

QUÍMICA CON LÁSERES

Chemistry with lasers

*Por/ by Estephany Marillo Sialer**

El número de aplicaciones de la energía láser en el campo científico crece día a día. Estas no solo se han extendido en los campos de química, física y ciencia de materiales, sino también en biología y medicina. Este artículo es una breve introducción a los principios fundamentales del funcionamiento del láser, así como a su aplicación en el campo de la química.

Palabras clave: Análisis elemental, LA-ICP-MS, ablación láser

La palabra LÁSER es un acrónimo de la expresión inglesa Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (luz amplificada por emisión estimulada de radiación). El concepto del funcionamiento de los láseres fue establecido hace más de 100 años por Albert Einstein. Él formuló que si un material puede absorber luz, entonces, bajo las condiciones adecuadas, ese mismo material podría también emitirla. Sin embargo, ni Einstein ni sus colaboradores pudieron concebir un uso para el tipo de luz que había sido descrita. Incluso, luego de que el primer láser fuera construido en 1960, el equipo que lo desarrolló no tenía idea del uso que se le podía dar. Por esa razón, el láser fue referido como “una solución buscando el problema”.¹

Hoy, la situación es bien diferente y los láseres ayudan a resolver un gran número de problemas. Estos se encuentran en hogares, en los reproductores de DVD, y hasta en hospitales, dentro de las salas de operación. En particular, en el campo de la química, los láseres han encontrado numerosas aplicaciones debido a su versatilidad. Estos son utilizados, por ejemplo, para examinar la estructura de la materia, iniciar reacciones químicas, estudiar la transformación de átomos y moléculas durante una reacción química, entre otros.

*Doctora en Ciencias de la Tierra. Escuela de Ciencias de la Tierra, Universidad de Melbourne, Australia. Correo electrónico: estephany.marillo@unimelb.edu.au

The number of applications of lasers in science is constantly growing, with applications stretching from chemistry, physics and materials science to biology and medicine. This article provides a short overview of the fundamentals of lasers and an introduction to the application of lasers and laser ablation in chemistry.

Keywords: Elemental analysis, LA-ICP-MS, laser ablation

¿Cómo funcionan los láseres?

Cada elemento químico tiene un conjunto único de niveles de energía, lo cual es comúnmente conocido como “huella” espectrográfica. Esta característica única permite a los científicos reconocer algún elemento en particular con sólo adquirir su espectro.

Si un átomo de un elemento determinado recibe energía (equivalente a la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos), uno de sus electrones pasará a un nivel de energía más elevado. Con esta promoción del electrón, el átomo pasa de un estado de energía mínima (estado fundamental) a un estado de mayor energía (estado excitado). A este proceso se le conoce como absorción estimulada.

Una vez que el átomo se encuentra en su estado excitado, este puede volver a su estado fundamental de manera espontánea. Así, cierta cantidad de energía es emitida, lo cual se conoce como emisión espontánea. Debido a que el proceso es espontáneo, este ocurre de manera aleatoria. Sin embargo, si el átomo parte del estado excitado y este se ilumina con un fotón de luz cuya energía es exactamente igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental, se promueve el descenso del electrón en estado excitado. En

1. La frase es atribuida a Theodore H. Maiman, uno de los inventores del láser durante una conferencia de prensa. Referencia: W.M. Freeman, “Developer of the Laser Calls It ‘A Solution Seeking a Problem’ ” The New York times, 6 de mayo de 1964 (□).

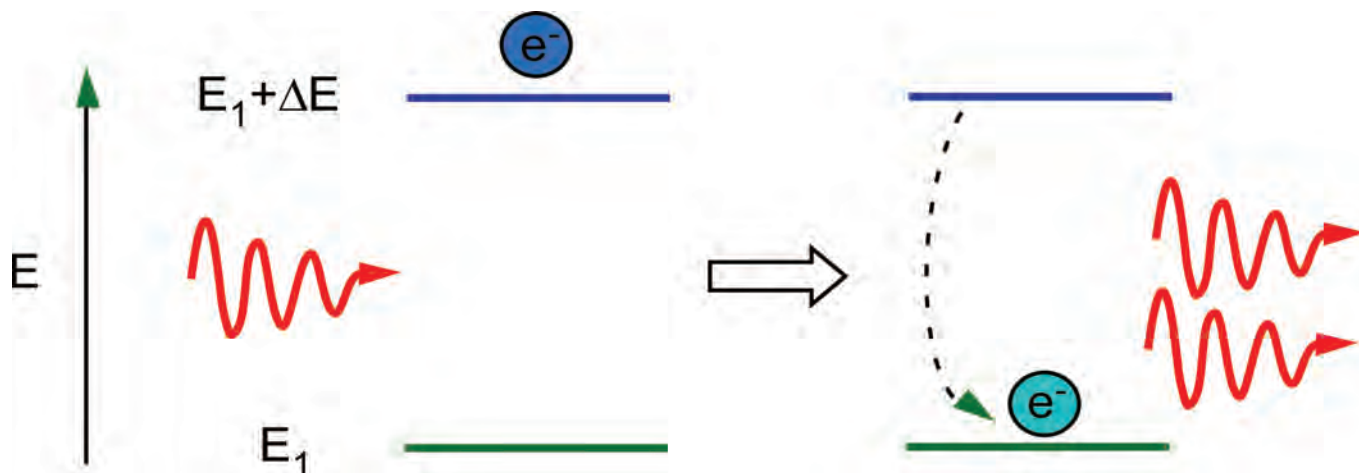


Figura 1. Esquema que representa el proceso de emisión estimulada. Un electrón en un estado excitado vuelve a su estado inicial estimulado por un fotón que tiene la misma energía que la diferencia entre el estado excitado y el fundamental. Al mismo tiempo, se emite el fotón recibido y el resultante del salto electrónico, ambos con la misma energía.

este caso, el átomo pasa al estado fundamental emitiendo luz de energía, dirección y fase idénticas a la del fotón que inició el proceso. Este proceso se conoce como emisión estimulada y es la base de la generación de la radiación láser. (**Figura 1**) En general, para que el proceso de amplificación se lleve a cabo, sólo es necesario que haya un número mayor de átomos en el estado excitado que en el estado fundamental al inicio de proceso².

La radiación láser es caracterizada por su alto nivel de coherencia, lo que significa que todos sus componentes (fotones) son idénticos. Por ello, esta puede ser enfocada en un área muy pequeña, lo cual es capaz de producir una densidad de energía muy alta.

El láser como herramienta de análisis en química

Los láseres han ganado importancia en muchos campos de la ciencia debido a que ofrecen una fuente de energía localizada y controlada. Uno de estos es el de la química analítica, un área en la que se usan diversos tipos de láseres. Entre ellos se encuentran los láseres de alta energía, capaces de vaporizar por completo el área iluminada de un objeto, los cuales son utilizados en técnicas como la ablación láser combinada a un sistema de plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico (LA-ICP-OES) o con espectrofotómetro de masas (LA-ICP-MS) y en la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS). A diferencia de las anteriores, que usan láseres muy potentes, existen otras técnicas, como la espectroscopia Raman o la microscopia de fluorescencia, que hacen uso de láseres de

baja energía (usan luz visible). Estos últimos métodos de baja energía tienen la ventaja particular de ser no destructivos, lo cual es beneficioso cuando la muestra a analizar es un objeto valioso³.

En general, se puede decir que la aplicación de los láseres en química analítica depende del tipo de modificación que se lleva a cabo en la materia como consecuencia de su interacción con la radiación láser. Entre estas modificaciones podemos mencionar ablación, desorción, absorción y emisión, etc. Entre todas las modificaciones posibles, la ablación láser destaca por ser el único proceso donde el láser es la única fuente de energía disponible para generarlo.

¿Qué es la ablación láser?

La ablación es un proceso en el que un láser de alta potencia se focaliza sobre la superficie de una muestra sólida para promover la expulsión de material. Durante el proceso de ablación, la energía emitida por el láser es absorbida por los electrones de los átomos en la capa superficial de la muestra que ha sido iluminada. La profundidad de penetración de la radiación depende tanto de las propiedades físico-químicas del objeto irradiado como de las características del láser (longitud de onda y potencia). Los átomos más superficiales, los cuales están más expuestos al haz incidente, absorben más energía del láser lo cual promueve su expulsión inmediata (en el orden de femtosegundos). El resto de energía difunde al interior de la materia sólida causando un calentamiento del volumen irradiado. Como consecuencia, se produce una fusión y subsecuente evaporación de la muestra en el foco de la irradiación (en el orden de picosegundos). De este modo, la materia es expulsada instantáneamente de la superficie en forma de un torrente de aerosol y gas en forma de plasma que

- Schaaf, P., *Laser processing of materials: Fundamentals, applications and developments*. Springer Berlin Heidelberg: 2010; p 234 (□)
- Bäuerle, D., *Laser processing and chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2011; p 851 (□)

- Russo, R.; Mao, X.; Liu, H.; Gonzalez, J.; Mao, S., *Laser ablation in analytical chemistry-a review*. *Talanta* **2002**, *57* (3), 425-476. (□)

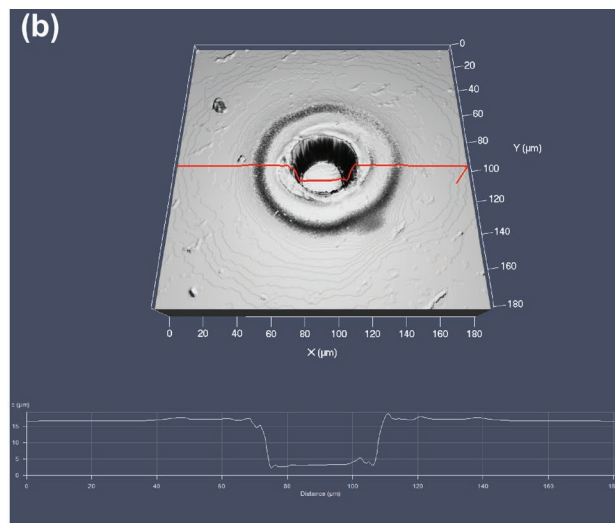
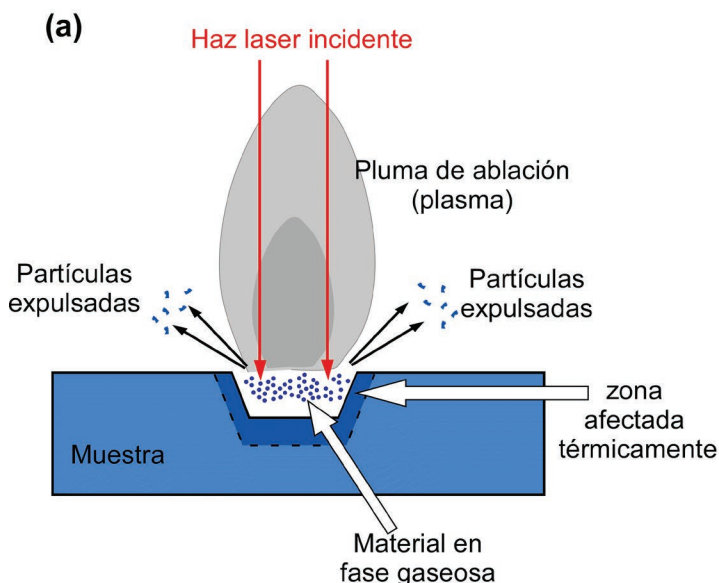


Figura 2. (a) Ilustración gráfica de los procesos fundamentales que ocurren durante la ablación láser, y (b) Micrografía confocal de un cráter formado por la interacción de una muestra sólida con un láser. Imágenes de la autora.

se conoce como pluma de ablación (Figura 2).

Debido a la naturaleza del proceso, la ablación láser es muy útil para grabar micro-estructuras en materiales, limpiar superficies delicadas, analizar materiales y muchas otras aplicaciones⁴. En el caso de la química analítica, las ventajas de la ablación láser incluyen las siguientes:

- el análisis directo de muestras sólidas, lo cual significa que no hay la necesidad de disolver la muestra utilizando reactivos químicos lo que, a su vez, disminuye el riesgo de contaminación o pérdida de la muestra y el costo de preparación.
- La capacidad de analizar in situ, lo cual es particularmente beneficioso cuando se desea analizar secciones muy pequeñas de una muestra que, de lo contrario, no se podrían separar de la matriz.
- La alta velocidad y el bajo costo de análisis.
- La determinación de la distribución espacial de la composición elemental de la muestra: en general, es posible obtener información sobre la distribución lateral, así como identificar gradientes de concentraciones en función de la profundidad.

¿Cómo se pueden analizar los productos de la ablación láser?

Entre las técnicas analíticas basadas en la ablación láser como sistema de muestreo, una de las más consolidadas en el campo del análisis químico es la ablación láser acoplada a la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS).

En esta técnica, el aerosol generado por el haz láser es transportado por una corriente de gas inerte (helio, argón o una mezcla de ambos) hacia una fuente de energía secundaria conocida como plasma. La técnica utiliza plasmas de gases inertes ionizados (normalmente, Ar), altamente energéticos, que permiten alcanzar temperaturas de 6.500 a 10.000 oC, capaces de atomizar e ionizar el aerosol generado por el láser inicial. Finalmente, los iones cargados positivamente se transportan al espectrómetro de masas donde son analizados. Con esta técnica se pueden detectar, con gran resolución y rapidez, no sólo los componentes mayoritarios de la muestra sino también trazas presentes a una concentración de hasta partes por billón (ppb).

La capacidad de obtener información de la distribución espacial de los componentes, así como poder analizar lo que se esconde bajo la superficie de determinados materiales, presenta un gran interés en muchos campos entre los que destacamos los siguientes:

- el control de calidad de productos industriales como, por ejemplo, los dispositivos electrónicos,
- las ciencias forenses, en las que se usan los láseres, por ejemplo, para determinar la composición de productos adulterados,
- la investigación biomédica en la que, gracias a los láseres, es posible determinar la distribución de elementos claves en tejidos,
- en geoquímica, especialmente para la identificación de las diferentes fases minerales presentes en una muestra.

También es posible su uso en bioquímica para la obtención de imágenes en 3D, tal como se detallará a continuación.

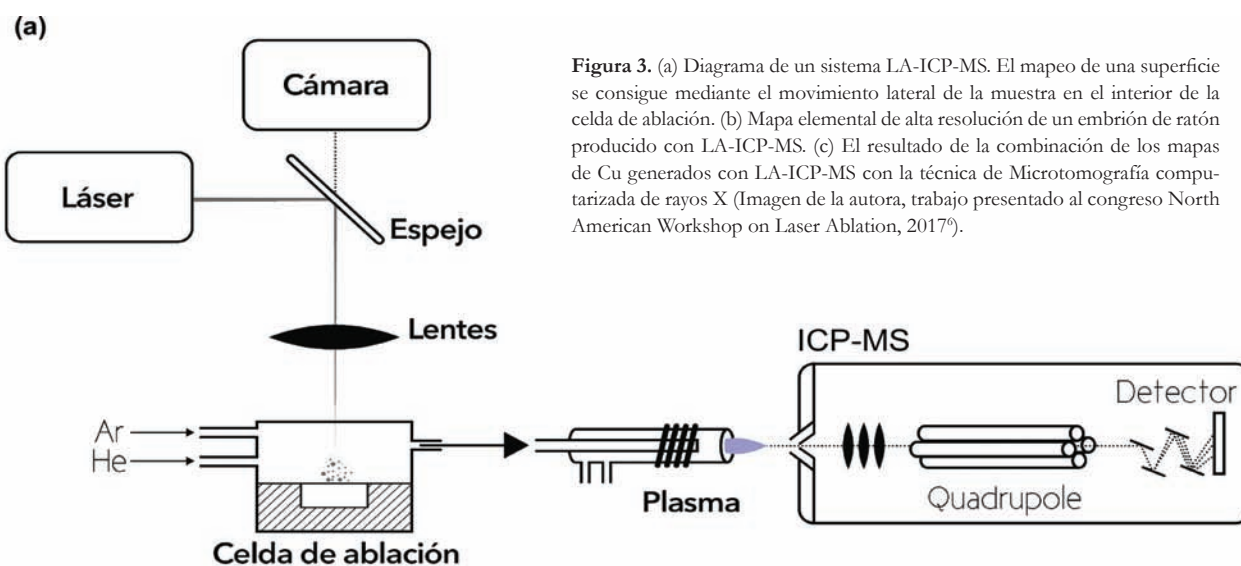
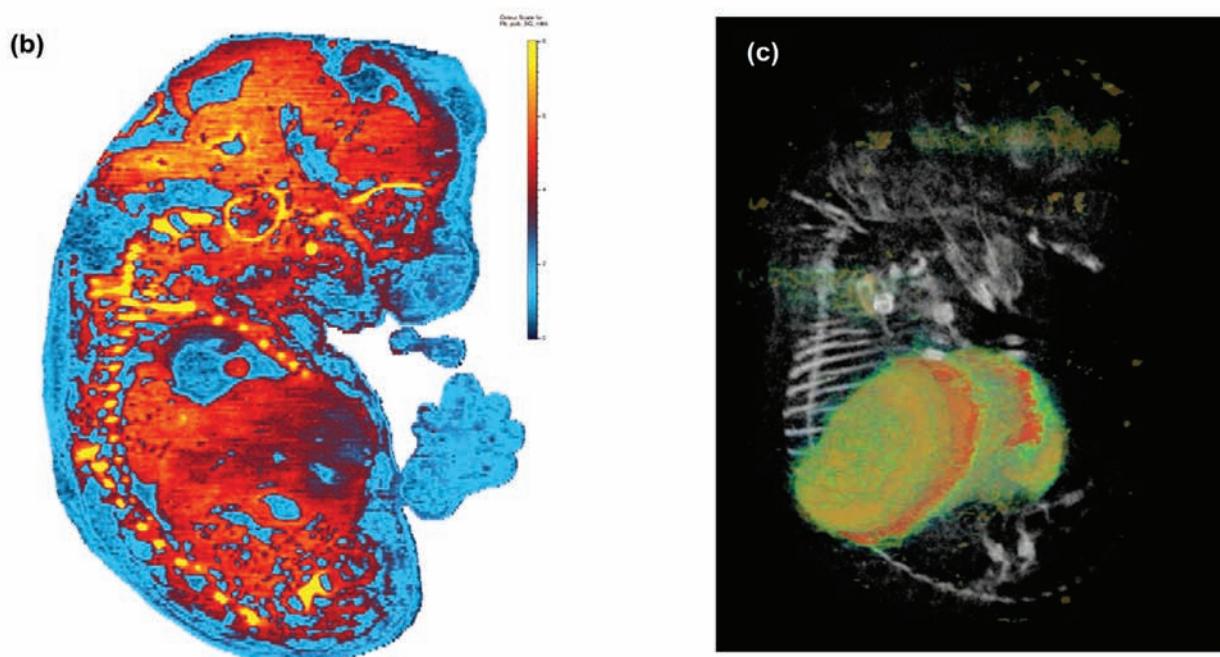


Figura 3. (a) Diagrama de un sistema LA-ICP-MS. El mapeo de una superficie se consigue mediante el movimiento lateral de la muestra en el interior de la celda de ablación. (b) Mapa elemental de alta resolución de un embrión de ratón producido con LA-ICP-MS. (c) El resultado de la combinación de los mapas de Cu generados con LA-ICP-MS con la técnica de Microtomografía computarizada de rayos X (Imagen de la autora, trabajo presentado al congreso North American Workshop on Laser Ablation, 2017°).



Caso de estudio: Bioquímica en 3D

Muchos nutrientes, entre ellos algunos elementos traza y metaloides, desempeñan un rol importante en el metabolismo relacionado con el crecimiento y desarrollo de organismos. La capacidad de estudiar de forma cuantitativa la distribución de estos nutrientes durante las diferentes etapas de desarrollo embrionario permite a los bioquímicos identificar anomalías que podrían estar ligadas a un futuro malfuncionamiento de tejidos y órganos.

Debido a la importancia de este tipo de estudios en el campo de diagnóstico clínico y prevención de enfermedades, en los últimos años se ha considerado el uso de LA-ICP-MS como herramienta para el mapeo de la distribución de nutrientes en tejidos biológicos. Como ya se ha mencionado, la técnica LA-ICP-MS posee muchas ventajas comparada a

otras técnicas alternativas para la creación de imágenes o mapas químicos (alta resolución, análisis rápido, bajo costo, etc.). Una de las ventajas, y quizás la más importante para el caso que nos ocupa, es que LA-ICP-MS permite la simple generación de mapas multielementales lo cual, en el campo biomédico, facilita la correlación directa entre varios nutrientes y las regiones donde éstos se localizan⁵⁻⁶.

- Becker, J. S.; Zoriv, M.; Becker, J. S.; Dobrowolska, J.; Matusch, A., Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in elemental imaging of biological tissues and in proteomics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2007**, *22* (7), 736-744 (📄).
- Pozebon, D.; Scheffler, G. L.; Dressler, V. L.; Nunes, M. A. G., Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, *29* (12), 2204-2228 (📄).

Un estudio reciente⁷ ha demostrado el potencial de la técnica de LA-ICP-MS para la generación simultánea de imágenes elementales provenientes de una muestra compuesta de diferentes tipos de tejidos biológicos como es el caso de un embrión de ratón. La novedad de este estudio se centra en la combinación del análisis elemental por LA-ICP-MS con la técnica de microtomografía computarizada de rayos X, lo cual permite la reconstrucción del modelo químico del embrión en tres dimensiones (**Figura 3**).

Uno de los mayores logros de la visualización de la distribución de elementos químicos en tres dimensiones es que facilita el reconocimiento preciso de microestructuras y alteraciones dentro de los diversos tipos de tejidos. Así, un modelo 3D que incorpora la información de la abundancia de Cu, Zn y P puede ser utilizado para la evaluación del desarrollo de tejido cancerígeno en el embrión⁸. Entre otros estudios de este tipo, por ejemplo, destaca la utilización de LA-ICP-MS para investigar la distribución de Fe en diferentes regiones del cerebro⁹. Esto ha servido para establecer la conexión entre la cantidad y la ubicación de este metal en el cerebro con el riesgo de contraer la enfermedad de Parkinson, la cual se especula empieza durante las etapas tardías del desarrollo embrionario.

LÁSER: Una solución en busca de más problemas

Como ya se dijo al inicio de este breve artículo, hace ya más de cinco décadas la radiación láser se denominó como 'una solución en busca de un problema'. Después de este tiempo las técnicas que usan láseres como fuentes de energía se encuentran a la vanguardia de la investigación científica. Sin embargo, la búsqueda de aplicaciones innovadoras para el láser no se detiene. Esto implica un enorme desafío tecnológico para obtener soluciones completas a problemas globales como la crisis energética y la distribución de recursos.

Actualmente, los retos en el uso de láseres en el campo de química analítica no lo conforman sólo los avances

en la instrumentación, sino también la capacidad de desarrollar estándares certificados para la calibración, así como también la mejora de los programas de computación capaces de analizar eficientemente la cantidad de datos generados por las técnicas como LA-ICP-MS los cuales aumentan día a día significativamente.

Recibido: 16 de agosto de 2017

Aceptado en forma final: 31 de octubre de 2017

BIBLIOGRAFÍA ESENCIAL

Koch, J. y Günther, D., Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Appl. Spectroscopy* **2011**, *65*, 155-217 (□).

Russo, R.; Mao, X.; Liu, H.; Gonzalez, J. y Mao, S., Laser ablation in analytical chemistry-a review. *Talanta*, **2002**, *57*, 425-476 (□).

Winefordner, J. D.; Gornushkin, I. B.; Pappas, D.; Matveev, O. I y Smith, B.W. Novel uses of lasers in atomic spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, *15*, 1161-1189 (□).

7. Paul, B.; Black, J. R.; Marillo-Sialer, E.; Kysenius, K.; Crouch, P.; Hare, D.; Hergt, J. M.; Woodhead, J. D., 'Elemental tomography': coupling 3D LA-ICP-MS and X-Ray Tomography reconstructions of a Mouse Embryo. In *North American Workshop on Laser Ablation*, Texas, USA, 2017.
8. Becker, J. S.; Zoriy, M. V.; Dehnhardt, M.; Pickhardt, C.; Zilles, K., Copper, zinc, phosphorus and sulfur distribution in thin section of rat brain tissues measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: possibility for small-size tumor analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2005**, *20* (9), 912-917 (□).
9. Hare, D.; Reedy, B.; Grimm, R.; Wilkins, S.; Volitakis, I.; George, J. L.; Cherny, R. A.; Bush, A. I.; Finkelstein, D. I.; Doble, P., Quantitative elemental bio-imaging of Mn, Fe, Cu and Zn in 6-hydroxydopamine induced Parkinsonism mouse models. *Metallomics* **2009**, *1* (1), 53-58 (□).