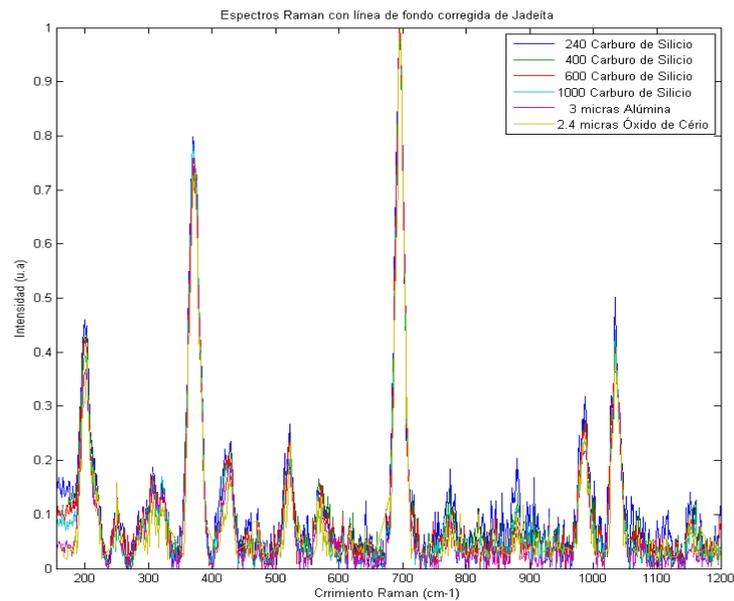


Figura 30. Espectros Raman con línea de fondo corregida de jadeíta. Se aprecia que todos los espectros presentan una relación Señal a Ruido del mismo orden.

En la figura 32 se presenta el comportamiento de la intensidad de fluorescencia, medida con respecto a cada nivel de pulido para las muestras de jadeita y calcedonia en donde puede observarse la tendencia decreciente de la fluorescencia a medida que el nivel de pulido aumenta.

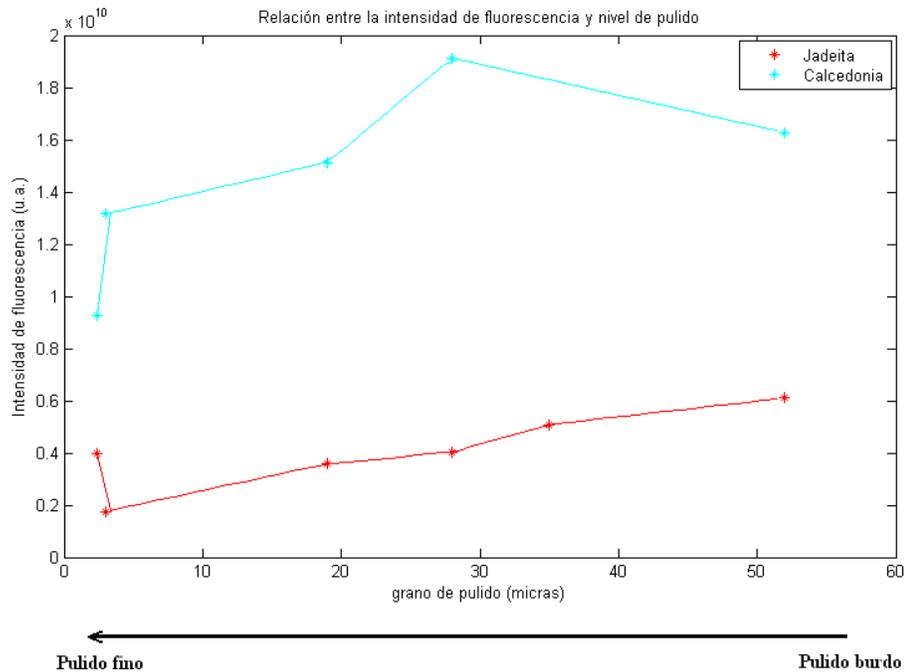
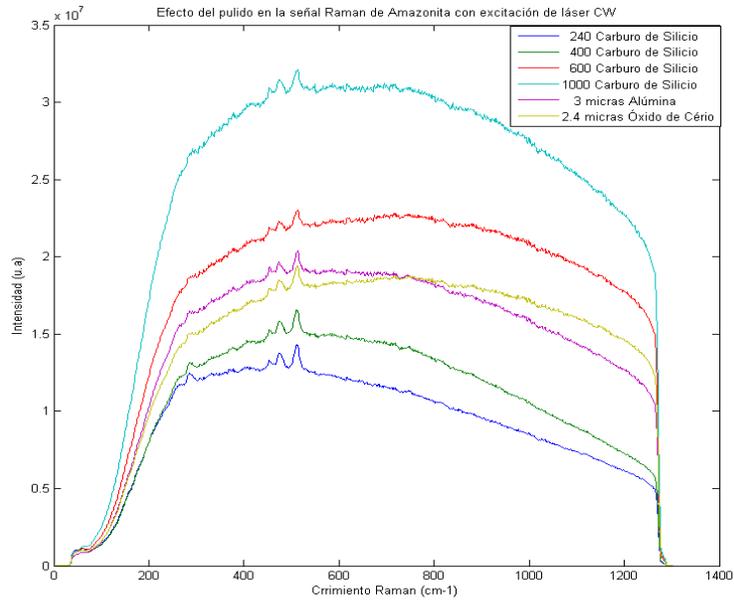
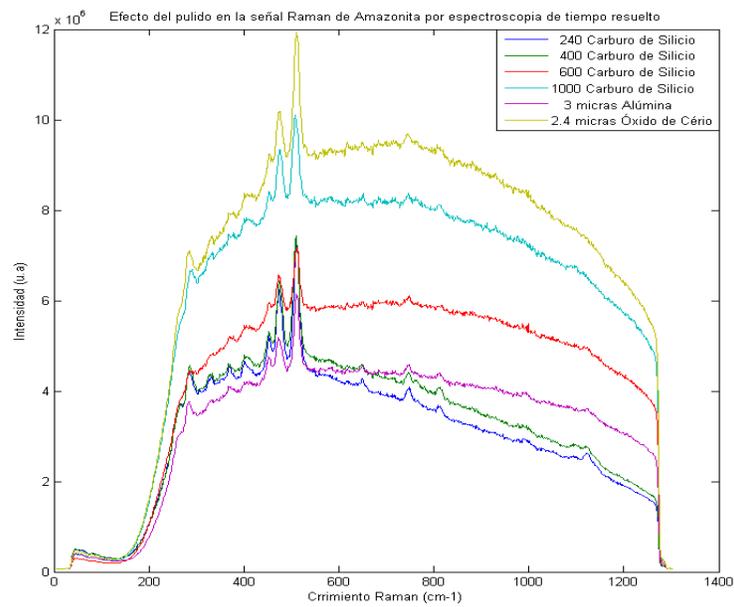


Figura 32. Relación entre la intensidad de fluorescencia presente en la muestra en función del nivel de pulido.

En la figura 31 se presentan los espectros obtenidos para diferentes niveles de pulido de la muestra de mineral amazonita, la cual exhibe un comportamiento aparentemente diferente con respecto a los dos minerales analizados anteriormente.



a)



b)

Figura 31. Efecto del pulido sobre la señal Raman en amazonita **a)** utilizando espectroscopia Raman convencional, **b)** utilizando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

Para el caso del mineral amazonita se obtuvo un comportamiento que en principio es opuesto al observado en las muestras anteriores. Este comportamiento no es concluyente debido a que está alterado por la no homogeneidad de la muestra, ya que se utilizaron diferentes muestras de la misma roca para los distintos niveles de pulido. Es importante hacer notar que el plomo (Pb), el que le da la tonalidad verde a la amazonita, es un elemento químico que produce una intensa fluorescencia al ser excitado con luz visible. Debido a que el plomo no es constante, en concentración en las diferentes muestras pulidas, se está en presencia de un parámetro variable extra en el estudio del nivel de pulido, lo que no nos permite concluir ningún comportamiento para este mineral.

Capítulo V

5. Espectroscopia Raman aplicada a la Arqueología.

En este capítulo se muestran los espectros Raman más representativos de objetos arqueológicos, en conjunto con todo el trabajo experimental realizado y resultados obtenidos en el laboratorio, al utilizar el método de espectroscopia Raman tanto en su forma convencional (láser CW) como en tiempo resuelto (láser pulsado), así como los resultados de aplicar las técnicas descritas en el capítulo anterior para supresión de fluorescencia. Las muestras (polvo o fragmentos de roca) de los elementos culturales analizados corresponden a diferentes sitios mesoamericanos, que son referentes en esta magna área cultural.

Cronológicamente, las piezas más antiguas provienen del sitio El Opeño, localizado en el municipio de Jacona, Michoacán y que representa uno de los hallazgos más antiguos reconocido hasta ahora en el occidente de la Mesoamérica. Las piezas fueron colectadas de tumbas con acceso de escalera que datan de 1500 a 1000 a.C. [29], las cuales evidencian reutilización por el reacomodo de esqueletos [30] y como lo documentan los análisis por sensibilidad magnética en cerámicas del sitio [31]. La mayoría de las piezas exploradas por espectroscopia Raman, corresponden a objetos lapídeos como cuentas esféricas verdes, pendientes, figurillas zoomorfas y otros objetos en su mayoría de dimensiones menores a los 2 cm de diámetro. Estos fueron recuperados durante la exploración del año 1991 realizada por Oliveros-Morales (*op. cit.* [29, 30]) y analizados previamente por técnicas como petrografía y difracción de rayos-X [5].

Otro lote de muestras corresponde a diferentes sitios localizados dentro de la región cultural Maya, que de acuerdo con Nalda (2003) [32], fue desarrollada desde el pre-

Clásico (1000-350 a.C.; 350 a.C.-250 d.C.), durante su esplendor en el Clásico (250 a.C.-1000 d.C.) y decadencia durante el post-Clásico (1000-1441). Estos elementos son plaquetas de mosaicos de máscaras rituales, provenientes de los sitios Calakmul, Rovirosa, Oxkintoc y Dzibanché, de las cuales ha sido reportada su mineralogía [33,34]. Otro lote considerable de materiales y parcialmente contemporáneo en uso y circulación en Mesoamérica, corresponde al sitio de Teotihuacán (200 a.C.-750 d.C.; [35]). Las piezas en este grupo son elementos aislados recuperados en su mayoría durante exploraciones recientes. Algunos de ellos representan a casos excepcionales que ofrecen información clave para el estudio de los procesos lapidarios en Mesoamérica, como es el tema del material abrasivo [36].

El último grupo de materiales integrado (dos piezas) en esta investigación corresponde al sitio de Tingambato y Huandacareo, ambos en el estado de Michoacán. El primero corresponde al periodo Clásico medio-tardío (500-850 d.C.) que fue explorado en 1979 y reportado su hallazgo por Piña-Chan y Oi (1982) [37]. Particularmente los elementos lapídeos explorados en este trabajo corresponden a teselas o plaquetas (trapezoides planos) con perforaciones bicónicas encontradas y de dimensiones menores a los 2 cm. Estos y otros elementos culturales similares han sido integrados en una base de datos regional en torno al estudio de la importancia del mineral amazonita, abundante en ese sitio [34]. Algunos de los espectros de objetos de este lote se han obtenido conjuntamente con la Quím. Alba Barrios, quien desarrolla un proyecto de tesis para profundizar en la caracterización mineral y química de piezas de amazonita de Tingambato. El segundo corresponde al sitio de Huandacareo que representa al periodo Clásico tardío [38] y probablemente hasta la conquista española (1522).

Los espectros Raman están ordenados por sitio arqueológico y en cada uno de ellos se detalla con qué técnica fue medido y si se utilizaron técnicas de supresión de fluorescencia.

La señal en línea de color (azul, rojo, etc.) corresponde al espectro Raman del mineral constituyente tomado de la base de datos RRUFF y la señal con fondo gris corresponde al espectro obtenido experimentalmente con línea de fondo corregida, suavizado y luego de aplicarle el algoritmo de reconstrucción y supresión de fluorescencia en caso de ser así.

Es importante mencionar que la presente obra ha sido notificada al Consejo de Arqueología del INAH, a través de un oficio con fecha del 19 de abril de 2010, por lo que se muestran los espectros Raman mejorados con imágenes de las piezas que representan. Estas fotografías fueron proporcionadas por el Dr. Jasinto Robles Camacho (co-asesor), de las cuales se admite que la mayoría forman parte de los informes técnicos realizados por él y su colaborador, Ing. Ricardo Sánchez-Hernández, así como de reproducciones publicadas en revistas como *Arqueología Mexicana*. Esta precisión se hace con el fin de aclarar la no intención de apropiación de materiales intelectuales de terceros y registro del trabajo ante el Consejo de Arqueología.

Los espectros de las muestras que presentaron un fenómeno de fluorescencia, que opacaban completamente la señal Raman, fueron recuperados utilizando las técnicas SERDS y SSRS por medio del algoritmo BoxCar Deconvolution. Como se puede observar en los resultados del capítulo anterior, la técnica de SERDS recupera con una alta fidelidad los espectros Raman utilizando ambos algoritmos de reconstrucción, sin embargo esta técnica no fue posible aplicarla a todos los espectros analizados debido a problemas causados por la inestabilidad del sistema láser de longitud de onda variable con el que se contaba. Fue por eso que se presentan muestras que fueron analizadas

utilizando la técnica de SSRS pero reconstruyendo los espectros por medio del algoritmo de BoxCar Deconvolution.

5.1 Sitio arqueológico: El Opeño

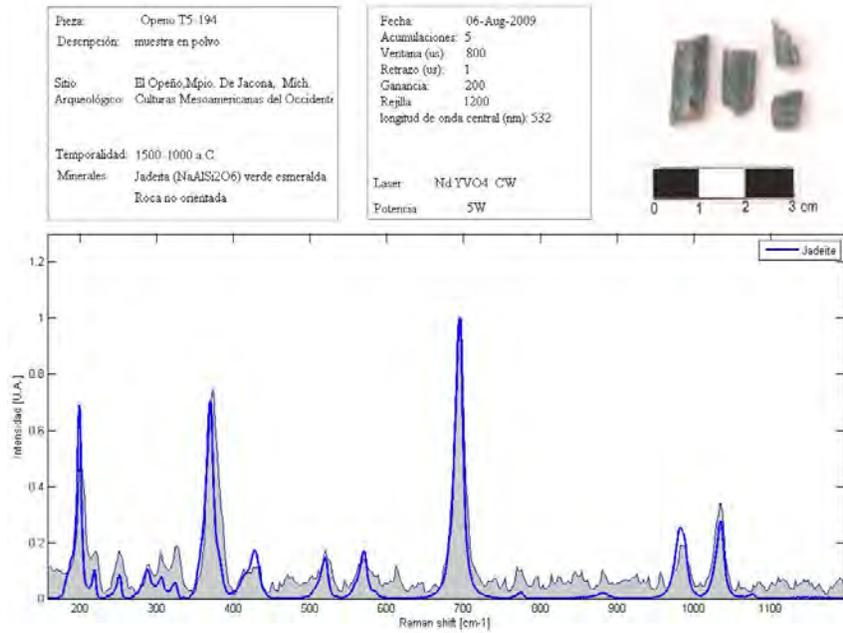


Figura 33. Espectro recuperado de la muestra OPENO T5_194 aplicando espectroscopia Raman convencional.

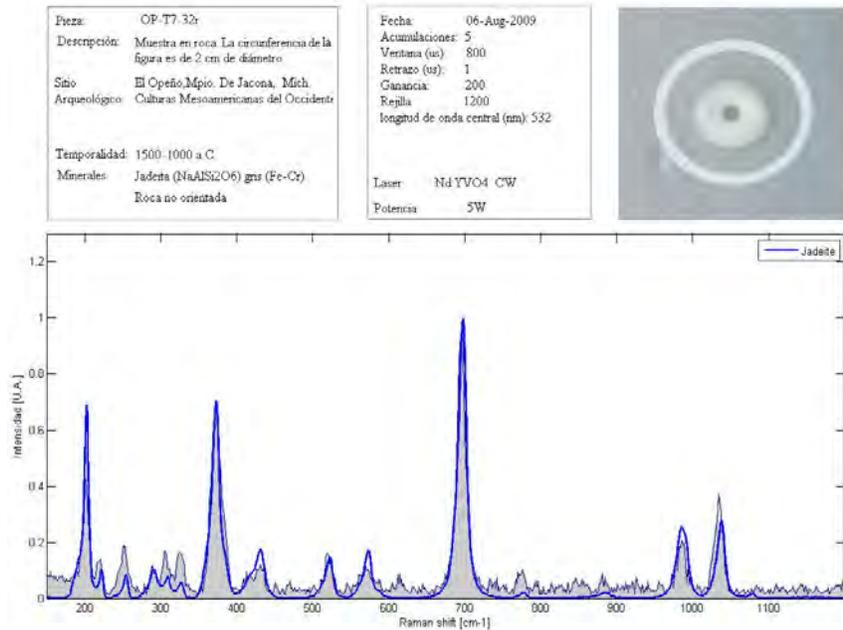


Figura 34. Espectro recuperado de la muestra OP-T7_32r aplicando espectroscopia Raman convencional.

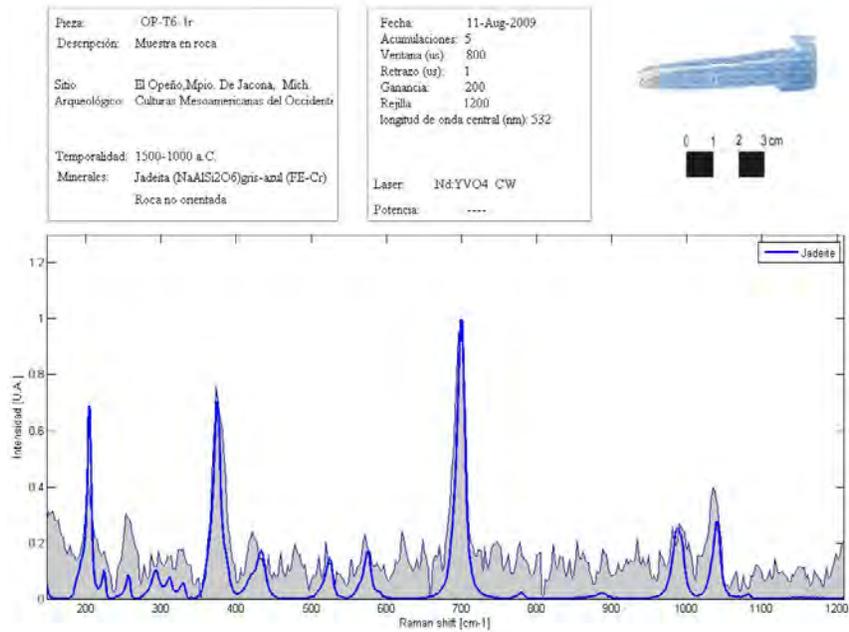


Figura 35. Espectro recuperado de la muestra OP T6_1 aplicando espectroscopia Raman convencional.

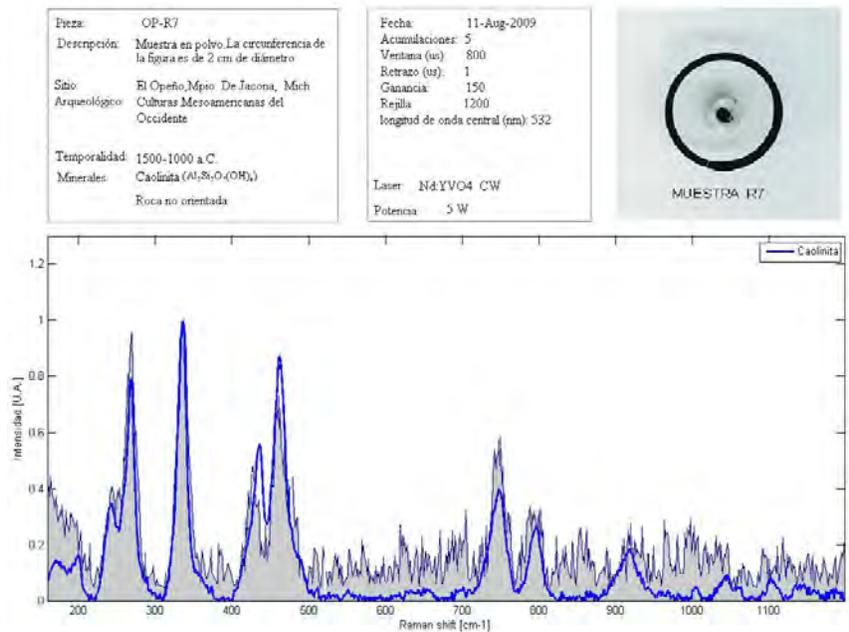


Figura 36. Espectro recuperado de la muestra OP_R7 aplicando espectroscopia Raman convencional.

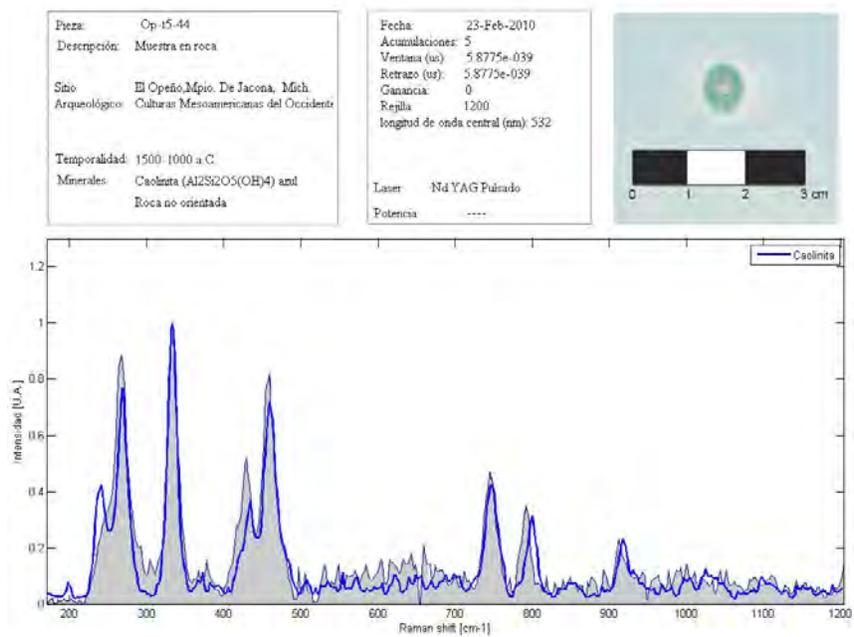


Figura 37. Espectro recuperado de la muestra OP_T5_44 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

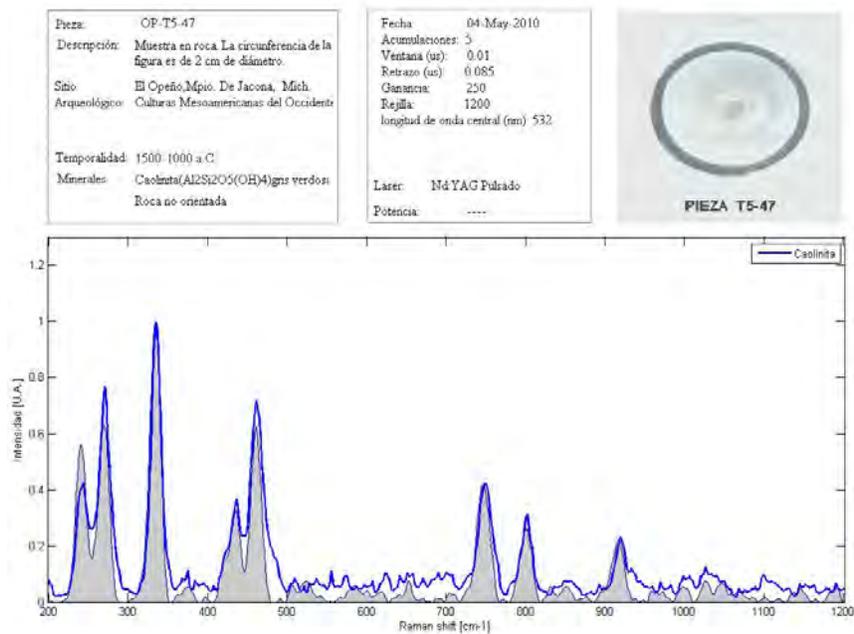


Figura 38. Espectro recuperado de la muestra OP_T5_47 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto, SERDS y el algoritmo de reconstrucción BoxCar Deconvolution.

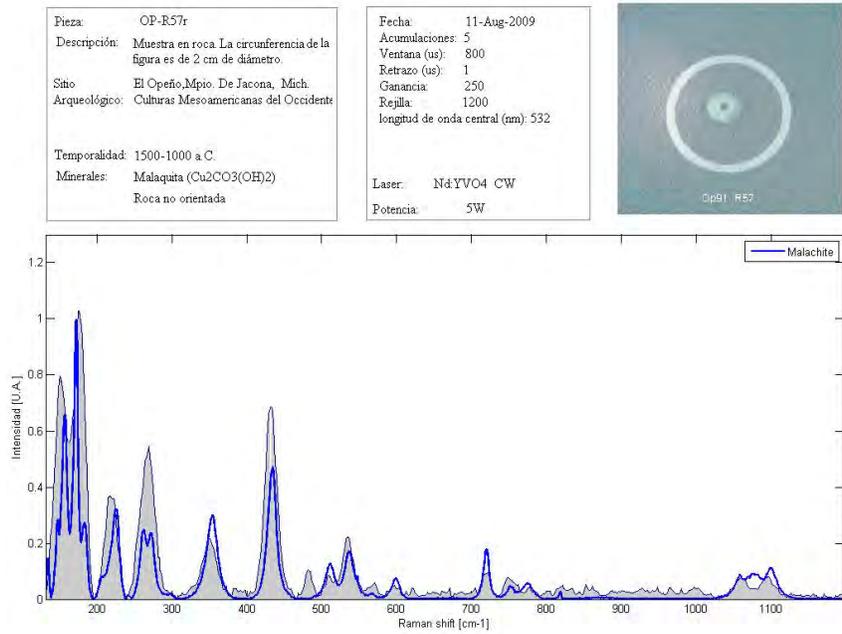


Figura 39. Espectro recuperado de la muestra Op_R57 aplicando espectroscopia Raman convencional.

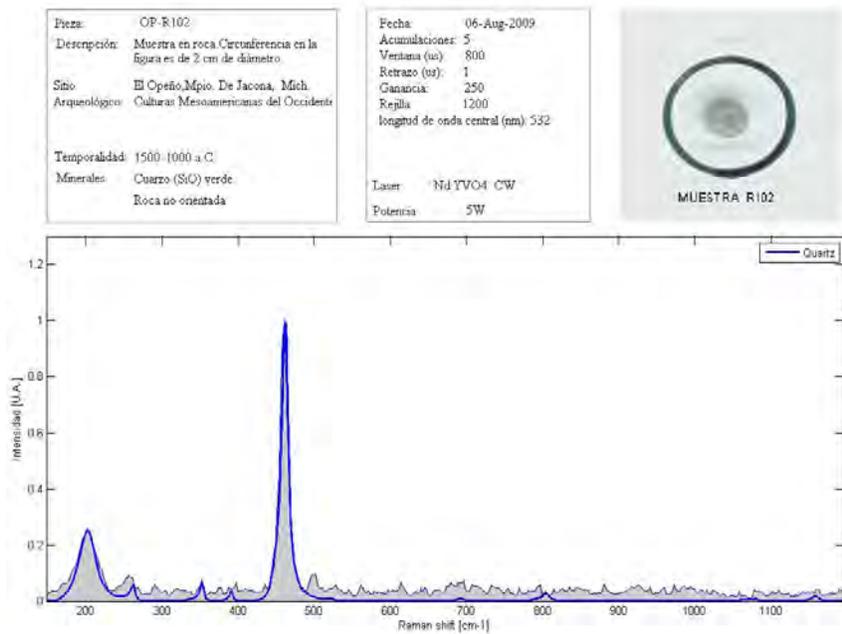


Figura 40. Espectro recuperado de la muestra Op_R102 aplicando espectroscopia Raman convencional.

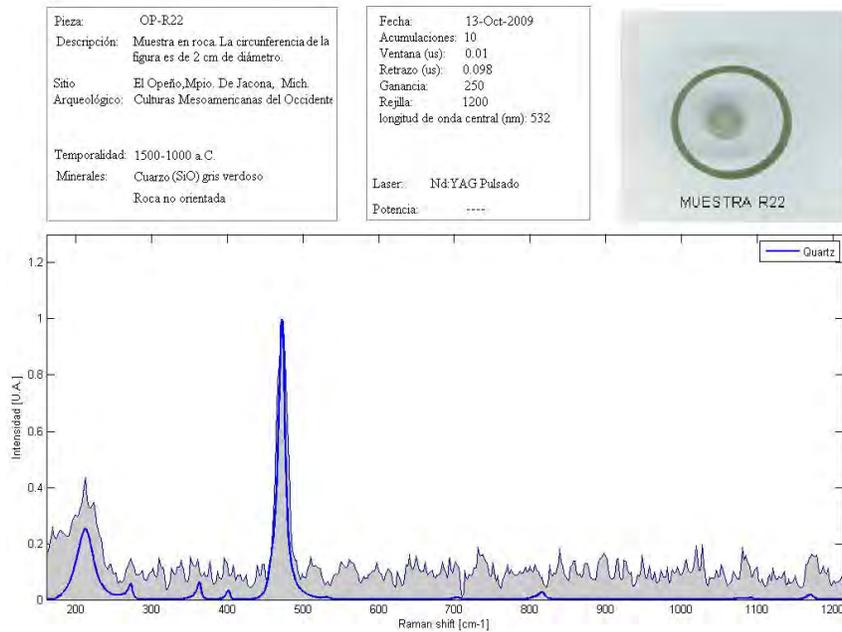


Figura 41. Espectro recuperado de la muestra OP_R22 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

5.2 Sitio arqueológico: Calakmul

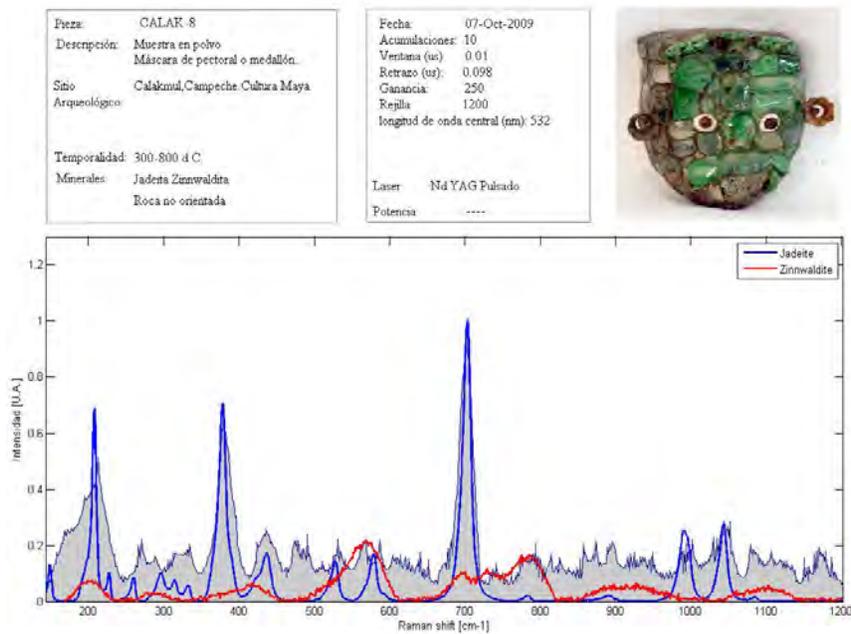


Figura 42. Espectro recuperado de la muestra CALAK_8 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

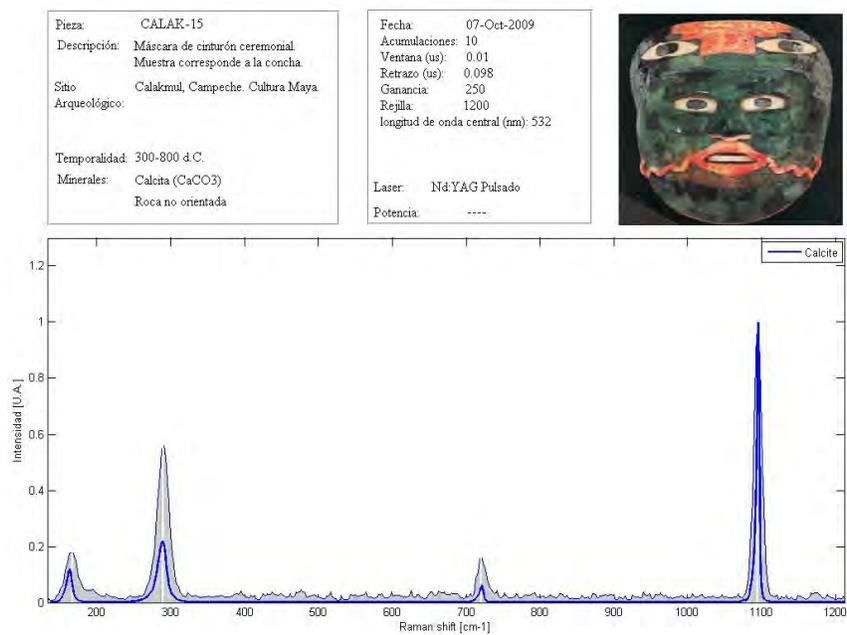


Figura 43. Espectro recuperado de la muestra CALAK_15 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

5.3 Sitio arqueológico: Dzibanché

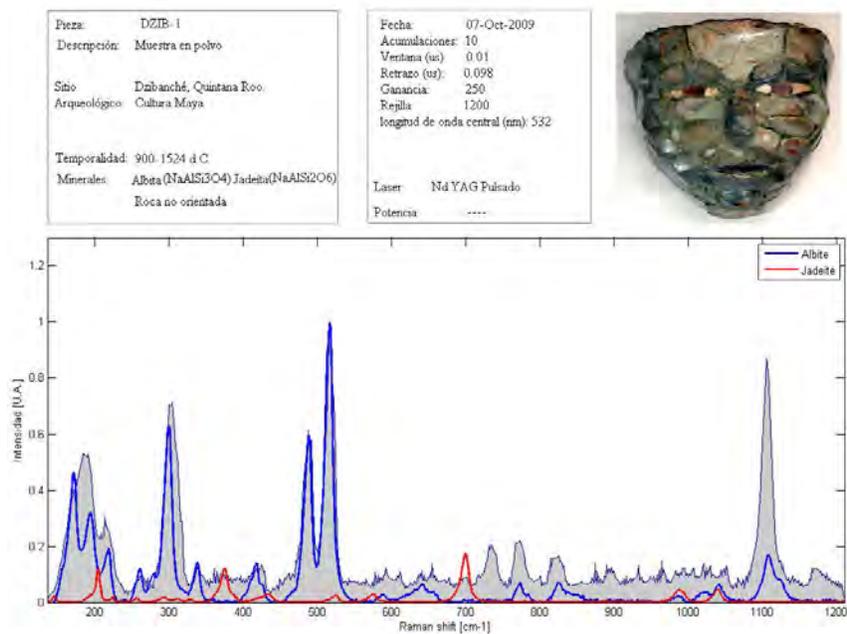


Figura 44. Espectro recuperado de la muestra DZIB_1 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

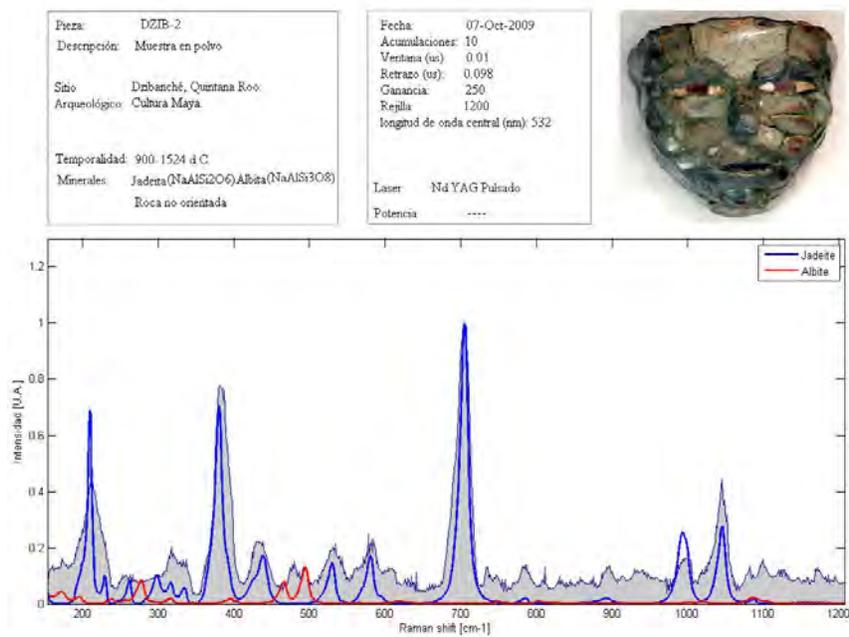


Figura 45. Espectro recuperado de la muestra DZIB_2 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

5.4 Sitio arqueológico: Oxkintoc

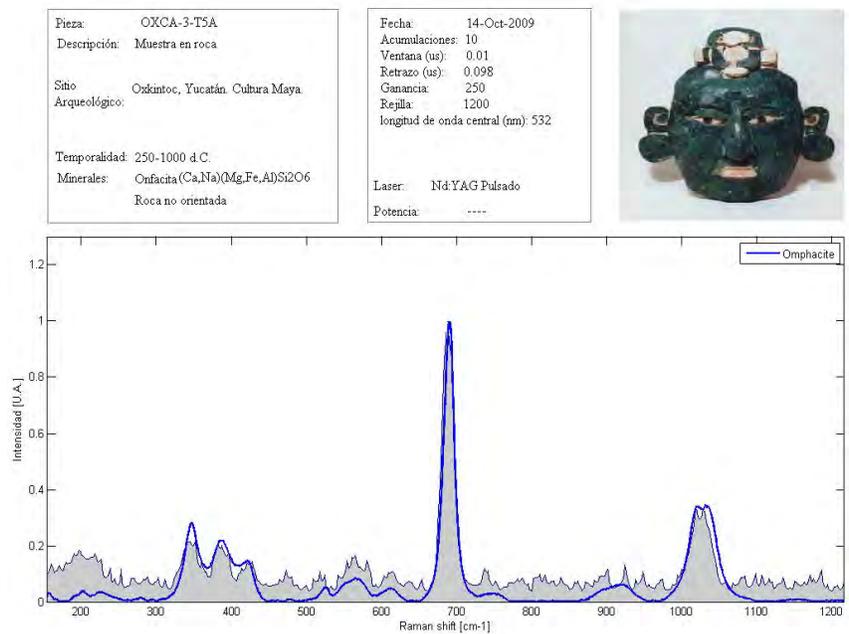


Figura 46. Espectro recuperado de la muestra OXCA_3_T5A aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

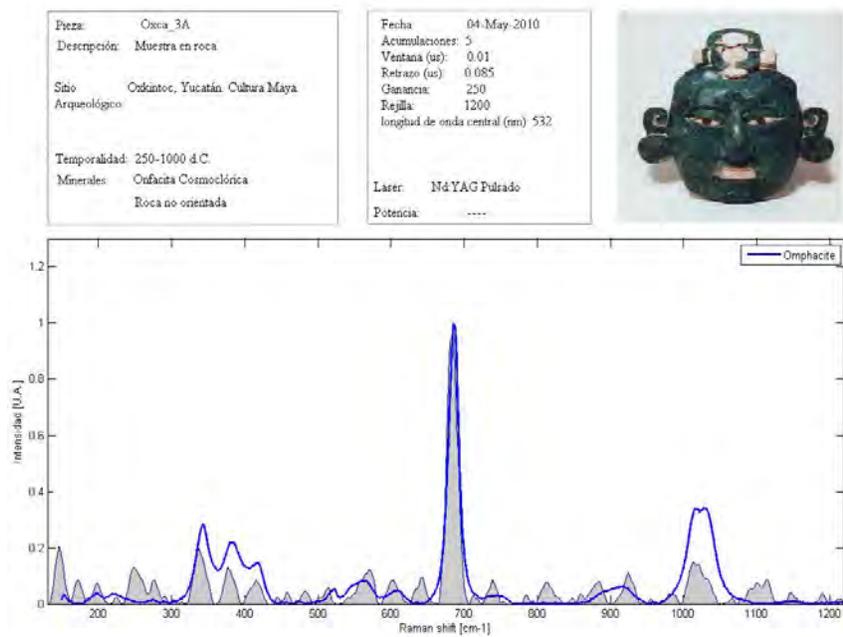


Figura 47. Espectro recuperado de la muestra OXCA_3A aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto, SSRS y el algoritmo de reconstrucción BoxCar Deconvolution. No se encontró bibliografía sobre espectro de referencia del mineral cosmocloro.

5.5 Sitio arqueológico: Rovirosa

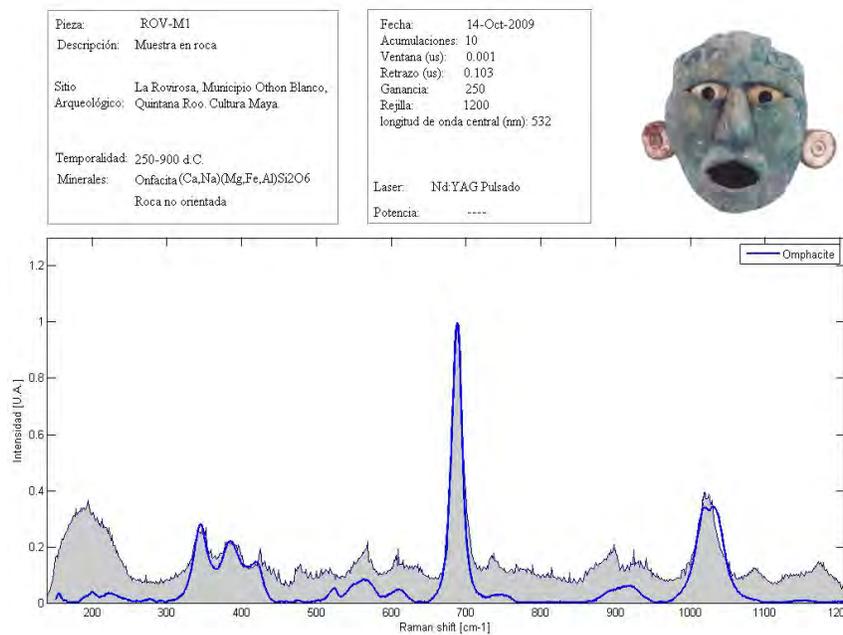


Figura 48. Espectro recuperado de la muestra ROV_M1 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

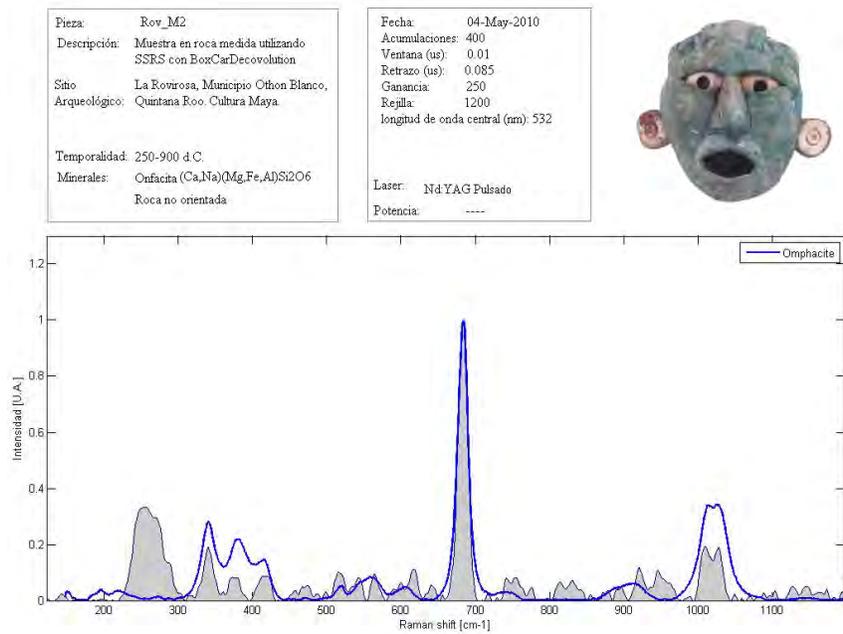


Figura 49. Espectro recuperado de la muestra ROV_M2 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto, SSRS y utilizando BoxCar Deconvolution.

5.6 Sitio arqueológico: Teotihuacan

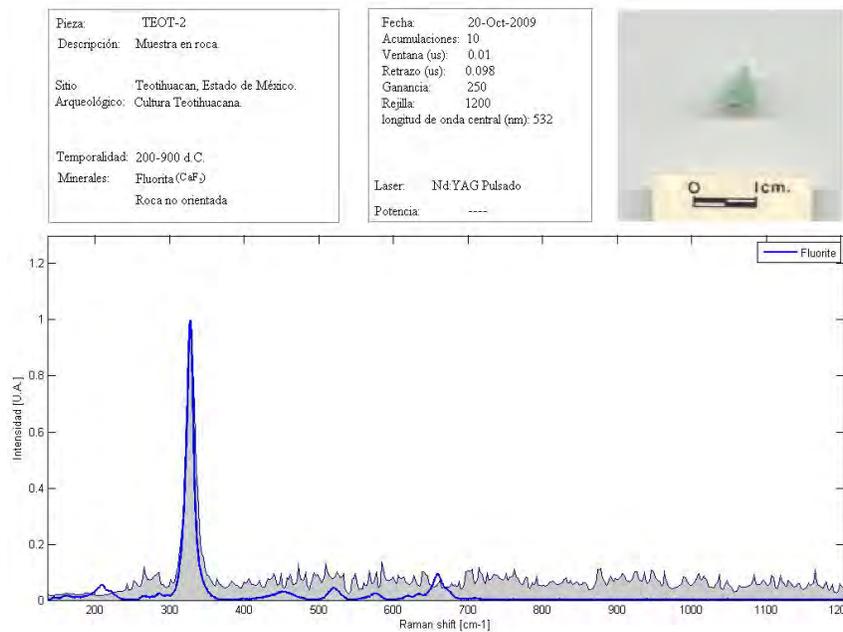


Figura 50. Espectro recuperado de la muestra TEOT_2(13) aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

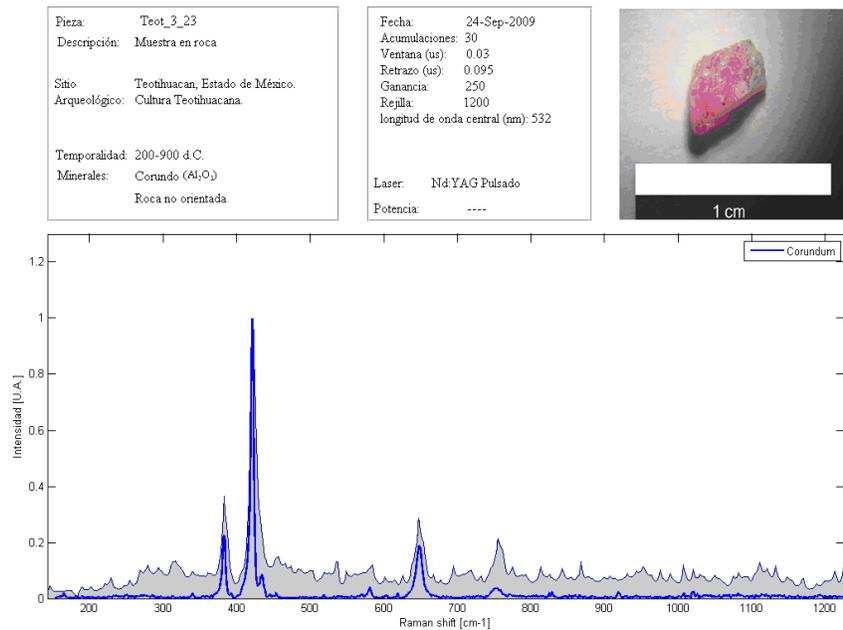


Figura 51. Espectro recuperado de la muestra TEOT_3(23) aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

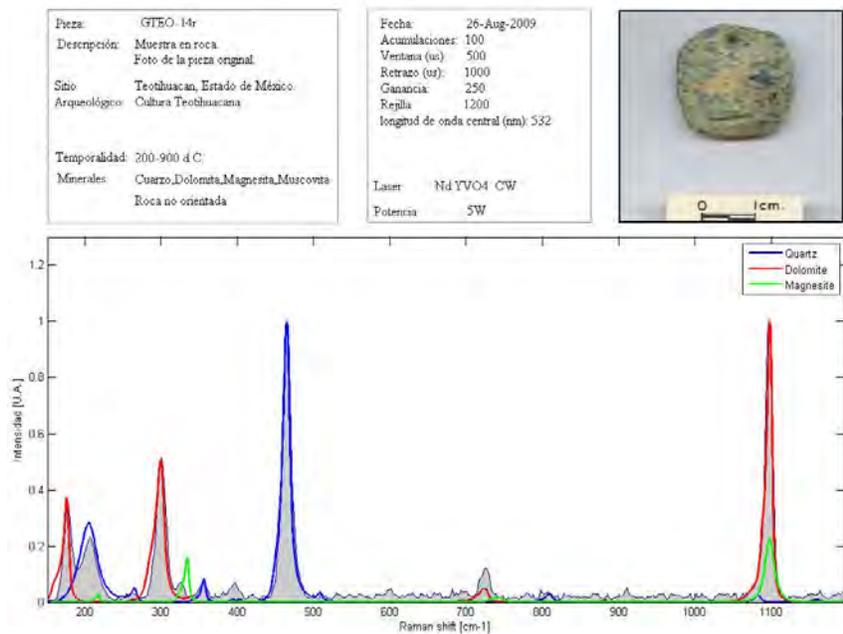


Figura 52. Espectro recuperado de la muestra GTEO_14 aplicando espectroscopia Raman convencional.

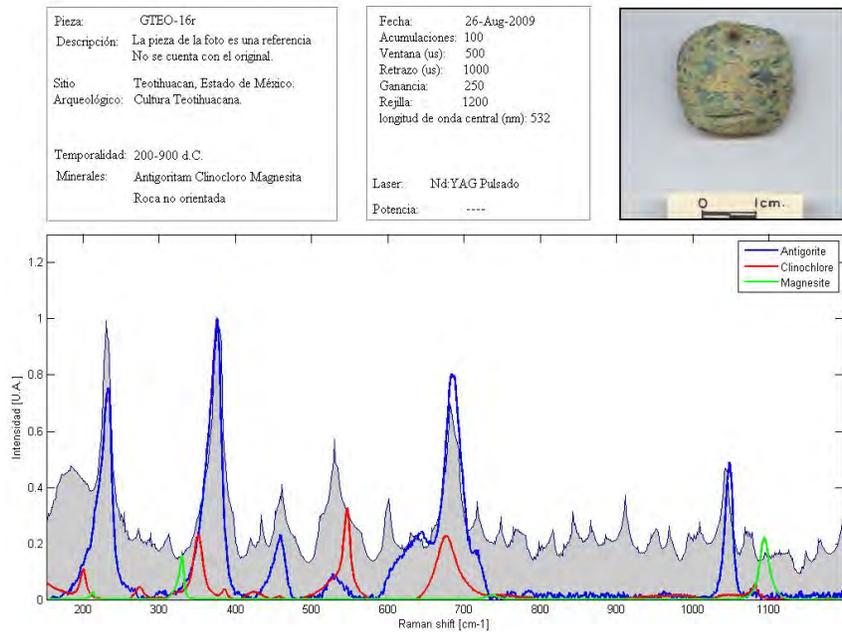


Figura 53. Espectro recuperado de la muestra GTEO_16 aplicando espectroscopia Raman convencional.

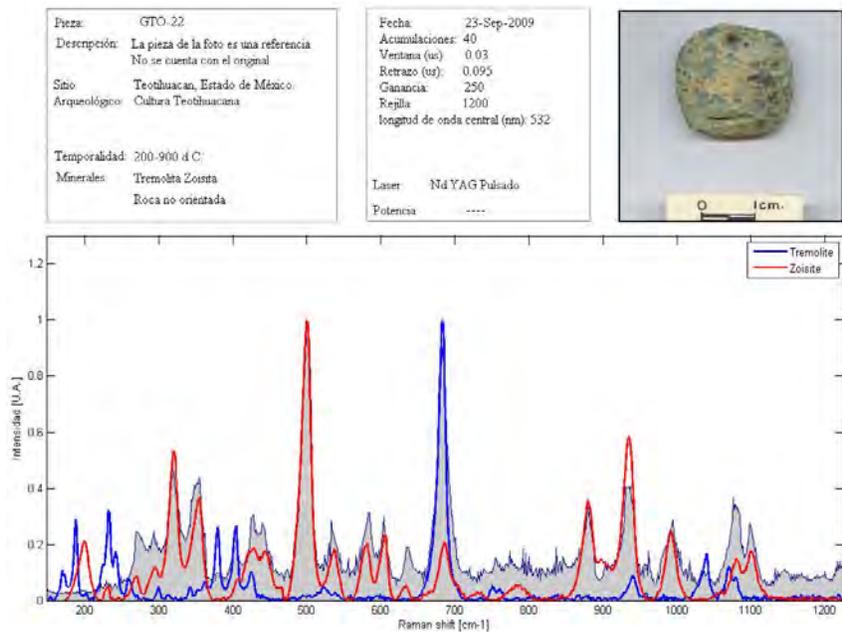


Figura 54. Espectro recuperado de la muestra GTO_22 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto.

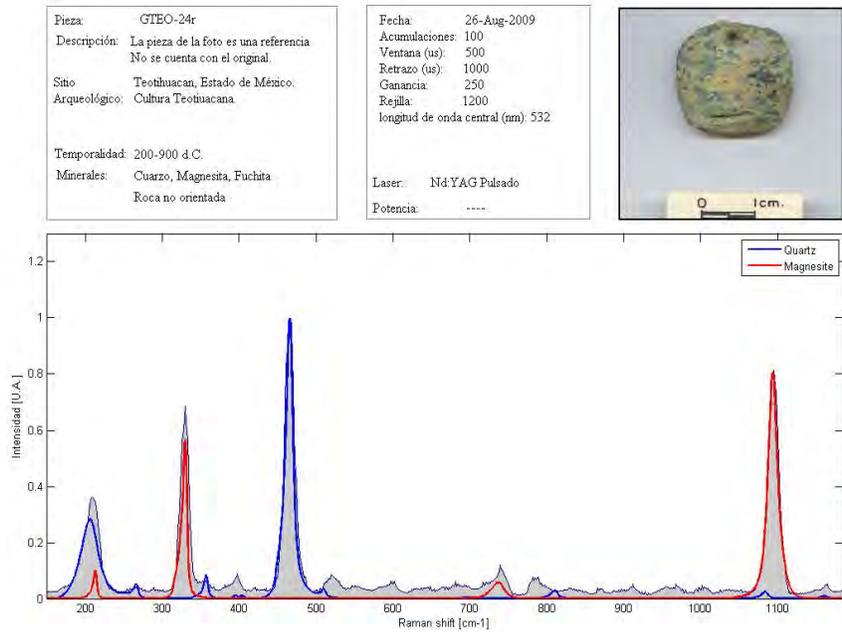


Figura 55. Espectro recuperado de la muestra GTEO_24 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto. No se encontró en la literatura espectro Raman de referencia del mineral fuchita.

5.7 Sitio arqueológico: Tingambato

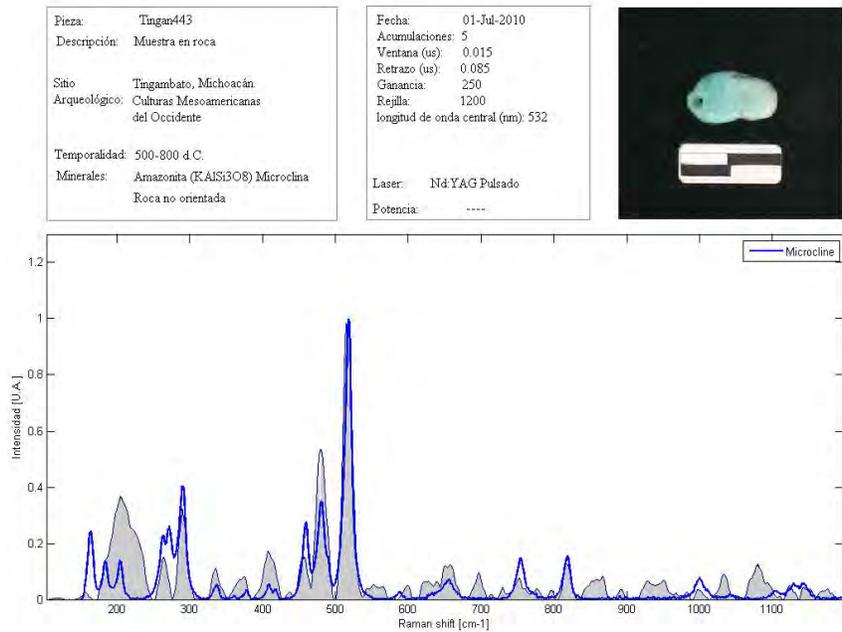


Figura 56. Espectro recuperado de la muestra Tingan-443 aplicando espectroscopia Raman de tiempo resuelto, SSRS y utilizando el algoritmo BoxCar Deconvolution.

5.8 Sitio arqueológico: Huandacareo

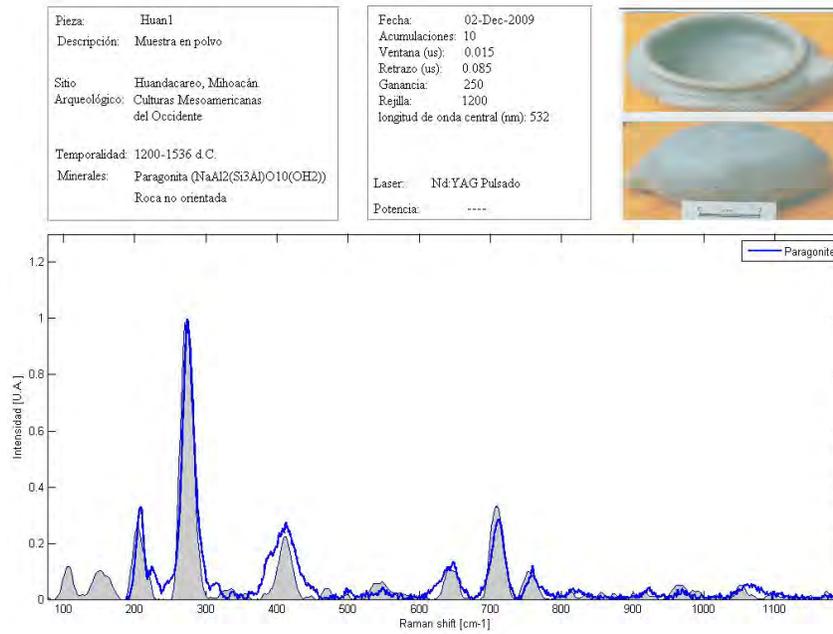


Figura 57. Espectro recuperado de la muestra HUAN-1 aplicando la técnica de SERDS utilizando el algoritmo BoxCar Deconvolution.

Capítulo VI

6. Conclusiones

En las culturas prehispánicas, las preferencias por las rocas verdosas para elaborar objetos de uso exclusivo conllevaron al uso de una gran variedad de minerales, que en principio lo asociaron solamente con jade. Sin embargo, se observó que sólo un porcentaje de estas piezas verdes corresponden a jadeíta, mientras que las demás están compuestas por diferentes minerales.

Se utilizó la técnica de espectroscopia Raman para analizar la composición química-mineral de rocas utilizadas en las culturas precolombinas, por su ventaja de ser no destructiva y de fácil aplicación e implementación. Se midieron 90 muestras de las cuales 57 fueron identificadas satisfactoriamente. Los espectros Raman de las muestras en roca se obtuvieron de forma rápida, por su fácil manejo y su nula preparación previa. En el caso de muestras en polvo y analizadas por espectroscopia Raman de tiempo resuelto, fue necesario colocar el polvo en pequeños tubos capilares de vidrio para evitar que el impulso del pulso láser desplazara las partículas de la muestra para obtener su espectro característico.

En este trabajo de tesis se logró caracterizar por espectroscopia Raman tanto piezas mono-minerales como poli-minerales. Para piezas compuestas por más de un mineral se logró la identificación de hasta tres especies, de cuatro presentes.

La espectroscopia Raman de tiempo resuelto mostró ser más adecuada y recomendable para el análisis mineral-químico de lapidaria Mesoamericana en comparación con la espectroscopia Raman convencional, debido a que la mayoría de estas piezas presentan un fenómeno de fluorescencia muy intenso.

Las técnicas SERDS y SSRS resultaron ser una buena herramienta para obtener el espectro Raman de muestras que presentan una gran señal de fluorescencia, como son los casos de la mayoría de las muestras que aún no se han podido identificar. En la técnica SERDS, un desplazamiento en la longitud de onda de excitación, del orden de 75 % del FWHM de la banda Raman más intensa, resultó ser el óptimo para la recuperación del espectro Raman de las muestras analizadas a las que se le aplicaron esta técnica. De la misma forma, un desplazamiento en la rejilla de difracción del orden del 75 % del FWHM de la banda Raman más intensa, resultó ser el mejor valor para este caso. Ambos métodos produjeron un ensanchamiento en las bandas Raman y un desplazamiento de las mismas.

El algoritmo de reconstrucción δ _Deconvolution produjo ensanchamientos (e incluso estrechamiento en algunos casos) menores en valor absoluto (< 1 %) a los que se presentaron en el algoritmo de reconstrucción BoxCar Deconvolution, sin embargo el primer algoritmo generó bandas Raman artificiales y recuperó el espectro Raman total con una menor fidelidad que el algoritmo BoxCar Deconvolution. Por otro lado, éste último algoritmo presentó una magnitud de ensanchamiento de bandas Raman constante al utilizar tanto la técnica SERDS como SSRS, para desplazamientos (tanto en la longitud de onda de excitación como en la rejilla de difracción respectivamente) del orden del 75 % o menos del FWHM de la banda Raman más intensa.

El promedio de desplazamiento de las bandas Raman utilizando ambas técnicas y ambos algoritmos de reconstrucción fue de 7.13 cm^{-1} . Sin embargo utilizando la técnica de SERDS se observa que, por medio de los dos algoritmos de reconstrucción, ambos presentaron un promedio de desplazamiento de bandas Raman del orden de 6 cm^{-1} y al utilizar la técnica SSRS, el algoritmo δ _Deconvolution presenta un desplazamiento mayor que el algoritmo BoxCar Deconvolution.

El algoritmo BoxCar Deconvolution puede recuperar el espectro Raman del mineral caolinita, $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$, con un ensanchamiento menor al 2 % en la banda Raman de mayor intensidad, utilizando tanto la técnica de SERDS como la de SSRS. Con una relación Señal a Ruido del orden de $SNR = 9$, pueden recuperarse todas las bandas Raman que se observan en el espectro de referencia, utilizando ambas técnicas (SERDS, SSRS) y reconstruyendo el espectro con el algoritmo de BoxCar Deconvolution.

La técnica SERDS mostró recuperar el espectro Raman con una gran fidelidad utilizando ambos algoritmos de reconstrucción. Sin embargo, esta técnica presenta grandes problemas en la recuperación de los espectros si la intensidad de la fuente de excitación es inestable. Por otro lado, la técnica SSRS resulta de fácil aplicación, no necesita de una longitud de onda variable y mostró recuperar correctamente el espectro Raman utilizando solamente el algoritmo BoxCar Deconvolution.

Por último se observó que el efecto del pulido sobre la señal Raman depende tanto de la calidad del mismo, como de la composición química de la muestra a analizar. Si la muestra presenta fluorescencia al ser iluminada con luz láser, esta puede opacar la señal Raman y dependerá del mineral y el nivel de pulido la buena obtención de su respuesta. Minerales como jadeíta y calcedonia presentan un comportamiento cuasi-lineal, disminuyendo el nivel de fluorescencia a medida que el nivel de pulido aumenta, mientras que en el mineral amazonita, su comportamiento no pudo deducirse debido a que la concentración del plomo, el causante de la fluorescencia, no es constante en todas las muestras.

7. Bibliografía

- [1] Sahagún, Fr. Bernardino de, *Historia General de las cosas de la Nueva España*, Editorial Porrúa, México, 1999.
- [2] Ward, F., *Jade-Stone of heave*, National Geographic 172, p. 282-316. 1987.
- [3] Ward, F., *Jade*, Gem Book Publishers, The Fred Ward Gem Book Series, 1996.
- [4] Robles-Camacho, J., Sánchez-Hernández R. y Reyes-Salas M. A., *Zinnwaldita como componente único de una pieza arqueológica del Sitio Olmeca de La Venta, Tabasco*, Boletín de Mineralogía., Vol. 15, 2002.
- [5] Robles-Camacho, J., y Oliveros-Morales, J. A., *Estudio mineralógico de lapidaria prehispánica de El Opeño, Michoacán; evidencias de organización social hacia el Formativo Medio en el occidente de México*. Arqueología, No. 35. 2007.
- [6] Robles-Camacho J., Köhler H., Schaaf P. y Sánchez Hernández R., *Serpentinitas Olmecas Petrografía Aplicada a la Arqueometría*, Monografías del Instituto de Geofísica/13. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, 2008.
- [7] Howell G.M. Edwards, J. M. Chalmer, *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC Analytical spectroscopy monographs.
- [8] Rapp G. R., *Archaeomineralogy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [9] Smith D.G.W. (Editor), *Mineralogical association of Canada; Short Course in Microbeam Techniques*, Edmonton, May 1976.
- [10] Gendron F, Smith D.C, Gendron-Badou A, *Discovery of Jadeite-Jade in Guatemala Confirmed by Non-Destructive Raman Microscopy*, Journal of Archaeological Science 29, 837-851, 2002.
- [11] Foshag, W.F., *Mineralogical studies on Guatemalan jade*, Smithsonian miscellaneous collections, volume 135, number 5, 60 p., 1957.

- [12] Frederick W. Lange (Edited by), *Precolumbian Jade. New Geological and Cultural Interpretations*, University of Utah, 1993.
- [13] Nassau K., *The origins of color in minerals*, American Mineralogist, Volume 63, pages 219-229, 1978.
- [14] Gendro F., Chiappero P.J., Masson P. et Ladron de Guvara L. S., *Haches et ornements en roches vertes de la culture olmèque (1200-1500 av.J.-C.): Méthode d'analyses appliquée aux offrandes du Manatí, de la Merced et aux collections de Musée d'Anthropologie de Xalapa (Veracruz, Mexique)*, En: Marie-Hélène Moncel y François Fröhlich (eds.), *L'Homme et le Précieux: Matières Minérales Précieuses*, Archaeopress, p.161-182, 2009.
- [15] Martíenez del Campo Lanz S. (coordinadora), *La máscara de Malinaltepec*, Instituto Nacional de Antropología e historia, Conaculta, Primera Edición, 2010.
- [16] Zhao J., M.Carrabba M. and Fritz S. Allen, *Automated Fluorescence Rejection Using Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy*, Applied Spectroscopy Volume 56, Number 7, 2002.
- [17] Ferraro J.R., Nakamoto K., *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc. Harcourt Brace & Company, San Diego, California, 1994.
- [18] Osticioli I., Zoppi A., Castellucci E. M., *Fluorescence and Raman spectra on painting materials: reconstruction of spectra with mathematical methods*, Journal of Raman Spectroscopy, 37: 974–980, 2006.
- [19] Schrader B. (Edited by), Contributors: Bougeard D., Buback M., Cao A., Gerwert K., Heise H. M., Hoffmann G. G., Jordanov B., Kiefer W., Korte E.-H., Kuzmany H., Leipertz A., Lentz E., Liquier J., Röseler A., Schnöckel H., Schrader B., Schrötter H. W., Spiekermann M., Taillandier E., Willner H., Verlagsgesellschaft VCH mbH,

Infrared and Raman Spectroscopy Methods and Applications, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1995.

[20] Vandenaabeele P., *Raman spectroscopy in art and archaeology*, Journal of Raman spectroscopy, 35; 607-609, 2004.

[21] Lakowicz J.R., Kluwer, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Academic/Plenum Publishers, Second Edition, 1999.

[22] Sinfield J. V., Colic O., Fagerman D., y Monwuba C., *A Low Cost Time-Resolved Raman Spectroscopy Sensing System Enabling Fluorescence Rejection*, Applied Spectroscopy, Volume 64, Number 2, 2010.

[23] Shreve A. P., Cherepy N. J., and Mathies R. A., Appl. Spectroscopy, 46, 707, 1992.

[24] Mosier-Boss P. A., Lieberman S. H., and Newberry R., Appl. Spectroscopy, 49, 630, 1995.

[25] Bell S. E. J., Bourguignon E.S.O., O'Grady A., Villaumie J. and Dennis A. C., *Extracting Raman spectra from highly fluorescent samples with 'Scissors' (SSRS, Shifted-Subtracted Raman Spectroscopy)*, Raman Spectroscopy, Spectroscopy Europe 14/6, 2002.

[26] Bell S. E. J., Bourguignon E. S. O. and Dennis A., *Analysis of luminescent samples using subtracted shifted Raman spectroscopy*, Analyst, Vol. 123 (1729-1734), August 1998.

[27] <http://rruff.info/all>

[28] www.chemistry.ohio-state.edu/~rmccreer/freqcorr/images/poly.html

[29] Oliveros-Morales, J. A., y De los Ríos, P. M., *La cronología de: El Opeño, Michoacán: Nuevos fechamientos por radio carbono*". Arqueología, Segunda época, Nos. 9-10, Enero – Diciembre, INAH, México, 45-48. 1993.

- [30] Oliveros-Morales, J. A., *Hacedores de tumbas en El Opeño, Jacona, Michoacán*. El Colegio de Michoacán, 281 p. 2004.
- [31] Pineda Duran, M., Gogichaisvili, A., Morales, J., Aguilar Reyes, B., Oliveros-Morales, A., Calvo-Rathert, M., y Robles-Camacho, J., *Archaeointensity of Earth's Magnetic Field Recovered from El Opeño, Earliest Funeral Architecture Known in Western Mesoamerica. Studia Geophysica et Geodaetica* (en prensa). 2010.
- [32] Nalda, E., *Los Mayas: logros y persistencias*. Arqueología Mexicana. Edición Especial 15, octubre, 4-13. 2003.
- [33] Robles-Camacho, J., y Sánchez-Hernández, R., *Mineralogical characterization and raw materials source of some archaeological masks from Mexico*. Applied Mineralogy, ICAM-BR, Sao Paulo, 371-372. 2004.
- [34] Robles-Camacho, J., y Sánchez-Hernández, R., *Presencia de amazonita [KAlSi₃O₈] en la Tierra Caliente Michoacana*. 2010.
- [35] Cabrera-Castro, R., y Cowgill, G., *El Templo de Quetzalcóatl*. Arqueología Mexicana, abril-mayo, Vol. 1 (1), 21-26. 1993.
- [36] Gazzola, J., Sánchez-Hernández, J., y Robles Camacho, J., *Identificación de un ejemplar de corundo de la variedad rubí, encontrado en el Conjunto 1 de la zona arqueológica de Teotihuacán*, Estado de México. Arqueología-INAH. 2010. (en prensa).
- [37] Piña Chan, R. y Oi, K., *Exploraciones Arqueológicas en Tingambato Michoacán*, Instituto Nacional de Antropología e Historia. 1982.
- [38] Macías-Goytia, A., 1990. *Huandacareo: lugar de juicios, tribunal*, Instituto Nacional de Antropología e Historia, Colección Científica, 222 p.