



Espectroscopía óptica de absorción bajo presión

Camino Martín Sánchez
23 de junio de 2026

ÍNDICE

1. Fundamentos
2. Desafíos instrumentales
3. ¿Cómo construir un microscopio?

1.1 La ley de Lambert-Beer

- Cuantifica la atenuación de un haz de luz al atravesar una muestra.
- Ecuación fundamental:

$$A(\lambda) = -\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

$A(\lambda)$: absorbancia

$I_0(\lambda)$: intensidad de luz de referencia (incidente)

$I(\lambda)$: intensidad de luz transmitida

$\varepsilon(\lambda)$: coeficiente de extinción molar

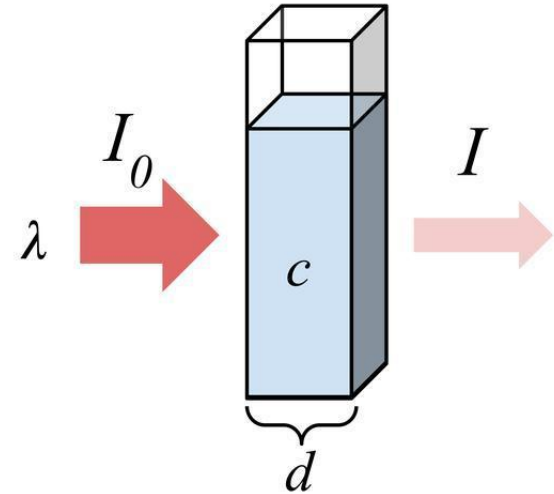
c : concentración molar de la especie absorbente

d : camino óptico (o espesor de la muestra)

- También:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot d}$$

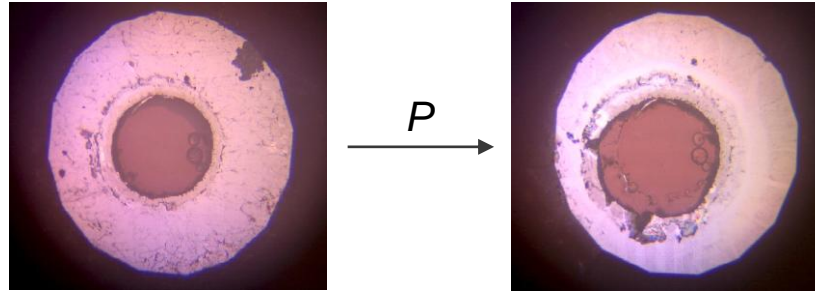
$\alpha(\lambda)$: coeficiente de absorción lineal, $\alpha(\lambda) = 2.3 \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot c = 2.3 \frac{A(\lambda)}{d}$



1.1 La ley de Lambert-Beer

$$A(\lambda) = -\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d = \frac{\alpha(\lambda) \cdot d}{2.3}$$

- Experimentalmente determinamos $I_0(\lambda)$ e $I(\lambda)$: determinación de $A(\lambda)$
- ¿Qué cambia bajo presión?
 - ❖ El camino óptico d disminuye (bajo compresiones moderadas, es descartable)
 - ❖ La concentración c aumenta, pero ojo con la deformación plástica del gasket.



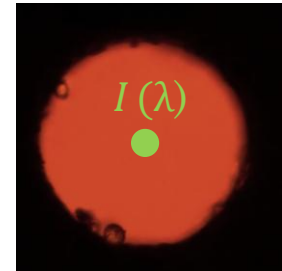
- ❖ El comportamiento intrínseco de la muestra (caracterizado por $\varepsilon(\lambda)$ o $\alpha(\lambda)$): la presión modifica la estructura electrónica y las interacciones intermoleculares del material.

2.1 Tipos de muestra

El estado físico de la muestra condiciona el diseño del experimento:

- Líquidos/soluciones:

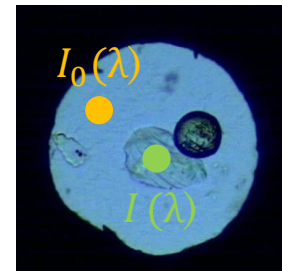
- ✓ Compresión hidrostática (mientras siga siendo líquido).
- ✓ Control de la concentración.
- × $I_0(\lambda)$ y $I(\lambda)$ no pueden medirse de manera simultánea.
- × Absorción máxima dependiente de la concentración de saturación.
- × Posibles problemas de agregación.



- Sólidos:

- Monocristal:**

- ✓ $I_0(\lambda)$ y $I(\lambda)$ pueden medirse de manera simultánea.
- ✓ Estudios con luz polarizada.
- ✓ Compresión hidrostática.
- × Fácil saturación ($A > 2 - 3$).



2.1 Tipos de muestra

El estado físico de la muestra condiciona el diseño del experimento:

- **Sólidos:**

- Películas delgadas (deposición por goteo sobre el diamante):**

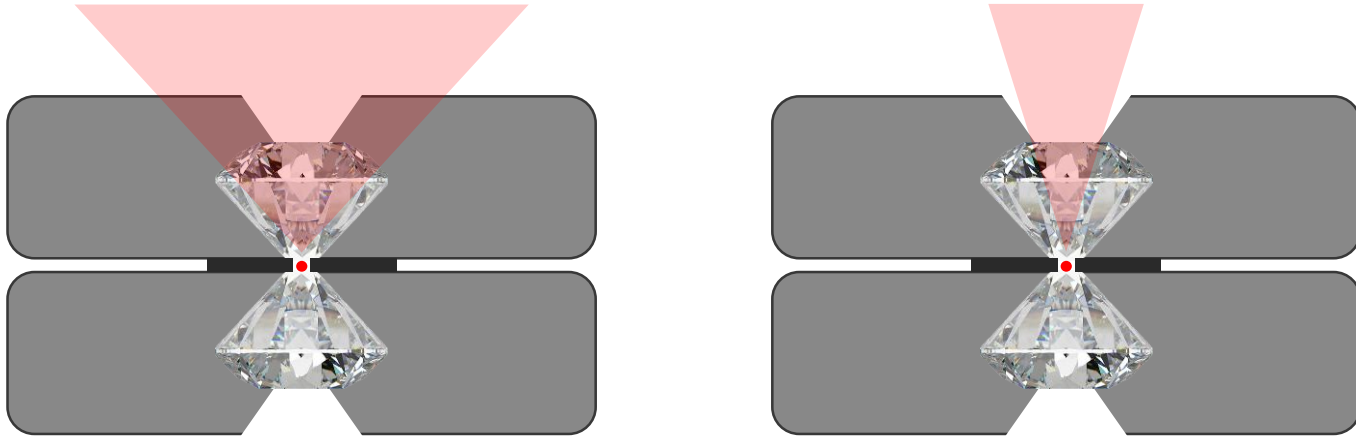
- ✓ $I_0(\lambda)$ y $I(\lambda)$ pueden medirse de manera simultánea.
 - ✓ Relativo control de la absorbancia.
 - × Compresión con componentes no-hidroestáticas.
 - × Espesor irregular.
 - × Posible pérdida de la información estructural.

- Pellets (polvo compactado):**

- ✓ $I_0(\lambda)$ y $I(\lambda)$ pueden medirse de manera simultánea.
 - ✓ Permite medir muestras que no se pueden obtener como monocristales o que son insolubles.
 - ✓ Control de la absorbancia (mezcla por ej. con KBr)
 - × Alto scattering
 - × Compresión no-hidroestática

2.2 El reto instrumental de la absorción bajo presión

- Restricciones geométricas de la DAC:
 - ❖ Cavidad del gasket: diámetro de 50 a 300 μm y espesor de 30 a 100 μm .
 - ❖ Apertura numérica limitada: el cuerpo de la celda y los propios diamantes restringen el ángulo de entrada y salida de la luz

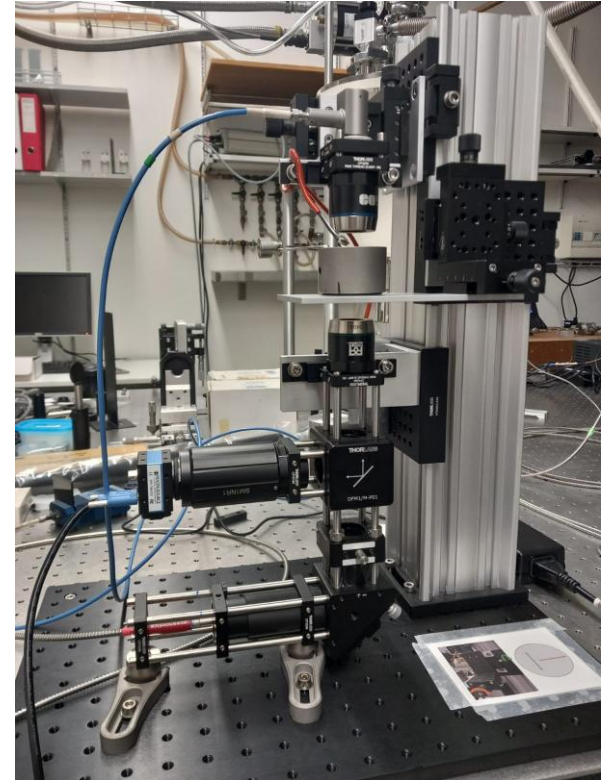


2.2 El reto instrumental de la absorción bajo presión

- Restricciones geométricas de la DAC:
 - ❖ Cavidad del gasket: diámetro de 50 a 300 μm y espesor de 30 a 100 μm .
 - ❖ Apertura numérica limitada: el cuerpo de la celda y los propios diamantes restringen el ángulo de entrada y salida de la luz
- Desafío óptico (complejidad frente a por ejemplo, la luminiscencia):
 - ❖ Exceso de luz parasitaria por las reflexiones y dispersiones de luz en el diamante y el medio transmisor.
 - ❖ Caída drástica de la señal a detectar: una absorbancia $A=2$ significa que $I(\lambda)$ es 100 veces menor a $I_0(\lambda)$.
 - ❖ En muestras sólidas, el haz incidente debe ser pequeño (idealmente de unas 20 μm)
- Alternativa experimental indispensable:
 - ❖ No es posible adaptar un espectrómetro convencional.

2.3 La solución instrumental: micro-espectrómetro

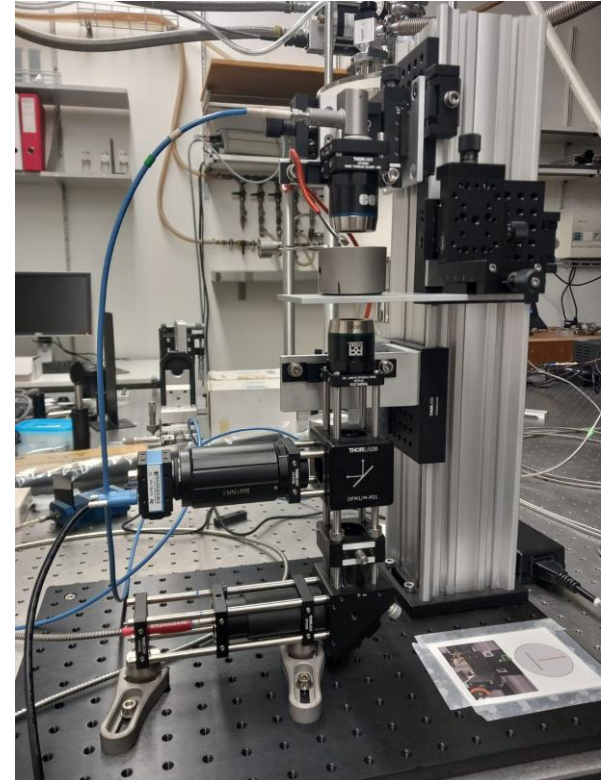
- ¿Por qué un microscopio?
 - ❖ Permite manipular el haz de luz en las dimensiones requeridas por la DAC.
- Requisitos críticos del sistema:
 - ❖ Gran distancia de trabajo.
 - ❖ Sin aberración cromática.
 - ❖ Espacialidad confocal.
- Configuración fundamental:
 - ❖ El sistema opera principalmente en modo transmisión.
 - ❖ Es posible adaptarlo a medidas de reflexión.



3.1 Diseño

Diseño general:

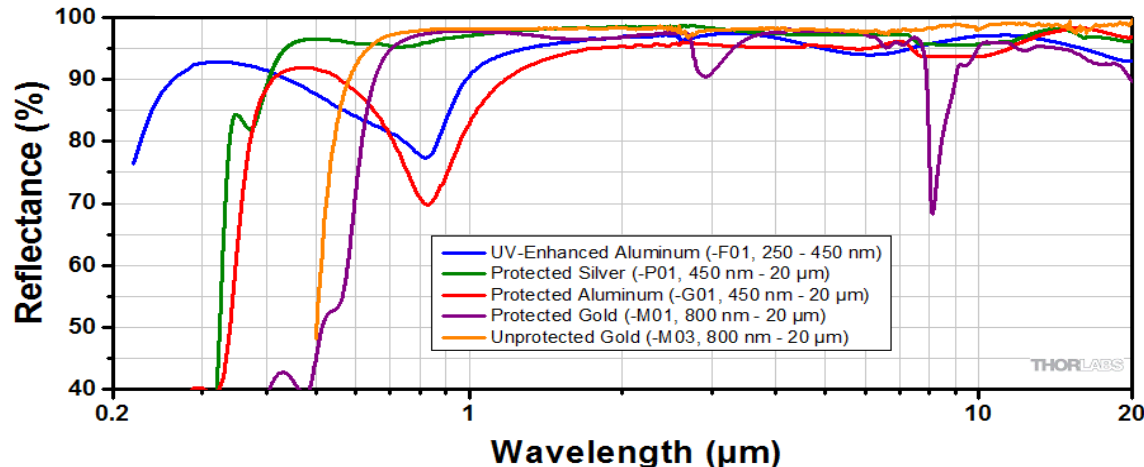
- **Configuración vertical**
 - ❖ Estabilidad por gravedad.
 - ❖ Optimización de espacio sobre la mesa óptica.
 - ❖ Montaje sobre un tablero: portabilidad
 - ❖ La luz viaja hacia abajo → más seguro (láser).
- **Grados de libertad para el alineamiento**
 - ❖ 6 grados de libertad mínimos para el alineamiento.
 - ❖ Objetivo inferior fijo: referencia de alineamiento
 - ❖ Objetivo superior y soporte de DAC: x-y-z
- **Precisión micrométrica**



3.2 Escoger los componentes: objetivos

Los objetivos:

- **¿Reflectores o refractores?**
 - ❖ Refractores: se basan en lentes, por ello tienen una gran aberración cromática. Inviabiles para la DAC.
 - ❖ Reflectores (Cassegrain): al usar espejos, no tienen aberración cromática. Alineamiento más complicado.
- **El recubrimiento: rango espectral**



- ❖ UV-Al (>250 nm)
- ❖ Al (>450 nm)
- ❖ Ag (>450 nm)
- ❖ Au (>700 nm)

3.2 Escoger los componentes: objetivos

Los objetivos:

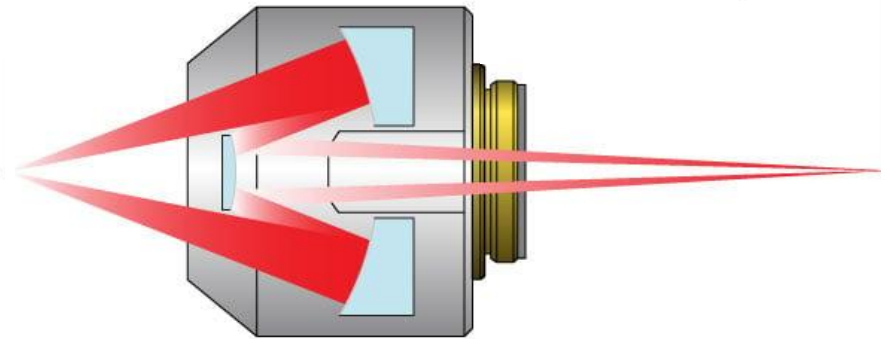
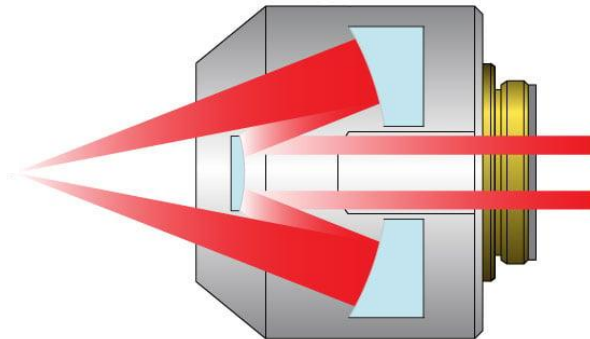
- **Corregidos al infinito vs. conjugados**

Corregidos al infinito:

- ✓ Permiten introducir elementos ópticos sin introducir aberraciones ni cambiar el foco.
- ✓ Alineamiento y acople a la fibra más fácil.
- × Más componentes: hay que acoplar la luz a la fibra.

Conjugados:

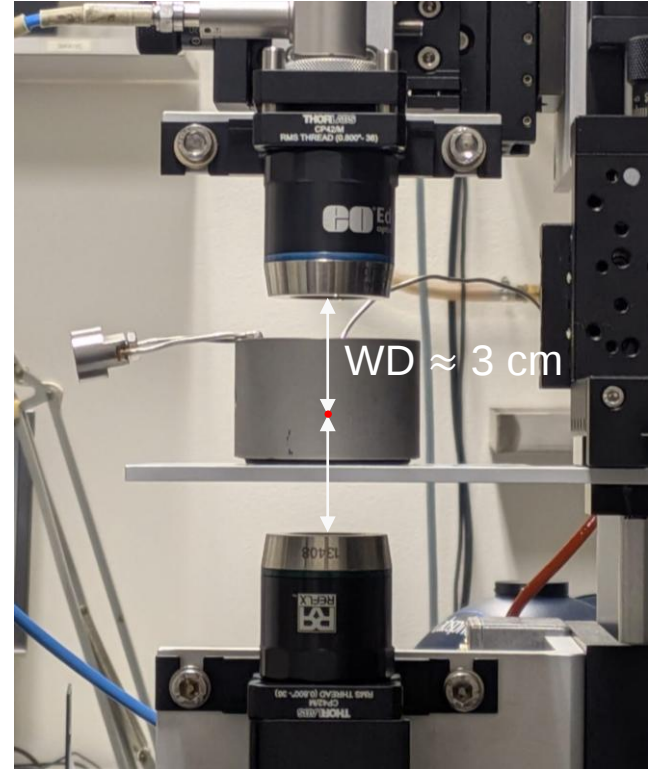
- ✓ Máxima nitidez de imagen al tener menos interfaces ópticas.
- × Degradación espectral: cualquier accesorio óptico deforma el cono de luz.
- × La posición de foco de medida y la posición de foco de cámara no coinciden.



3.2 Escoger los componentes: objetivos

Los objetivos:

- **Apertura numérica, distancia de trabajo y aumentos**
 - ❖ Generalmente en óptica: a mayor apertura, menor es la distancia de trabajo.
 - ❖ Con la DAC típicamente necesitamos una distancia de trabajo $\approx 2\text{-}3\text{ cm}$ $\rightarrow AN \approx 0.2 - 0.4$
 - ❖ Aumentos, no más de 20X



3.3 Escoger los componentes: cámara

La cámara:

- **Imagen simultánea**

- ❖ Un beam splitter o un dicróico envía parte de la luz a la cámara y otra al espectrómetro a la vez.
- ✓ Monitorización en tiempo real: optimización de la posición de medida (sobre todo en cristales); seguimiento visual y espectral de procesos dinámicos (ej. transiciones de fase).
- × Pérdida de luz en la medida.

- **Imagen no simultánea**

- ❖ Un espejo mecánico móvil en el camino óptico (caja magnética).
- ✓ 100% transmission de luz: máximo cociente señal-ruido.
- × Medidas “a ciegas”. No hay información visual mientras se está recogiendo el espectro.

3.4 Escoger los componentes: fibras ópticas

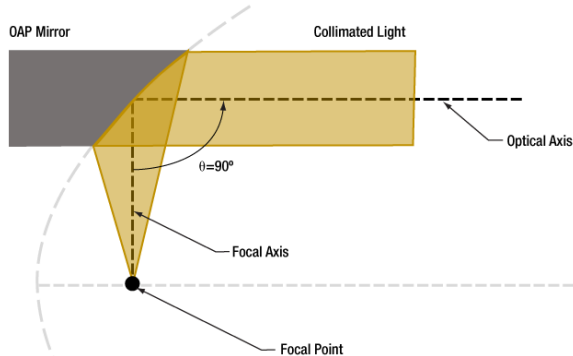
Fibras ópticas:

- **¿Por qué?:** permiten acoplar distintas fuentes de luz/detectors sin necesidad de adaptar el microscopio.
- **Diámetro del nucleo:**
 - ❖ Para la entrada: core de 20-100 μm
 - Líquidos: comportamiento isotrópo, la muestra rellena la cavidad.
 - Sólidos: core limitado por el tamaño del cristal/pellet.
 - ❖ Para la recogida: >200 μm
 - Captura el 100% de la luz transmitida.
 - El alineamiento en el acoplamiento a la fibra no es crítico.
- **Información importante: ratio core/tamaño del spot**

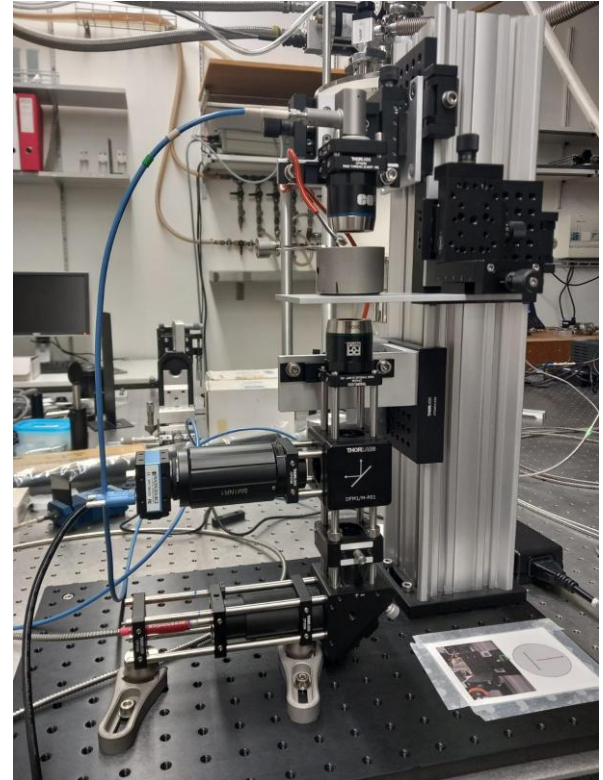
3.4 Escoger los componentes: fibras ópticas

Fibras ópticas:

- **Acoplamiento óptico:** necesario si se trabaja con objetivos corregidos al infinito.
- ❖ Para la iluminación: un colimador reflectivo (*OAPM based*)
 - Compacto, sin alineamiento.
 - Cero aberración cromática.
 - Recubrimiento metálico adecuado.
- ❖ Para la recogida: un *off-axis parabolic mirror (OAPM)*
 - Diámetro y focal adecuados a la NA de la fibra.



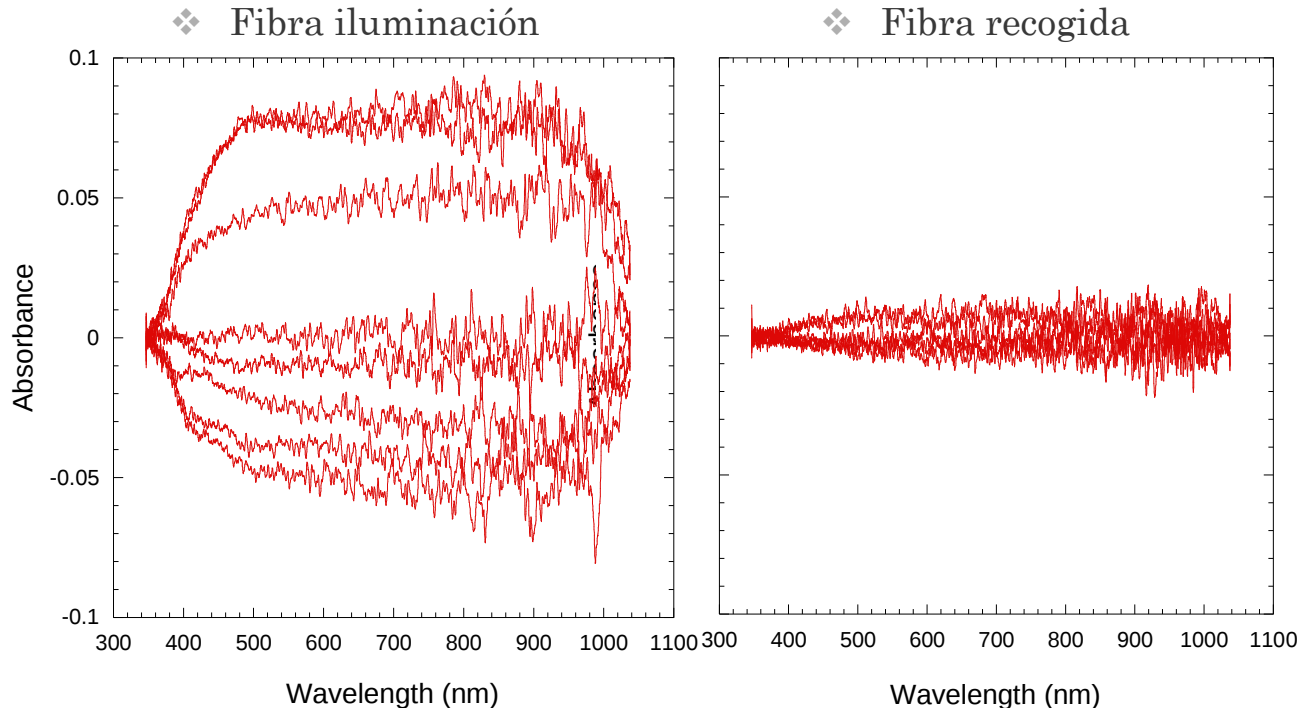
$$NA \approx \frac{2D}{f}$$



3.4 Escoger los componentes: fibras ópticas

Fibras ópticas:

- ¿Y la estabilidad? → Fibra bifurcada en la iluminación: láser y luz blanca



3.5 Escoger los componentes: fuentes y detectores

Fuentes de luz y detectores:

- **Fuentes de luz**
 - ❖ Lámparas de Halógeno-Tungsteno (Vis-NIR)
 - ❖ Lámparas de Deuterio-Halógeno (UV-Vis-NIR)
 - ❖ Láser para el rubí
- **Detectores**
 - ❖ Espectrómetro Visible/NIR
 - ❖ Espectrometro FIR
 - ❖ Espectrómetro de alta resolución centrado en 700 nm

3.6 Luminiscencia

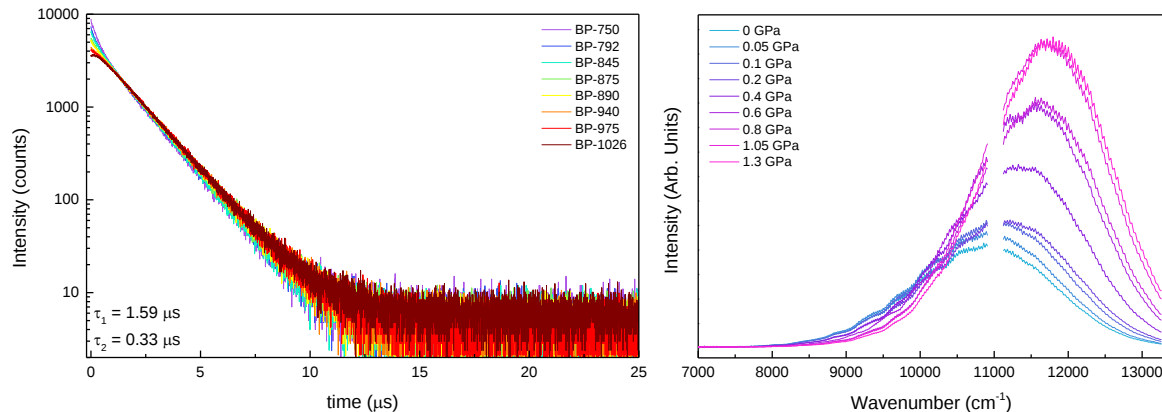
¿Podemos medir luminiscencia?:

✗ Configuración en modo transmisión

- ❖ La configuración ideal para medir luminiscencia es *back-reflection*.
- ❖ *Leaking* del laser de excitación.
- ❖ Alta potencia en la excitación: gran deposición de energía en la muestra + scattering de diamantes y muestra.

✓ Medida simultánea de absorción y luminiscencia en un solo dispositivo

- ❖ Introducción de filtros LP y SP para bloquear el *leaking*.



GRACIAS!

✉ Camino.Martinsanchez@unige.ch

