

# ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Raúl Gómez y Rogelio Murillo

La espectroscopía infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing [3.1], quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius [3.1] obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo ( $\text{CH}_3$ ) exhiben una banda de absorción de  $3.45 \mu\text{m}$  y llegó a la conclusión de que la absorción de 'ondas caloríficas' se debe a movimientos intramoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción. También encontró que el efecto no es 'aditivo'; es decir, que no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir del conocimiento de los espectros de los átomos constituyentes.

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

## 3.1. Modos normales de vibración

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de

los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y *frecuencia normal*. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos.

Consideremos una molécula formada por N átomos. Si asignamos coordenadas x, y, z para describir la posición de cada átomo en el espacio, tendremos que toda la molécula queda descrita por 3N coordenadas. Debido a que la molécula puede presentar movimiento traslacional, rotacional y vibracional las 3N coordenadas para describir al sistema pueden asociarse a cada tipo de movimiento de la siguiente manera:

Movimiento	Grados de libertad <sup>1</sup> requeridos para describir el movimiento
Traslación (centro de masas)	3
Rotación (en torno al centro de masas)	2 (para moléculas lineales) 3 (para moléculas no lineales)
Vibración	3N-5 (para moléculas lineales) 3N-6 (para moléculas no lineales)

**Tabla 3.1. Grados de libertad requeridos para describir los movimientos de una molécula.**

Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio (y también por su posición de máximo desplazamiento) al mismo tiempo. Estas oscilaciones periódicas son llamadas *modos normales de vibración*. Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales.

### 3.2. Análisis de los modos normales

La energía potencial V de una molécula puede ser descrita en la forma de una serie de Taylor

$$V = V_0 + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots, \quad (3.1)$$

<sup>1</sup> El número de grados de libertad de una molécula es el número de coordenadas requeridas para describir de forma completa la posición de los núcleos.

en donde  $q_i, q_j, \dots$  son las coordenadas de los núcleos y el subíndice cero indica el estado de equilibrio de la molécula.  $V_0$  es una constante, ya que es la energía potencial correspondiente al estado de equilibrio, y que podemos considerarla igual a cero. El término  $(\partial V / \partial q_i)_0$  corresponde al mínimo de la curva de la energía potencial y por lo tanto también es cero. Ignorando todos los términos distintos de cero, excepto el primero<sup>2</sup>, tenemos que

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j b_{ij} q_i q_j, \quad (3.2)$$

en donde

$$b_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (3.3)$$

De forma similar la energía cinética  $T$  de la molécula, puede ser escrita como una serie,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (3.4)$$

en donde las  $a_{ij}$  son funciones de las masas de los átomos.

Las ecuaciones (3.2) y (3.4) pueden ser usadas para construir el hamiltoniano del sistema, pero los productos cruzados  $q_i q_j$  y  $\dot{q}_i \dot{q}_j$  impiden la separación de variables necesaria para resolver la ecuación de Schrödinger. Este problema puede solucionarse si se utilizan coordenadas normales  $Q$ , de tal forma que

$$\begin{aligned} q_1 &= C_{11} Q_1 + C_{12} Q_2 + C_{13} Q_3 + \dots \\ q_2 &= C_{21} Q_1 + C_{22} Q_2 + C_{23} Q_3 + \dots \\ &\dots \\ q_i &= C_{i1} Q_1 + C_{i2} Q_2 + C_{i3} Q_3 + \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

Si los coeficientes  $c_{ik}$  de esta transformación lineal se escogen de manera apropiada, es posible escribir  $T$  y  $V$  en términos de las nuevas coordenadas de la manera siguiente:

---

<sup>2</sup> Esto constituye una aproximación de oscilador armónico. Al ignorar los siguientes términos se están ignorando los efectos anarmónicos, que sólo son importantes para estados altamente excitados.

$$T = \frac{1}{2}(\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \dots + \dot{Q}_{3N}^2) = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \quad (3.6)$$

y

$$V = \frac{1}{2}(\lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2 + \dots + \lambda_{3N} Q_{3N}^2) = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (3.7)$$

La ecuación de Schrödinger del sistema es entonces

$$\begin{aligned} H\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) &= \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = E \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

y proponiendo que  $\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \psi_1(Q_1) \dots \psi_{3N}(Q_{3N})$ , esta ecuación se separa en 3N ecuaciones del tipo

$$\frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 \psi(Q_i) + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \psi(Q_i) = E_i \psi(Q_i) \quad (3.9)$$

en donde

$$\dot{Q}_i = i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_i} \quad (3.10)$$

entonces la expresión (3.9) puede escribirse como

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \psi(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \psi(Q_i) = E_i \psi(Q_i) \quad (3.11)$$

Cada una de estas ecuaciones corresponde a la ecuación de Schrödinger de un oscilador armónico y la suma de la energía vibracional total está dada por

$$E_{vib} = E_1 + E_2 + \dots + E_{3N-5,6} = \sum_{i=1}^{3N-5,6} E_i \quad (3.12)$$

donde

$$E_i = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_i \quad (3.13)$$

La función de onda total está dada por

$$\psi_{vib} = \psi_n(Q_1)\psi_n(Q_2)\dots\psi_n(Q_{3N-5,6}) = \prod_{i=1}^{3N-5,6} \psi_n(Q_i), \quad (3.14)$$

en donde el subíndice  $n$  denota el nivel de energía de la vibración y la  $i$  el modo particular de vibración.

La función de onda, que es solución de la ecuación (3.11), está dada por

$$\psi_n(Q_i) = N_n e^{-(\alpha_i/2)Q_i^2} H_n(\sqrt{\alpha_i}Q_i), \quad (3.15)$$

en donde  $N_n$  es una constante de normalización dada por  $N_n = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2}$ ,

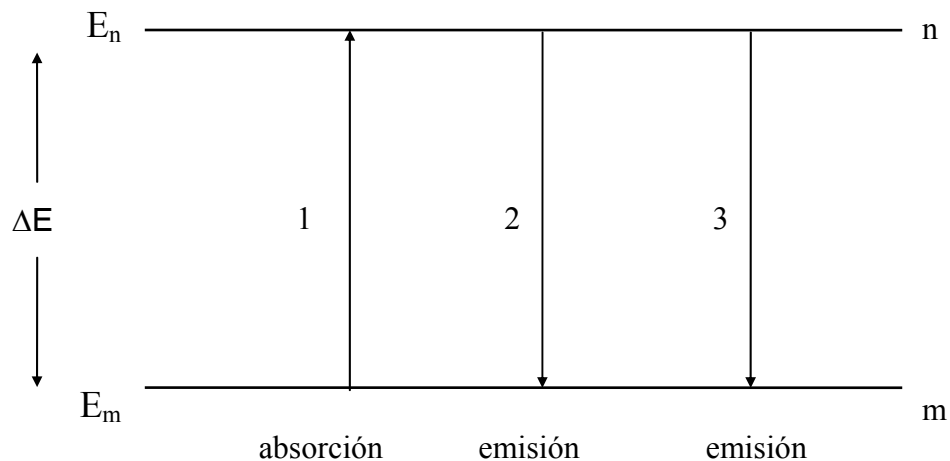
$\alpha_i = \frac{4\pi^2 i}{h} = \frac{2\pi\nu_i}{h}$  y  $H_n(\sqrt{\alpha_i}Q_i)$  es el polinomio de Hermite de orden  $n$ . El número  $n$  es el número cuántico vibracional, el cual es cero para el estado básico, uno para el primer estado excitado, etc..

De esta forma, al suponer el modelo del oscilador armónico simple, se ha separado el movimiento vibracional de la molécula en  $3N-5$  ó  $3N-6$  osciladores armónicos simples en las coordenadas normales  $Q_i$ .

### 3.3. Absorción y emisión de radiación

En la figura 3.1 se encuentran representados dos estados estacionarios  $m$  y  $n$  de una molécula; para nuestros propósitos supondremos que estos estados son vibracionales. A continuación se describen tres procesos que pueden ocurrir cuando este sistema de dos estados es perturbado por radiación de frecuencia  $\nu$  correspondiente a la energía  $\Delta E$ , en donde

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu \quad (3.16)$$



**Figura 3.1. Absorción y emisión entre dos estados  $m$  y  $n$ .**

Estos procesos son:

1) *Absorción*: La molécula  $M$  absorbe un cuanto de luz y es excitada del estado  $m$  al  $n$ .

$$E_m + h\nu \rightarrow E_n. \quad (3.17)$$

2) *Emisión espontánea*: La molécula en el estado  $n$  emite espontáneamente un cuanto de radiación.

$$E_n \rightarrow E_m + h\nu. \quad (3.18)$$

3) *Emisión inducida*: Este es un proceso de emisión diferente al anterior. En este caso se requiere de un cuanto de frecuencia  $\nu$  para inducir un cambio del estado  $n$  al  $m$ .

$$E_n + h\nu \rightarrow E_m + 2h\nu. \quad (3.19)$$

Si esta molécula, estando en su estado  $m$ , se irradia con una fuente que emita un espectro continuo de radiación infrarroja, absorberá cuantos de luz correspondientes a la energía  $\Delta E$ . El espectro así obtenido mostrará una banda de absorción en la frecuencia  $\nu$ .

### 3.4. El espectro infrarrojo

La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula sólo es posible si el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Una vibración es infrarroja activa únicamente si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal,

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \neq 0, \quad (3.20)$$

en donde  $\mu$  es el momento dipolar molecular y  $q$  representa la coordenada normal que describe el movimiento de los átomos durante una vibración normal.

Si la condición de la ecuación (3.20) se cumple (lo cual tiene que ver con la simetría de la molécula), entonces se dice que la vibración es *permitida* o *activa* en el espectro infrarrojo; si esta ecuación no se cumple, se dice que la vibración es *prohibida* o *inactiva*.

Como ya se mencionó, si una molécula presenta un dipolo eléctrico permanente cuando sus núcleos se encuentran en la posición de equilibrio,

entonces su momento variará periódicamente durante la vibración. Nótese que de acuerdo a las leyes clásicas, la molécula debería emitir radiación electromagnética.

Si una molécula diatómica presenta un movimiento oscilatorio, de acuerdo con las leyes de selección de la mecánica cuántica

$$\Delta v = \pm 1, \quad (3.21)$$

Ya que los niveles de energía son equidistantes, sólo se observará una línea en el espectro infrarrojo. Si el potencial de la molécula no corresponde exactamente al de un oscilador armónico, entonces pueden presentarse transiciones con  $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ , etc. Estas transiciones, las cuales son generalmente muy débiles, son llamadas 'sobreamónicos'.

### 3.5. El ancho de los picos

Los picos que aparecen en un espectrograma jamás son infinitamente delgados, aún si pudiéramos disponer de un espectrómetro con una resolución perfecta. A continuación se considerarán tres factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos, así como a su forma.

#### 3.5.1. Ensanchamiento natural

Si el estado  $n$  de la figura 3.1 se encuentra sobrepoblado, entonces las moléculas excitadas decaerán al estado  $m$  hasta que se alcance nuevamente la distribución de Boltzman. El proceso de decaimiento puede ser descrito, a primer orden, como:

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n, \quad (3.22)$$

en donde  $k$  es la constante de cambio a primer orden y

$$\frac{1}{k} = \tau. \quad (3.22)$$

$\tau$  es el tiempo necesario para que  $N_n$  decaiga a  $\frac{1}{e}$  de su valor inicial ( $\tau$  es la vida media del estado  $n$ ).

El principio de incertidumbre de Heisenberg,

$$\tau \Delta E \approx \hbar, \quad (3.23)$$

relaciona la vida media del estado  $n$  con la energía. Esta ecuación muestra que el estado  $n$  tendría una energía exacta sólo si  $\tau$  fuera infinita, pero, ya que esto nunca sucede, los niveles de energía abarcan una banda, resultando en un ensanchamiento (del orden de  $\hbar/\tau$ ) del pico observado en el espectrograma.

### 3.5.2. Ensanchamiento Doppler

La frecuencia de radiación emitida por una molécula depende de la velocidad de ésta relativa al detector. Si un átomo o molécula se están acercando con una velocidad  $V_a$ , entonces la frecuencia  $\nu_a$  a la cual se observa la transición está relacionada con la frecuencia  $\nu$  que se observaría si la molécula estuviera en reposo de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\nu_a = \nu \left( 1 - \frac{V_a}{c} \right)^{-1}, \quad (3.24)$$

en donde  $c$  es la velocidad de la luz. De acuerdo a la distribución de Maxwell existe una dispersión en los valores de  $V_a$  y en consecuencia un ensanchamiento en los picos observados. Cuando la distribución de las velocidades moleculares es de Maxwell-Boltzman, este ensanchamiento está dado por [3.2]

$$\Delta \nu = \frac{\nu}{c} \left( \frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}, \quad (3.25)$$

en donde  $m$  es la masa del átomo o molécula. Este ensanchamiento se manifiesta en el espectrograma en la forma de una curva gaussiana.

### 3.5.3. Ensanchamiento por presión

Cuando existen colisiones entre átomos o moléculas que se encuentran en la fase gaseosa existe un intercambio de energía, el cual tiene como consecuencia un ensanchamiento en los niveles de energía. Si  $\tau$  es el tiempo de recorrido libre entre colisiones y por cada colisión hay una transición entre dos estados, entonces habrá un ensanchamiento  $\Delta \nu$  de la transición correspondiente a

$$\Delta \nu = (2\pi\tau)^{-1}. \quad .26)$$

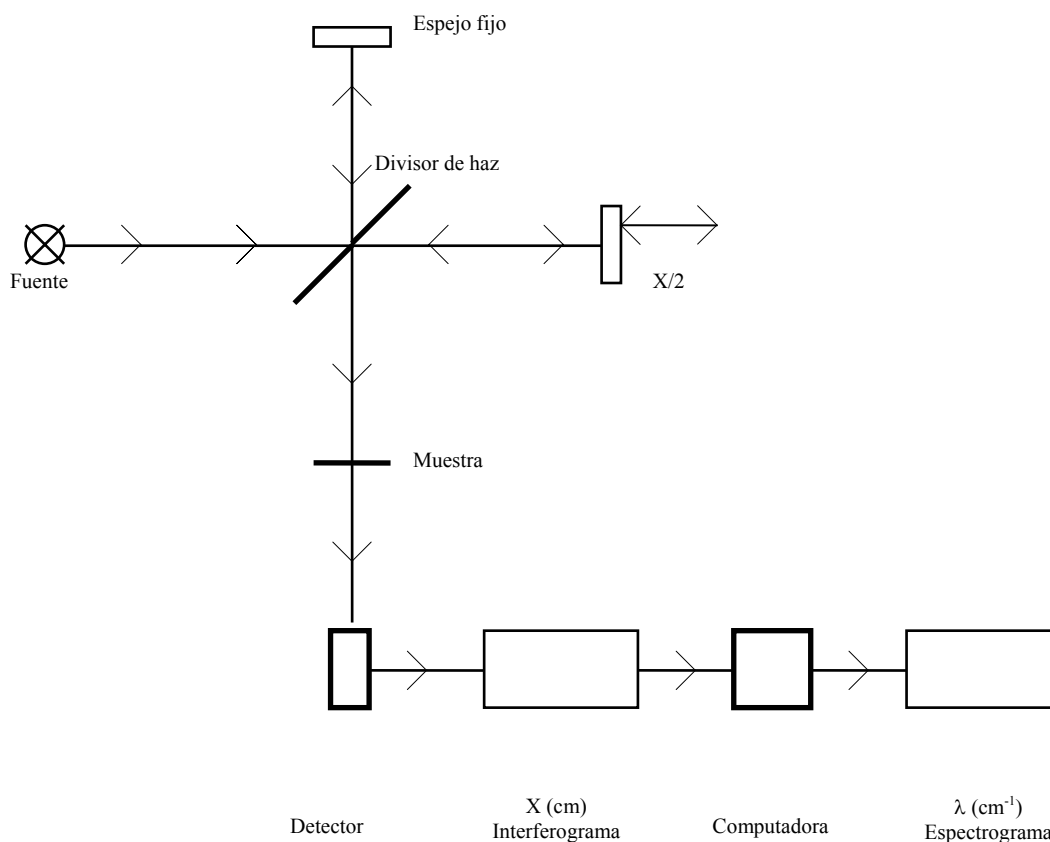
Esta última ecuación se deriva a partir del principio de incertidumbre expresado en la ecuación (3.23).



### 3.6 El espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier.

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. A continuación se hará la descripción de estos últimos, ya que éste es el tipo de aparato del que dispone el Laboratorio.

Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector.



**Figura 3.2. Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.**

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz<sup>3</sup>. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz

<sup>3</sup> En este caso, el divisor de haz consiste de una película muy delgada de germanio. Cabe señalar que el tipo de divisor utilizado depende de la región del infrarrojo que se quiera detectar, en el presente trabajo se trata del infrarrojo medio.

resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector.

Inicialmente el espejo móvil se encontrará en la posición en la que la diferencia de camino óptico de los dos haces es cero. Si el espejo se desplaza una distancia  $x/2$ , entonces la intensidad registrada por el detector será

$$I(x) = I_0 \cos^2(\phi/2), \quad \text{en donde} \quad \phi = \frac{2\pi x}{\lambda} = \frac{2\pi}{c} x\nu. \quad (3.27)$$

Si el espectro de la muestra está dado por la función  $B(\nu)$ , entonces

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos^2\left(\frac{\pi}{c} x\nu\right) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\nu) \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right)\right) d\nu \quad (3.28)$$

La parte de esta expresión que depende de  $x$  es llamada interferograma,

$$J(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\nu) \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right) d\nu. \quad (3.29)$$

El espectro  $B(\nu)$  puede ser calculado a partir del interferograma  $J(\nu)$  como la *transformada coseno de Fourier*

$$B(\nu) \propto \int_0^{\infty} J(x) \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right) dx. \quad (3.30)$$

La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, debido a que después de digitalizar la información ya no se puede trabajar con variables continuas. Es decir, la distancia  $x$  y la frecuencia  $\nu$  pasan a ser variables discretas  $n\Delta x$  y  $k\Delta\nu$ :

$$B(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} J(n\Delta x) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{c} n\Delta x \cdot k\Delta\nu\right). \quad (3.31)$$

La gráfica de  $B(k\Delta\nu)$  contra  $k\Delta\nu$  corresponde al espectrograma digitalizado, y es desplegada en la pantalla de una computadora.

Los espectrómetros por transformada de Fourier poseen ciertas ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos:

- a) El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal "multiplex" porque el detector hace una lectura de todas las

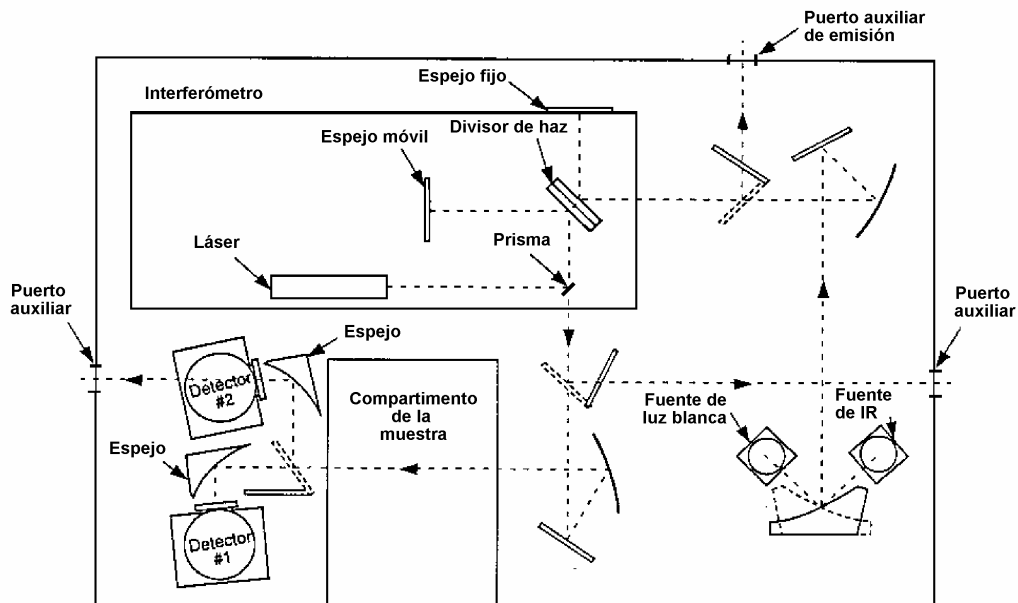
frecuencias de manera simultánea. Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos del orden de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.

- b) No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mayor sensibilidad del mismo.
- c) La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.
- d) En el espectrograma no aparecen las contribuciones por emisión de la muestra. En un espectrómetro por transformada de Fourier, el detector responde a las frecuencias que son moduladas al pasar por el interferómetro. La muestra, casi siempre, se encuentra después del interferómetro y antes del detector. Por lo tanto la radiación que podría ser emitida por la muestra no es modulada y, en consecuencia, no es detectada. Como resultado, no aparecen bandas de emisión en el espectrograma. Tampoco se detecta luz parásita, de tal forma que no es necesario trabajar con condiciones de iluminación especiales.

### **Algunas características adicionales del espectrómetro utilizado**

El aparato utilizado para recabar los datos experimentales es un espectrómetro por transformada de Fourier, marca *Nicolet (System 800)*, cuya resolución normal es de  $4\text{cm}^{-1}$ , aunque se puede trabajar, bajo ciertas condiciones, con una resolución máxima de  $0.09\text{ cm}^{-1}$ [3.3] En la figura 3.4 se presenta un diagrama óptico detallado del mismo.

La fuente utilizada por el espectrómetro es llamada *globar* (glow bar). Consiste en un cilindro de SiC de 6 a 8 mm de diámetro, el cual es conductor a temperatura ambiente. El globar se calienta mediante una corriente eléctrica elevada. Su emisión corresponde a alrededor del 75 % de la de un cuerpo negro a 1400 K [3.4]. Esto significa, de acuerdo a la ley de desplazamiento de Wien ( $\lambda T = 2.8978 \times 10^{-3}\text{ mK}$ ), que la densidad de energía monocromática  $E(\lambda)$  es máxima en  $\lambda = 2.1\ \mu\text{m}$  ( $\lambda^{-1} = 4800\text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde al infrarrojo cercano.



**Figura 3.3. Diagrama óptico detallado del espectrómetro utilizado**

### 3.6.2. Técnicas de transmisión

Los materiales sólidos generalmente presentan demasiada absorción como para permitir la transmisión directa de la radiación infrarroja. Sólo en algunos casos se pueden lograr películas muy delgadas del material que permitan, sin mezclarlo con otros, obtener un espectro por transmisión.

En los sólidos en forma de polvo, además del problema de absorción se presenta otro: gran parte de la radiación transmitida es dispersada. Como la dispersión es proporcional a la diferencia entre los índices de refracción, se obtiene alguna mejoría poniendo el sólido finamente pulverizado en un medio líquido cuyo índice de refracción coincida con el de la sustancia. El medio sirve al mismo tiempo como diluyente. Con frecuencia se usa para este fin aceite de hidrocarburo (nujol), o aceite de un polímero de fluorocarburo (fluorolube); ambos tienen sus propias bandas de absorción. Para preparar esta muestra *pulverizada en aceite*, se muelen unos miligramos del polvo en una gota de aceite hasta que se obtiene una pasta muy fina, que entonces se extiende como una película delgada entre dos capas de cloruro de sodio (NaCl)<sup>4</sup>.

Otra técnica para preparar muestras sólidas diluidas es el método del comprimido de bromuro de potasio (KBr). La muestra se muele con bromuro de

<sup>4</sup> El NaCl y el KBr son materiales transparentes a bandas muy amplias de radiación infrarroja.

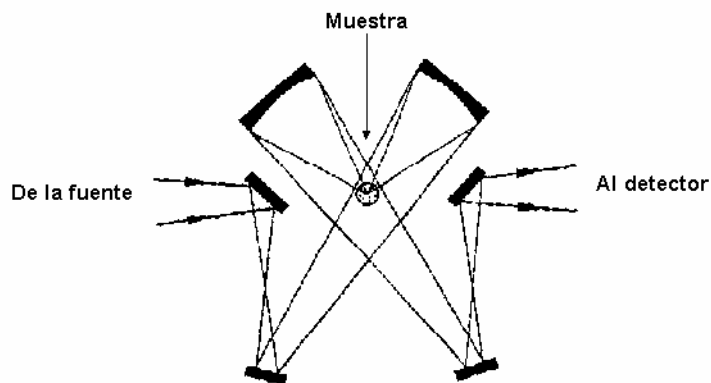
potasio pulverizado y luego se comprime en un troquel, a una presión de 700 kg/cm<sup>2</sup> ( $\sim 7 \times 10^7$  Pa), en una prensa hidráulica. El delgado disco así formado es suficientemente transparente y sólo muestra dispersión apreciable en longitudes de onda menores que 10  $\mu\text{m}$ . Como el bromuro de potasio es higroscópico, y casi es imposible eliminar el agua atmosférica, en las muestras preparadas por este método se observa siempre la banda del OH. Se pueden utilizar otros materiales aparte del bromuro de potasio, a veces el polietileno en polvo ofrece ventajas.

Las técnicas de transmisión antes descritas son destructivas, en el sentido de que es necesario laminar o pulverizar el material que ha de ser analizado.

### 3.6.3. La técnica de reflectancia difusa

La técnica de espectroscopía por reflexión difusa muestra una serie de ventajas al ser comparada con las recién descritas. El carbón, por ejemplo, es una sustancia muy difícil de analizar por la técnica de transmisión, pero se pueden obtener buenos espectros a través de la reflectancia difusa. Muchas sustancias en su estado natural (por ejemplo, polvos y sólidos con superficies rugosas) presentan reflexión difusa; es decir, la luz que incide sobre ellos es dispersada en todas las direcciones.

Existen diferentes accesorios que se acoplan al espectrómetro, generalmente en el lugar del portamuestras, y que permiten obtener espectros por reflexión difusa. El diagrama óptico del aditamento utilizado por el sistema 800 se muestra en la figura 3.4. Consta de dos espejos elipsoidales; uno de los elipsoides enfoca el haz incidente sobre la muestra, mientras que el segundo recoge la radiación que es reflejada de manera difusa.



**Figura 3.4. Esquema óptico del accesorio para reflectancia difusa utilizado.**

La reflectancia difusa es una técnica que ha despertado gran interés, ya que muchas sustancias naturales se comportan como reflectores difusos y tienen superficies que presentan dificultades si se les quiere estudiar con otros métodos. Además los espectros de la mayoría de las muestras sólidas pueden medirse sin ningún tipo de preparación. Esto significa que al no tener que hacer modificaciones

a la muestra, la espectroscopía por reflexión difusa es una técnica de análisis directa y *no destructiva*.

Normalmente no se requiere que el espesor de la muestra sea mayor que 3 mm, que es suficiente para eliminar cualquier posible efecto del portamuestras. Sustancias altamente absorbentes pueden tener espesores menores.

## Referencias

- [3.1] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, New York, 1995, p.2 y ss.
- [3.2] R. Tolman, *The principles of statistical mechanics*, Dover, New York (1980).
- [3.3] Manual de operación del espectrómetro FT-Raman. Editado por Nicolet Analytical Instruments, 1990.
- [3.4] W. Brügel, *Zeitschrift für Physik*, **127**:400 (1950).

## Obras consultadas

- N. Alpert, *IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum/Roseta, New York (1983).
- R. Chang, *Basic principles of Spectroscopy*, Mc-Graw-Hill, New York (1971).
- A. Cross, *Practical infrared spectroscopy*, 3a edición, Butterworths, Londres (1969).
- G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1945).
- M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 3a edición, Wiley, New York (1996).
- B. Schrader, *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press (1990).
- S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic aspects and practical applications*, 2a edición, Springer (1992).
- K. Nakanishi, *Infrared absorption spectroscopy*, Nankodo Company Limited, Tokyo (1962).
- J. Steinfeld, *Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy*, 2a edición, MIT Press, Londres (1989).