

ESPECTROSCOPIAS INFRARROJA Y RAMAN

José Luis Pérez, Rogelio Murillo y Raúl Gómez

1.0. Introducción

La esencia de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz entrante se puede, en principio, obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio. En algunos casos, la interpretación de tales cambios puede generar un modelo del sistema, como ocurrió en el experimento de Rutherford (aunque, en ese caso, el haz entrante era de partículas). Por otra parte, si ya se cuenta con un modelo general del sistema, el estudio de las modificaciones en el haz entrante permite obtener información cuantitativa asociada con los procesos internos del sistema, así como detalles no contemplados en el modelo general. Consecuentemente, primero se describirá el mecanismo de interacción de la radiación con la materia.

1.1. Absorción.

La luz es una onda electromagnética viajera que se puede describir mediante dos vectores oscilantes mutuamente perpendiculares. Uno de estos vectores está asociado con un campo eléctrico $\mathbf{E}(r,t)$ y el otro con uno magnético $\mathbf{B}(r,t)$. Las longitudes de onda del espectro electromagnético abarcan desde varios kilómetros hasta fracciones de nanómetros; consecuentemente las energías $E = h\nu$ de sus fotones asociados también abarcan una amplia gama de valores. En la Figura 1.1 se muestran diferentes tipos de ondas electromagnéticas según su longitud de onda.

En espectroscopía se suele utilizar el término número de onda $\bar{\nu}$, el cual se define como el número de ondas contenido en una longitud de un centímetro y se expresa como $\bar{\nu} = 1/\lambda$. El número de onda $\bar{\nu}$, la longitud de onda λ y la frecuencia ν están relacionados por

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.1)$$

en donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

Dado que las ondas electromagnéticas transportan una energía $E = h\nu$, la diferencia entre las distintas espectroscopías que existen radica en el tipo de procesos a los que pueden dar lugar. Así, en la espectroscopía de absorción ultravioleta (UV) y visible intervienen transiciones electrónicas del sistema en estudio. En otras palabras, cuando un sistema recibe energía de la luz incidente (UV o visible) se excita hasta alcanzar un nivel electrónico de mayor energía. (Figura 1.2).

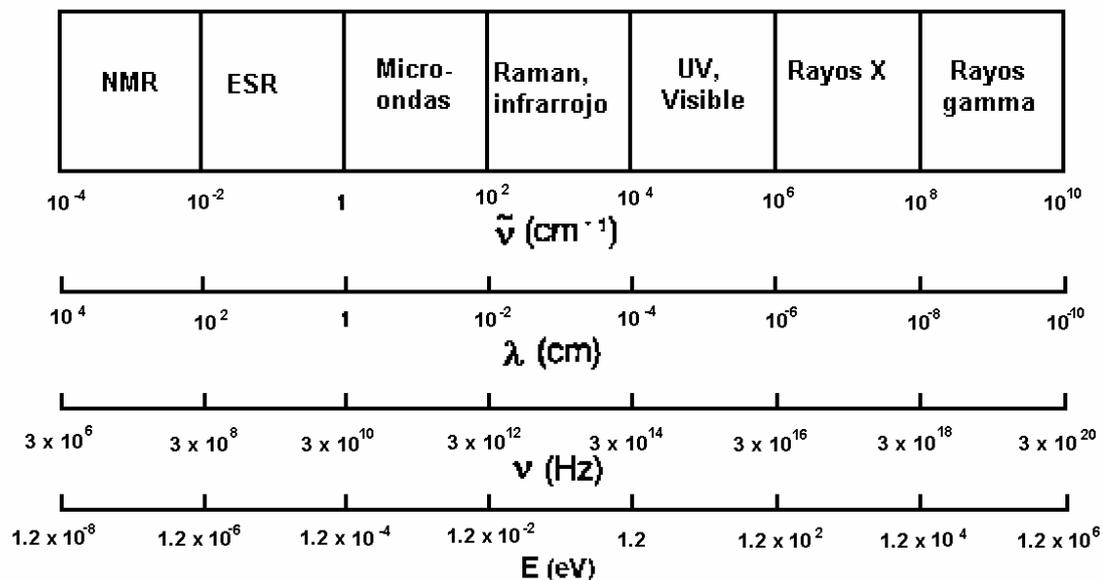


Figura 1.1. Escala que relaciona las diferentes ondas electromagnéticas con su frecuencia (Hz), número de onda (cm⁻¹), longitud de onda (cm) y energía (eV).

Como la luz infrarroja (IR) tiene asociada una menor energía comparada con la UV, la espectroscopía de absorción IR generalmente está asociada a excitaciones vibracionales y rotacionales en moléculas, sin que se produzcan transiciones electrónicas. (Figura 1.3). De tal manera que los espectros infrarrojos se originan a partir de transiciones entre niveles vibracionales de la molécula en el estado electrónico básico y son, por lo general, observados como espectros de absorción en la región del infrarrojo. Desde un punto de vista cuántico, una vibración es activa IR si el momento dipolar de la molécula cambia durante la vibración.

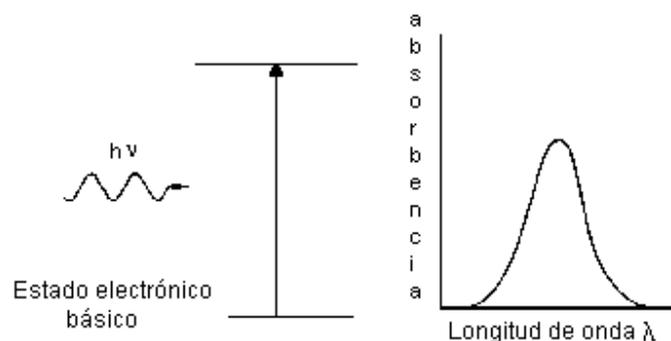


Figura 1.2. El diagrama de la izquierda muestra la absorción de luz por una molécula para alcanzar un nivel de energía más alto. El resultado es el espectro de absorción dibujado a la derecha.

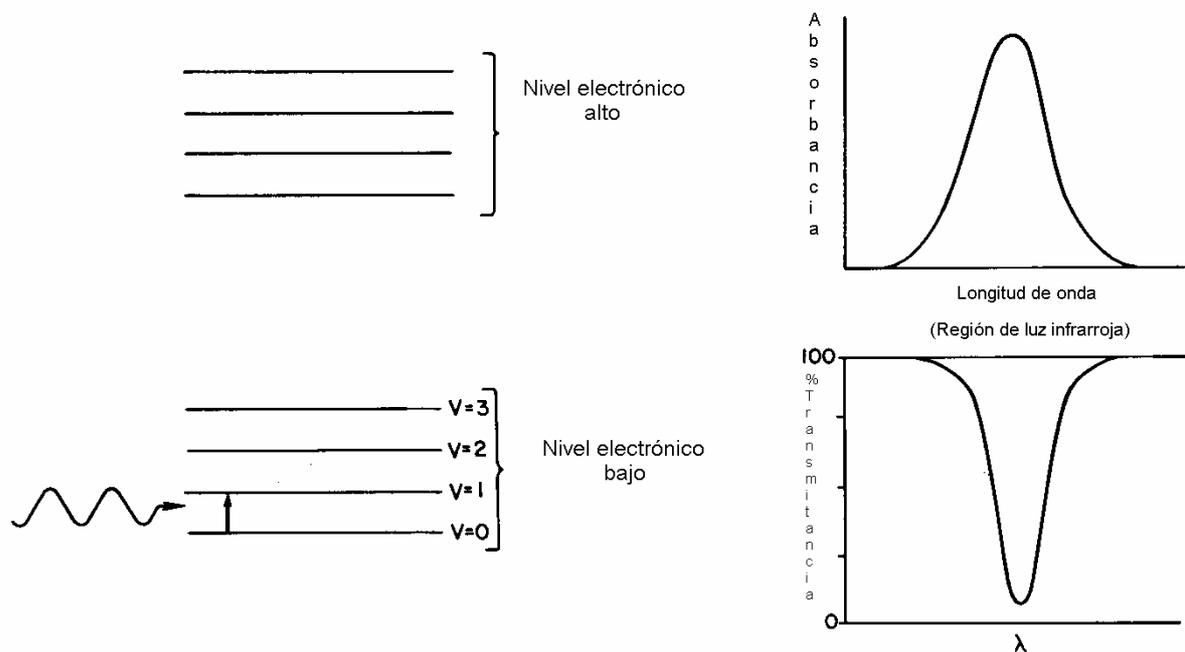


Figura 1.3. El espectro de absorción IR se debe a que la molécula alcanza una energía vibracional más alta. No hay transición electrónica. La absorción IR se puede expresar por la absorción (arriba) o por transmisión (abajo).

1.2. Dispersión.

La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada).

Existen dos tipos básicos de dispersión:

Elástica. Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.

Inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

Es a la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes [1]. En el otro, la luz dispersada tiene mayor

energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes [1]. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente (Figura 1.4).

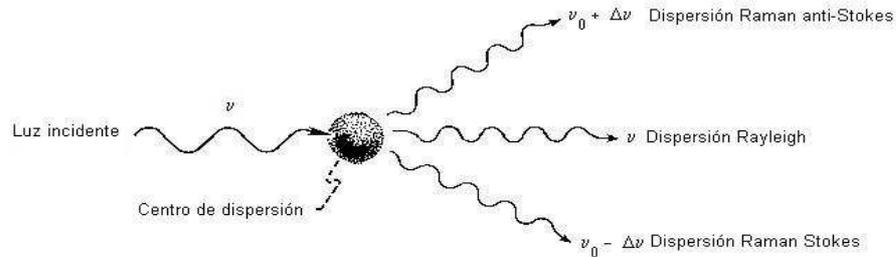


Figura 1.4. Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.

La dispersión Rayleigh es la más común y los objetos se pueden ver debido a este efecto. Se ha demostrado que la eficiencia de dispersión es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. La luz del sol está compuesta por diferentes longitudes de onda y como la longitud de onda de la luz azul es menor que la de la luz roja, se dispersa más que esta última, y es por esta razón que normalmente vemos el cielo azul. Al mirar directamente hacia un amanecer o un atardecer, la luz que recibimos es la que ha sufrido menor dispersión, lo cual percibimos de coloración rojiza. La intensidad depende de la posición desde la cual se observe este fenómeno.

Comparada con la dispersión Rayleigh, la dispersión Raman es menos común en la vida diaria; sin embargo es importante para quien esté interesado en los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas.

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.

La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- 2.- La posición de observación. La intensidad dispersada es una función del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

1.3. Dispersión Raman.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de

mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (Figura 1.5) [2].

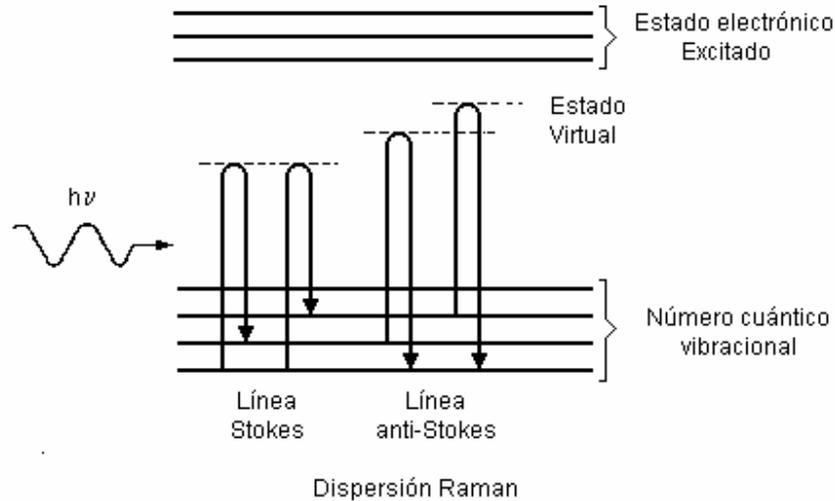


Figura 1.5. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.

1.3.1. Líneas Stokes y anti-Stokes.

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el cambio en la polarizabilidad se puede visualizar cualitativamente como un cambio en la forma de la nube electrónica, como se muestra en la figura 1.6. La nube electrónica alrededor de la molécula de CO_2 se alarga o encoge, alternativamente, en fase con la variación oscilante de la componente eléctrica de la onda electromagnética. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. Como vimos en la figura 1.5, la luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes.

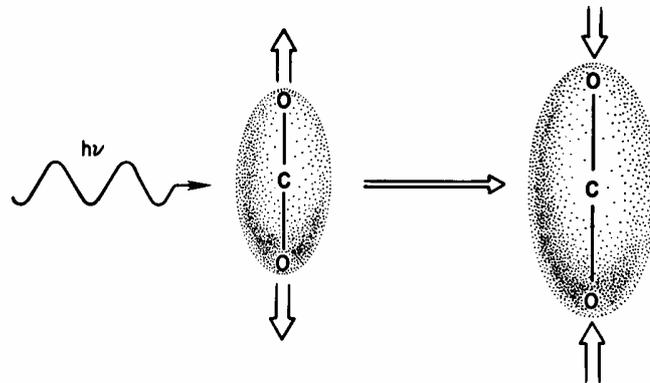


Figura 1.6. Ejemplo de cambio de polarizabilidad. Cualitativamente se puede visualizar como un cambio en la nube electrónica.

Sólo una pequeña fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, así que, por lo general, las líneas Raman son muy débiles (solamente 10^{-6} de la intensidad de la línea Rayleigh) [2]. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia (energía) que la de la luz incidente original, lo cual hace que la observación del efecto sea relativamente difícil. Sin embargo, el advenimiento de los láseres permitió iluminar con un haz monocromático de muy alta densidad de energía, facilitando con ello su observación.

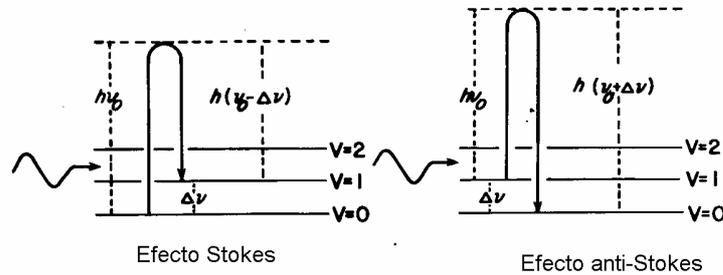
1.3.2. Independencia de la luz incidente.

La diferencia de frecuencia entre la luz dispersada y la incidente es independiente de la longitud de onda de la luz incidente. No se debe confundir esto con el hecho que la intensidad de la dispersión Raman depende de la longitud de onda de la luz incidente y, de hecho, es inversamente proporcional a λ^4 [1,3]. Así, si se excita una molécula con luz verde (514.5 nm o 19436 cm^{-1}) o luz azul (488.0 nm o 20492 cm^{-1}), se obtendrá una línea Raman exactamente a la misma diferencia de números de onda ($\Delta\bar{\nu}$). Es decir, si se toma como origen para medir las longitudes de onda a la longitud de onda incidente, las líneas Stokes y anti-Stokes tienen los mismos valores de longitud de onda (o frecuencias).

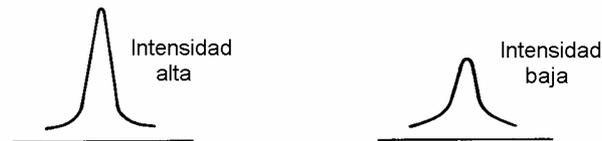
1.3.3. Intensidad de las líneas Stokes y anti-Stokes.

Ya vimos que las líneas Stokes y anti-Stokes tienen valores de frecuencia idénticos. Sin embargo, a temperatura ambiente la línea Stokes tiene una intensidad mayor que la línea anti-Stokes. La línea Stokes se origina cuando una molécula que se encuentra a una energía vibracional baja, es elevada a una energía más alta $h\nu_1$ ($\Delta\nu$ en la Figura 1.7) a causa de la interacción con la luz

incidente, cuya energía es igual a $h\nu_0$. Por otro lado, la molécula que está en un



A baja temperatura la población de moléculas en el nivel de energía $V=0$ es mayor que las que están en $V=1$,



A temperatura alta la población de moléculas en el nivel de energía $V=1$ se incrementa.

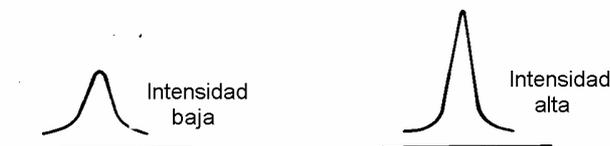


Figura 1.7. Origen de los efectos Stokes y anti-Stokes y sus diferencias en intensidades. La intensidad relativa para cada línea varía con la temperatura. A mayor temperatura existen más moléculas en el nivel de energía $V=1$, donde V es el número cuántico vibracional.

nivel energético vibracional alto pierde la energía $h\nu_1$, por lo tanto, cae a una energía más baja y la luz dispersada incrementa su energía en $h\nu_1$. A bajas temperaturas (o a temperatura ambiente), existen más moléculas con niveles energéticos vibratoriales bajos que moléculas con niveles altos. Así que habrá moléculas que tendrán más transiciones tipo Stokes que transiciones anti-Stokes, y la línea Stokes, en consecuencia, tendrá una intensidad mayor. Cuantitativamente, la población relativa de moléculas queda determinada por la distribución de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.2)$$

donde N_i es el número de moléculas en el estado de energía E_i y N_0 es el número de moléculas en el estado de energía E_0 ; $\frac{N_i}{N_0}$ es la fracción de moléculas que se encuentran en el estado N_i ; k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en kelvin y ΔE es la diferencia de energía entre los estados E_i y E_0 .

Por lo antes mencionado la intensidad de la línea anti-Stokes se incrementa (o la intensidad de la línea Stokes disminuye) cuando la temperatura se eleva. La razón de la línea anti-Stokes a la línea Stokes está directamente relacionada a la fracción de moléculas en un nivel de energía vibracional alto.

1.4. Teoría clásica del efecto Raman

Con el objeto de ilustrar la interpretación clásica del efecto Raman, se tratará el caso simple de una molécula diatómica. Para moléculas más complejas el tratamiento matemático se complica, pero no cambian los aspectos físicos esenciales.

El campo eléctrico de una onda electromagnética (un haz láser) es una función del tiempo y se puede representar por

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (1.3)$$

en donde E_0 es la amplitud vibracional y ν_0 es la frecuencia de la onda electromagnética. Cuando se ilumina a una molécula diatómica con esta radiación, se induce un momento dipolar eléctrico P dado por

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (1.4)$$

en donde α es la polarizabilidad de la molécula. Para una amplitud de vibración pequeña, descrita en términos de la separación internuclear Q , la polarizabilidad α se puede escribir como

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 + \dots \quad (1.5)$$

en donde α_0 es la polarizabilidad para la posición de equilibrio Q_0 , y $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$ es el cambio de α con respecto al cambio en Q , evaluado en la posición de equilibrio. El

desplazamiento nuclear Q de una molécula que vibra con una frecuencia ν_m , está dado por

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_m t, \quad (1.6)$$

de donde se obtiene

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1.7)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t \quad (1.8)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t)] \quad (1.9)$$

El primer término representa un dipolo oscilante que emite luz de frecuencia ν_0 (dispersión Rayleigh), el segundo corresponde a la dispersión Raman de frecuencia $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes) y $\nu_0 - \nu_m$ Stokes). Si $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$ es cero, entonces la vibración no es activa Raman.

Para moléculas complejas, en vez de una polarizabilidad escalar, hay que introducir un tensor de polarizabilidad y hacer el desarrollo correspondiente en términos de las coordenadas normales de la molécula.

1.5. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

En el estudio de las transiciones entre niveles atómicos o moleculares acompañados por la emisión o absorción de radiación, uno está interesado en la interacción del sistema con el campo electromagnético. Como el campo de la radiación oscila, es dependiente del tiempo. Es por eso que para describir dicha interacción se requiere de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. El problema es entonces resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo¹

$$H(t)|\Psi\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \quad (1.10)$$

en donde $H(t)$ es el hamiltoniano completo del sistema. En algunas ocasiones este hamiltoniano se puede escribir de la siguiente manera

¹ Supondremos que el lector está familiarizado con la notación de Dirac.

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad (1.11)$$

en donde H_0 es el hamiltoniano del sistema no perturbado, es decir, en ausencia de influencias externas, y $V(t)$ el potencial de interacción. Supondremos que conocemos la descripción del sistema cuántico no perturbado; es decir, que conocemos las soluciones $|n, t\rangle$ del problema estacionario

$$H_0 |n, t\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |n, t\rangle \quad (1.12)$$

que son de la forma:

$$|n, t\rangle = e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle = e^{-i\omega_n t} |n\rangle \quad (1.13)$$

y que forman un conjunto ortogonal.

La idea principal en la Teoría de Perturbaciones es considerar que la magnitud del potencial de interacción (la perturbación) sea pequeña comparada con las energías asociadas a H_0 (problema no perturbado). De esta manera, se estará considerando al potencial como una perturbación al problema estacionario. Así la solución general $|\Psi\rangle$ del problema original puede expresarse como una combinación lineal de los estados estacionarios

$$|\Psi\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle. \quad (1.14)$$

en donde, naturalmente, la dependencia temporal de los coeficientes $C_n(t)$ estará asociada con la evolución del sistema.

Resolvamos ahora la ecuación (1.10) utilizando (1.11) y (1.14)

$$[H_0 + V(t)] \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle \right] \quad (1.15)$$

o bien

$$\begin{aligned} \sum_n C_n(t) H_0 |n, t\rangle + \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t} V(t) |n\rangle = \\ -\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{-i\omega_n t} |n\rangle - \frac{\hbar}{i} \sum_n C_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |n, t\rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

Multiplicando esta expresión por

$$\langle m, t | = \langle m | e^{i\omega_m t} \quad (1.17)$$

se obtiene

$$\begin{aligned} & \sum_n C_n(t) \langle m, t | H_0 | n, t \rangle + \sum_n C_n(t) \langle m, t | V(t) | n, t \rangle = \\ & -\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} \langle m, t | n, t \rangle - \frac{\hbar}{i} \sum_n C_n(t) \langle m, t | \frac{\partial}{\partial t} | n, t \rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

o bien, utilizando (1.13)

$$\begin{aligned} & \sum_n C_n(t) E_n e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m | n \rangle + \sum_n C_n(t) \langle m | e^{i\omega_m t} V(t) e^{-i\omega_n t} | n \rangle = \\ & = -\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m | n \rangle + \sum_n C_n(t) \hbar \omega_n e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m | n \rangle \end{aligned} \quad (1.19)$$

Como el conjunto de funciones $|n\rangle$ es ortogonal, entonces

$$\sum_n C_n(t) e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m | V(t) | n \rangle = -\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m | n \rangle \quad (1.20)$$

de donde se obtiene la siguiente ecuación diferencial para los coeficientes $C_m(t)$

$$\sum_n C_n(t) e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m | V(t) | n \rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{dC_m(t)}{dt} \quad (1.21)$$

Usando la siguiente notación

$$\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad \text{y} \quad V_{nm} = \langle m | V(t) | n \rangle, \quad (1.22)$$

la ecuación (1.21) queda de la siguiente manera

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{dC_m(t)}{dt} = \sum_n C_n(t) e^{i\omega_{mn}t} V_{mn} \quad (1.23)$$

Para resolver esta ecuación supondremos que la perturbación se inicia en el instante $t=0$ y que justo en ese momento el sistema se encontraba en un estado estacionario $|j\rangle$. Entonces

$$C_n(t=0) = \delta_{nj} \quad (1.24)$$

Si se cumple que $|V(t)| \ll |H_0|$ los coeficientes $C_n(t)$ se pueden tomar como constantes, a primera aproximación, dado que la perturbación afectará muy poco al estado estacionario original $|j\rangle$. Si esto pasa, la ecuación (1.23) se puede escribir como

$$\frac{dC_j^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} V_{jn}(t) e^{i\omega_{jn}t} \quad (1.25)$$

Tomando en cuenta que la perturbación dura un tiempo $t = T$ e integrando la ecuación anterior tenemos que

$$C_j^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^T V_{jn}(t') e^{i\omega_{jn}t'} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} V_{jn}(t) e^{i\omega_{jn}t} dt \quad (1.26)$$

dado que, cuando cesa la perturbación ($t > T$), el coeficiente C_j es independiente del tiempo.

Por otro lado, haciendo un desarrollo de Fourier de $V(r,t)$ se obtiene:

$$V(r,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V(r,\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (1.27)$$

en donde

$$V(r,\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V(r,t) e^{i\omega t} dt \quad (1.28)$$

y podemos escribir

$$V_{jn}(t) = \langle j|V(r,t)|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} d\omega \langle j|V(r,\omega)|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} V_{jn}(\omega) d\omega \quad (1.29)$$

Calculando la transformada inversa se obtiene

$$V_{jn}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V_{jn}(t) e^{i\omega t} dt \quad (1.30)$$

Al comparar esto último con la ecuación (1.26) resulta que

$$C_j^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sqrt{2\pi} V_{jn}(\omega_{jn}), \quad (1.31)$$

que es válida si $|V(r,t)|$ es pequeño.

La probabilidad de transición de un estado $|j\rangle$ a un estado $|n\rangle$, debido a la perturbación, está dada por

$$P_{jn} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{jn}(\omega_{jn})|^2, \quad (1.32)$$

la cual es diferente de cero si $V_{jn}(\omega_{jn})$ lo es. Esto quiere decir que si el espectro energético de la perturbación contiene a la energía $E_j - E_n$, entonces la probabilidad P_{jn} es distinta de cero.

En el caso en el cual se conozca el potencial, podemos conocer específicamente la probabilidad de transición de un estado a otro. Tal es el caso en el que el potencial es de la forma

$$V_{jn}(t) = V_0 \cos \omega t = \frac{V_0}{2} [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}], \quad (1.33)$$

el cual corresponde a una perturbación que es una función oscilante, tal como una onda electromagnética.

Sustituyendo (1.33) en (1.31) tenemos lo siguiente

$$C_j^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sqrt{2\pi} V_{jn}(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V_{jn}(t) e^{i\omega_{jn}t} dt \quad (1.34)$$

o bien

$$C_j^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V_0}{2} [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}] e^{i\omega_{jn}t} dt \quad (1.35)$$

e integrando resulta:

$$C_j^{(1)} = -\frac{V_0}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega+\omega_{jn})t} - 1}{\omega + \omega_{jn}} - \frac{e^{-i(\omega-\omega_{jn})t} - 1}{\omega - \omega_{jn}} \right]. \quad (1.36)$$

De los dos términos que aparecen en la ecuación (1.36), sólo uno de ellos es dominante (resonante), dependiendo de si $\hbar\omega_{jn} = E_j - E_n$ es mayor o menor que cero. Si $\hbar\omega_{jn} = E_j - E_n > 0$ entonces se elimina $\omega + \omega_{jn}$ y la expresión para $C_j^{(1)}$ queda en la forma

$$C_j^{(1)} = \frac{1}{2\hbar} V_0 \frac{e^{-i(\omega-\omega_{jn})t} - 1}{\omega - \omega_{jn}}, \quad (1.37)$$

el cual es el término correspondiente a una emisión. Cuando $\hbar\omega_{jn} = E_j - E_n < 0$ se tiene entonces una absorción y $C_j^{(1)}$ puede escribirse como

$$C_j^{(1)} = -\frac{V_0}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega+\omega_{jn})t} - 1}{\omega + \omega_{jn}}. \quad (1.38)$$

La probabilidad de una transición del estado $|j\rangle$ al estado $|n\rangle$ estará dada por el cuadrado de esta amplitud, emisión o absorción, la cual es

$$P_{jn}(t) = \left| \frac{V_0}{\hbar} \right|^2 \frac{\text{sen}^2\left(\frac{1}{2}(\omega - \omega_{jn})t\right)}{(\omega - \omega_{jn})^2}. \quad (1.39)$$

Estas expresiones describen el proceso usual de la dispersión Rayleigh, en el cual interviene una absorción seguida, después de aproximadamente 10^{-8} s, por una reemisión. Sin embargo, en la dispersión Raman intervienen un estado virtual y dos fotones, así que para su descripción cuántica se requiere de la teoría de perturbaciones a segundo orden. Para ello, se parte de la ecuación 1.23, pero ahora consideramos que los coeficientes del miembro derecho son los recién calculados y con ellos determinamos su valor correspondiente a segundo orden; es decir,

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{dC_j^{(2)}(t)}{dt} = \sum_j C_j^{(1)}(t) e^{i\omega_j t} V_{lj}. \quad (1.40)$$

Pero $C_j^{(1)}(t) = -\frac{2V_{jn} e^{i\omega t}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega+\omega_{jn})t} - 1}{\omega + \omega_{jn}} \right]$ debido a que de la ecuación (1.33) se puede obtener una expresión para V_0 considerando una sola de las exponenciales. Sustituyendo el valor de $C_j^{(1)}(t)$ en (1.40) y desarrollando el álgebra se llega a que la probabilidad de ocurrencia del efecto Raman tiene la forma siguiente

$$P_{n \rightarrow l} \propto \sum_j \frac{V_{jn} V_{lj}}{(\omega + \omega_{jn})(\omega_{lj} - \omega')}, \quad (1.41)$$

en donde $\omega' = \omega - \omega_{nl}$. Sustituyendo ω' por su valor, se llega finalmente a:

$$P_{n \rightarrow l} \propto \sum_j \frac{V_{jn} V_{lj}}{(\omega_{jn}^2 - \omega^2)}. \quad (1.42)$$

Si V_{ik} son elementos de matriz del operador dipolar es decir, si $V_{jk} = \langle j | E \mu | k \rangle$, en donde E es el campo eléctrico y μ el momento dipolar, esta probabilidad de transición es proporcional al cuadrado de la magnitud del campo eléctrico; la sumatoria corresponde a la polarizabilidad, tal como se obtuvo en el tratamiento clásico.

Espectroscopía Raman por transformada de Fourier.

José Luis Pérez M y Raúl W. Gómez G

2.1 Introducción

Actualmente existe una gran variedad de técnicas espectroscópicas muy utilizadas cotidianamente en el quehacer científico. Un ejemplo de ellas es la espectroscopía Raman por transformada de Fourier, la cual tiene la ventaja de que las muestras no requieren de una preparación tediosa y elaborada como en el caso de la espectroscopía IR. A continuación se presenta una descripción de esta técnica, así como del tipo de espectrómetro necesario para realizarla.

En 1928, cuando C. V. Raman descubrió el efecto que ahora lleva su nombre, se creyó que esta técnica podría ser ampliamente aplicada al campo analítico. Esto no fue así, debido a las limitaciones tecnológicas de aquella época. En particular, no se contaba con fuentes luminosas de intensidad adecuada y, además, la fluorescencia producida en la mayoría de los materiales estudiados "ocultaba" la señal Raman. Con el advenimiento de los láseres se resolvió el primer problema y aunque Chantry y Gebbie [1] sugirieron, en 1964, la utilización de láseres en el infrarrojo para disminuir o eliminar la fluorescencia, no fue sino hasta 20 años después que esto fue técnicamente posible. En particular en la actualidad se puede obtener el efecto Raman utilizando un láser de Nd:YAG, que emite una línea de 1064 nm (9395 cm^{-1}) en conjunción con un espectrómetro por transformada de Fourier. Actualmente todos los instrumentos FT-IR tienen la capacidad de ser acoplados con un accesorio Raman para obtener espectros de ese tipo. [2]

La espectroscopía Raman convencional presenta los siguientes problemas: el primero es la fluorescencia de la muestra, el segundo es la escasa precisión en la frecuencia y por lo tanto no se puede tener una sustracción espectral aceptable y, el tercero es que los experimentos de alta resolución son difíciles de realizar. En cambio la espectroscopía FT-Raman en el infrarrojo tiene las siguientes ventajas: Reducción o eliminación de la fluorescencia, alta resolución, detección a baja frecuencia, etc. Tomando en cuenta esto la espectroscopía FT-Raman ha mostrado ser una mejora a la espectroscopía Raman convencional.

2.2 Principio de la espectroscopía FT-Raman.

La espectroscopía Raman convencional mide la intensidad de la radiación como una función de la frecuencia (o del número de onda). Por otro lado, los instrumentos FT miden la intensidad de la luz de muchas longitudes de onda simultáneamente [3]. Este espectro se convierte en uno convencional por medio de una transformada de Fourier. La forma de la onda en el experimento FT-Raman se ilustra en la Figura 1. La Figura 1b muestra la transformada de Fourier, la cual produce un pico a una frecuencia ν . En la Figura 1c. se representa la suma de dos ondas de diferente frecuencia El resultado de la transformada de Fourier da (Fig. 1d) un espectro con dos picos: uno en ω_0 y el otro en $10\omega_0$, donde la frecuencia más baja es la misma que la de la Figura 1b y la otra es diez veces más grande. La

característica esencial de la técnica FT es que se detectan todas las longitudes de onda al mismo tiempo. Esto proporciona una mejora en la resolución, en el tiempo de adquisición del espectro y en la razón señal-ruido (S/R) sobre la espectroscopía Raman convencional.

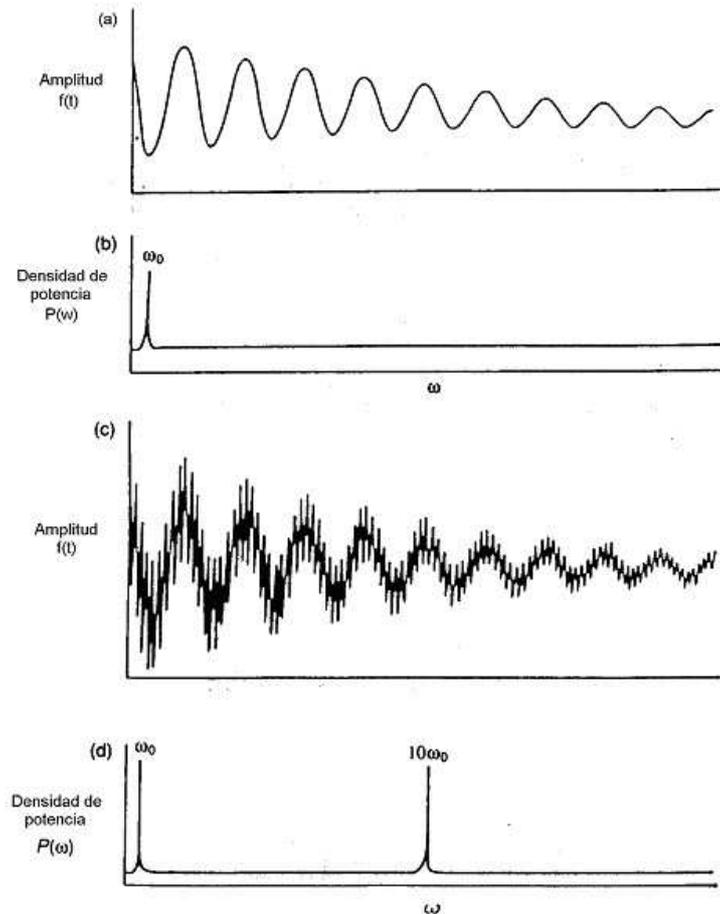


Figura 2.1. Ilustración del funcionamiento de la espectroscopía Raman por transformada de Fourier.

Tanto los instrumentos Raman por transformada de Fourier (FT-R) como los instrumentos infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) miden luz absorbida o emitida por una muestra; esta medida provee información valiosa acerca de la composición química del material estudiado.

Los componentes principales de un sistema por transformada de Fourier son: la fuente de iluminación de la muestra, un colector de la luz dispersada (espejo), el interferómetro y un sistema de detección consistente en un detector, un amplificador y un dispositivo de salida.

En particular, describiremos un módulo Raman acoplado a un espectrómetro FT-IR modelo 800 de la marca Nicolet. Éste sistema se controla con una estación de trabajo modelo 680 que trae integrado un sistema operativo denominado NICOS (NIColet Operating System) que produce la misma compañía.

La fuente usada es un láser Nd:YAG, el cual tiene una línea a 1064 nm (9395 cm^{-1}). El uso de este láser en el infrarrojo cercano (NIR) hace que la intensidad de la luz dispersada sea 16 veces menor que cuando se usa un láser en el visible de 514.5 nm, dado que la sección transversal de la dispersión Raman obedece la relación de ν^4 [4, 5]. La máxima potencia del láser es de alrededor de 5W, sin embargo generalmente se usa una potencia de 1W.

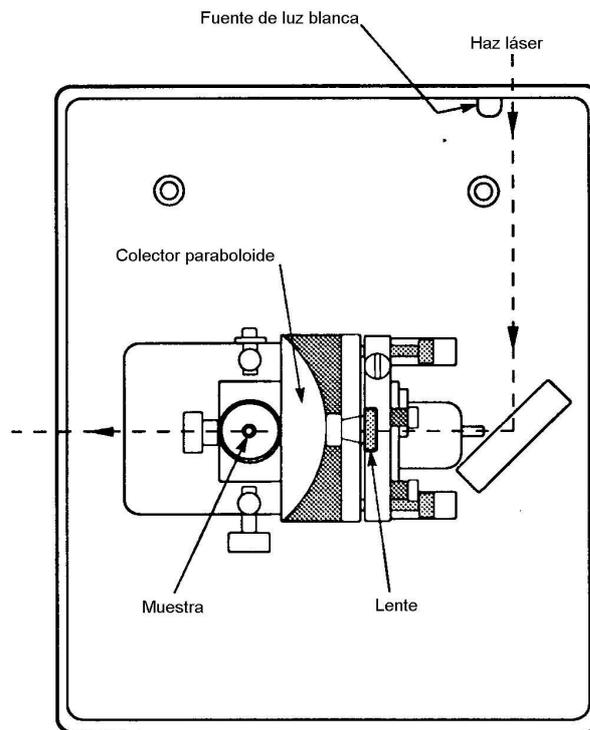


Figura 2.2. Módulo de la muestra.

El módulo donde se coloca la muestra utiliza un sistema de retrodispersión con geometría de 180° . Los componentes del módulo de la muestra se ilustran en la Figura 2. [6]

El haz láser se dirige desde la izquierda mediante un espejo plano para que una lente de silicio, de distancia focal grande, lo enfoque en la muestra. El haz enfocado tiene un diámetro aproximado de $50\ \mu\text{m}$.

La radiación dispersada por la muestra es recogida por un espejo parabólico y dirigida a un filtro, para después llegar al espectrómetro FT-IR. Como se ve en la figura, existe una fuente de luz blanca, la cual se usa para generar un espectro de fondo (background) y con esto tener la posibilidad de hacer correcciones al instrumento.

2.3 Preparación y montaje de las muestras.

El montaje de la muestra depende de las características físicas y ópticas de la misma. Existen tres categorías [6]:

- + Polvos y líquidos
- + Líquidos viscosos
- + Sólidos

Para polvos y líquidos se usa un tubo de NMR (resonancia magnética nuclear) o un tubo capilar de pyrex; esta técnica es de mucha ayuda cuando se tiene una cantidad pequeña de muestra. La Figura 3 ilustra como se coloca la muestra.

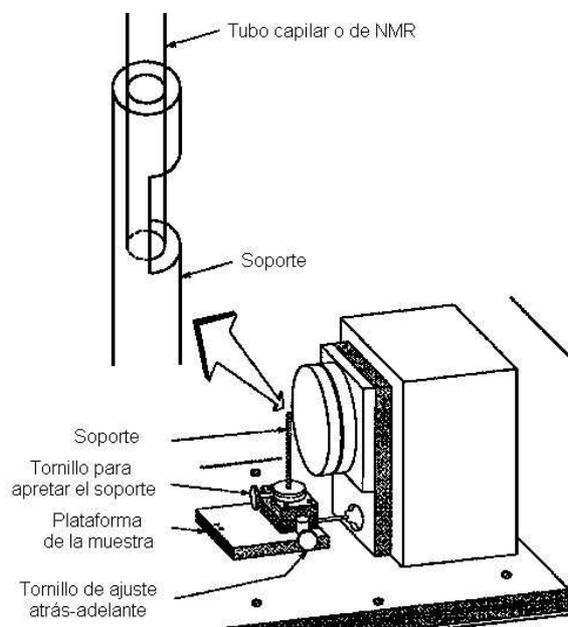


Figura 2.3. Cuando la muestra es polvo o líquido se usa un tubo capilar o de NMR.

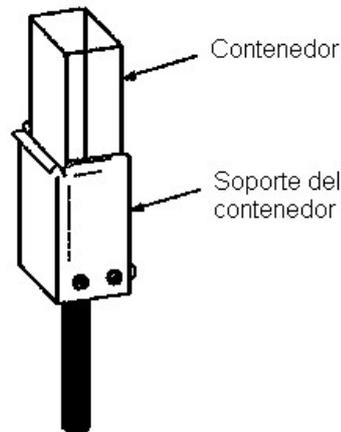


Figura 2.4. Cuando la muestra es un líquido muy viscoso se usa un contenedor adecuado.

Si la muestra es un líquido tan viscoso que no pueda fluir por el tubo capilar e inclusive por el tubo NMR, entonces se usa un contenedor un poco más grande (Figura 4).

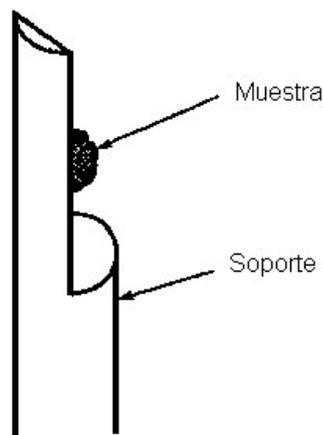


Figura 2.5. Montaje de la muestra cuando se trata de un sólido.

Finalmente si se trata de un sólido, se usa un poste de acero inoxidable al cual se adhiere la muestra (Figura 3.5). En algunas ocasiones es más conveniente, si las características físicas de la muestra lo permiten, pulverizar un pedazo del sólido y utilizar un tubo capilar.

Una de las grandes ventajas que ofrece la espectroscopía FT-Raman comparada con la IR es en la preparación de las muestras. Mientras que en la IR se utilizan técnicas tediosas y elaboradas, como la preparación de muestras sólidas diluidas en bromuro de potasio o pulverizada en aceite y encapsuladas en cloruro de sodio, en la espectroscopía FT-Raman casi no se requiere preparación alguna.

Siguiendo con la descripción de los componentes básicos de un instrumento FT-Raman llegamos al interferómetro, el cual se usa para medir todas las frecuencias ópticas simultáneamente; también modula la intensidad de las frecuencias individuales de la radiación antes de llegar al detector.

Al resultado de un barrido del interferómetro se le llama interferograma, que consiste en una gráfica de intensidad de la luz contra posición del espejo móvil y es una suma de todas las longitudes de onda (ondas coseno) emitidas por la muestra. El interferograma no puede ser interpretado en su forma original, pero usando un proceso matemático llamado transformada rápida de Fourier (FT), se convierte en un espectro, que representa la emisión de la muestra para todas las frecuencias medidas y se usa para la identificación de la sustancia.

2.4 Dispositivo de detección.

En la espectroscopía FT-Raman se usa un láser en el infrarrojo cercano (NIR), específicamente un láser Nd/YAG que tiene una línea a 1064 nm. Para detectar este tipo de radiación se pueden usar distintos detectores.

El detector más usado en los instrumentos FT-Raman es el de arsenuro de indio y galio (IGA, indium gallium arsenide) [7]. Un detector de 1mm tiene un nivel de ruido del orden de 10^{-14} o menor cuando es enfriado.

Otro detector es el de germanio (Ge) de muy alta pureza. El nivel de ruido en este detector se aproxima a 10^{-15} y pueden obtenerse espectros hasta 3500 cm^{-1} . Desgraciadamente, es susceptible a la radiación cósmica y por tanto se debe de proteger de dicha radiación para obtener una señal adecuada [8].

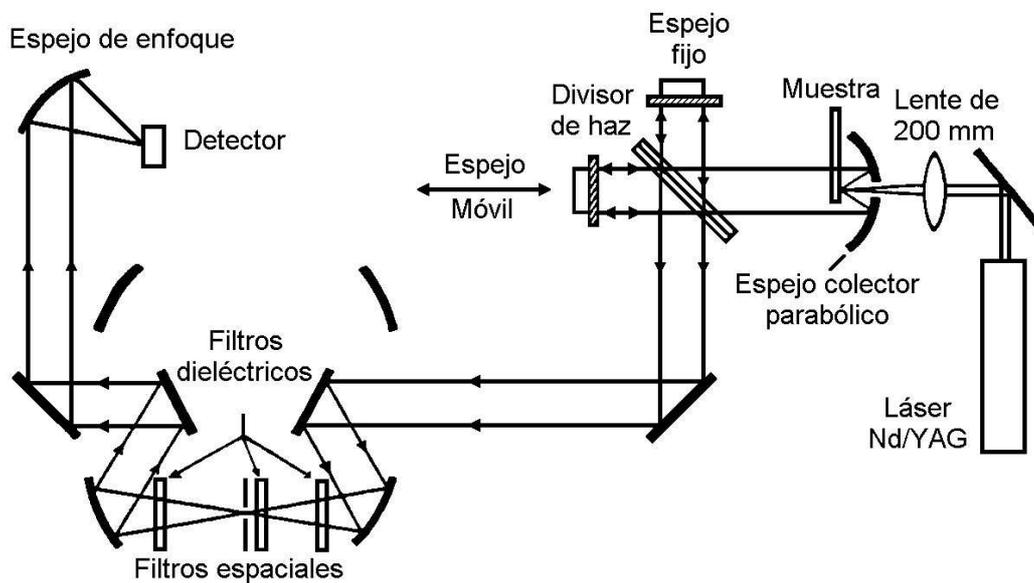


Figura 2.6. Diagrama óptico de un espectrómetro por transformada de Fourier.

También se puede usar un detector de antimonio de indio (InSb). Su nivel de ruido es de 10^{-12} sin usar ningún filtro. Generalmente se usa con láseres que operan en el infrarrojo. Se han propuesto otros tipos de detectores, tales como el IGA de silicio con 256 elementos y, el de silicio-platino con 1024 elementos. La eficiencia cuántica de estos detectores llega al diez por ciento pero el intervalo espectral se amplía a $5\mu\text{m}$.

La Figura 6 muestra un diagrama de la óptica usada en un espectrómetro FT-Raman. Se observa que la radiación del láser se dirige a la muestra por medio de una lente y un espejo parabólico recoge la luz dispersada haciéndola pasar a través de un divisor de haz y un par de espejos (uno móvil y otro fijo) que componen la parte interferométrica. Después de esto, la radiación pasa a través de una serie de filtros dieléctricos para luego ser enfocada en un detector de germanio (Ge) enfriado con nitrógeno líquido. El detector envía una señal a un sistema computacional, el cual se encarga de convertir el interferograma en un espectro convencional por medio de una transformada de Fourier.

La Tabla I muestra las ventajas y desventajas del sistema FT-Raman.

Tabla I. Ventajas y desventajas del sistema FT-Raman.

Ventajas	Desventajas
<p>Reducción o eliminación de la fluorescencia.</p> <p>Alta resolución.</p> <p>Sustracción espectral (se puede ver el 1% de los componentes) en la dispersión no resonante.</p> <p>Detección a baja frecuencia^a.</p>	<p>Absorción en el infrarrojo cercano.</p> <p>Baja sensibilidad.</p> <p>Dependencia de la intensidad de .</p> <p>Dificultad en el estudio de muestras a temperaturas más altas que 150°C debido a la emisión de cuerpo negro de la muestra.</p>
<p>Flexibilidad experimental.</p> <p>En la mayoría de los casos no hay problema de sobresalentamiento.</p> <p>Simultáneamente se detectan las líneas Stokes y anti-Stokes.</p> <p>Uso simultáneo de las capacidades IR y Raman en un solo instrumento.</p>	

^aEn la actualidad los instrumentos comerciales llegan hasta 40 cm^{-1} aproximadamente.

2.4. El problema de la fluorescencia.

Como ya se ha mencionado, sólo una pequeña fracción de la luz que llega a la muestra se manifiesta como dispersión Raman; la mayoría es dispersión Rayleigh. En consecuencia, la dispersión Raman es altamente ineficaz. Si una muestra es fluorescente, generalmente debida a impurezas presentes en la muestra, el espectro Raman se oculta en uno de fluorescencia. Existen diversas formas de eliminarla o suprimirla:

1. Purificación de la muestra. La muestra que será analizada deberá ser bioquímica y ópticamente pura, con lo cual se pueda garantizar que no presente fluorescencia.
2. Exposición prolongada de la muestra a un haz láser. Nadie conoce exactamente por qué bajo una exposición prolongada se suprime la fluorescencia. Una explicación posible es que se “blanquean” las impurezas.
3. Elección de la longitud de onda adecuada. Existen básicamente dos procesos que pueden ocurrir cuando se ilumina un compuesto con radiación visible o UV: i) la muestra (o impureza) absorbe la radiación y la emite como fluorescencia, y ii) la muestra dispersa la luz. La intensidad Raman es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda de la luz incidente ($I \propto \lambda^{-4}$) [4, 5]. Debido a esto se puede elegir, para una muestra dada, una longitud de onda de la luz incidente que dé un máximo en la razón señal-ruido. Así, disminuyendo la longitud de onda de la radiación incidente, se incrementa la intensidad de la luz dispersada. Como la fluorescencia depende de la longitud de onda de la radiación usada para excitar la muestra, se puede cambiar dicha longitud de onda a una en la que no se presente fluorescencia.
4. Promediado de la señal. Si el grado de fluorescencia es pequeño se puede promediar la señal para mejorar la razón señal-ruido y disminuir la fluorescencia. Esto es lo que sucede en los instrumentos FT-Raman.
5. Uso de láser pulsado. Usando un láser pulsado se mejora la calidad del espectro, debido a que el tiempo necesario para producir el efecto Raman es del orden de 10^{-13} - 10^{-11} y el de la fluorescencia de 10^{-9} - 10^{-7} , de tal manera se puede grabar el espectro Raman antes de que se presente la fluorescencia.

2.6 Aplicaciones

A manera de ejemplo de utilización de la espectroscopía Raman, a continuación se muestra (Figura 7) la variación de un espectro al cambiar la concentración relativa en una mezcla de ácido acetilsalicílico (AAS) y ácido cítrico (AC). De hecho, contando con los espectros de AAS y AC puros, la espectroscopía Raman permite una determinación expedita de las concentraciones de estos compuestos en diversos productos medicinales [9].

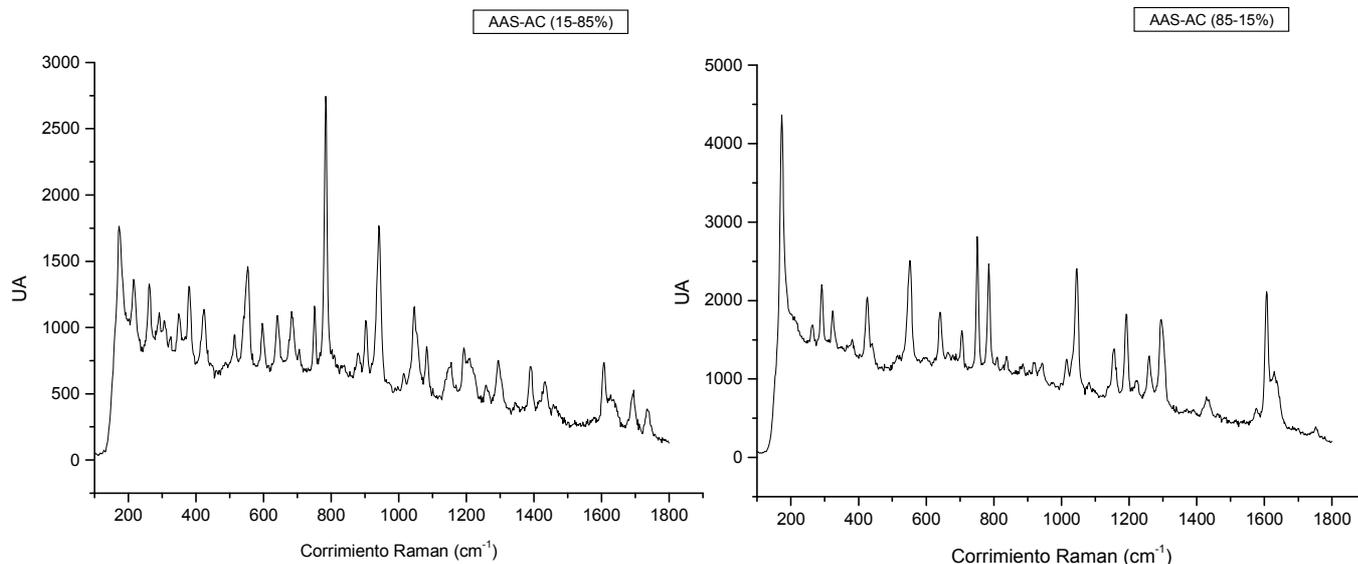


Figura 7. Espectros Raman de dos mezclas de ácido actelisaecilco y ácido cítrico con distintas proporciones de cada componente.

Bibliografía

1. Chantry G. W., Gebbie H. A., Helson C., Nature **203**, 1052 (1964).
2. Hirschfeld T., Chase D. B. Appl. Spectrosc. **40**, 133 (1986).
3. Ferraro J. R., Nakamoto K. *Introductory Raman Spectroscopy*. Primera edición. Academic Press. 1994.
4. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Tercera Edición. John Wiley and Sons. 1978.
5. Barriol J., Rivail Jean-Louis. *Spectroscopies de la Molecule*. Primera Edición. Presses Universitaires de France. 1970.
6. Manual de operación del espectrómetro FT-Raman. Editado por Nicolet Analytical Instruments. 1990.
7. Chase B. *Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared*. John Wiley & sons. 1990.
8. Schrader B. *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (J. R. Ferraro and K. Krishnan, eds.) Academic Press. 1990.
9. Pérez Mazariego J.L., Tesis de maestría. Facultad de Ciencias UNAM, México (2003).