



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Colección CBI

Notas de curso

**Introducción a la espectroscopía UV-visible,
infrarroja, Raman, rotacional, RMN, y a la
difracción de rayos X en polvos**

@ItzzyPrin

José Luis Ortiz Quiñonez

Introducción a la espectroscopía UV-visible, infrarroja, Raman, rotacional, RMN, y a la difracción de rayos X en polvos

José Luis Ortiz Quiñonez

Notas de curso



Casa abierta al tiempo

Dr. Gustavo Pacheco López

Rector General

Dra. Esthela Irene Sotelo Núñez

Secretaria General

UNIDAD IZTAPALAPA

Dra. Edith Ponce Alquicira

Rectora de Unidad

Dr. Javier Rodríguez Lagunas

Secretario de Unidad

Dr. Román Linares Romero

Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Introducción a la espectroscopía UV-visible, infrarroja, Raman, rotacional, RMN, y a la difracción de rayos X en polvos

Primera edición: 2026

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco, Núm. 186, Col. Leyes de Reforma 1 A Sección, Alcaldía Iztapalapa, C.P. 09310, Ciudad de México

ISBN Colección: 978-607-28-2107-1

ISBN Volumen: 978-607-28-3736-2



Índice general

1	Prefacio	7
2	Espectroscopía de absorción UV-visible	9
2.1	Introducción a la espectroscopía UV-visible	9
2.2	Niveles de energía en átomos	9
2.3	Niveles de energía en moléculas.	11
2.3.1	Procesos de absorción de radiación en moléculas.	12
2.3.2	Cromóforos	15
2.3.3	Reglas de selección en una transición electrónica.	15
2.3.4	Deducción de la ley de Beer.	17
2.3.5	Aditividad de la ley de Beer	18
2.4	Procesos radiativos estimulados y espontáneos.	18
3	Espectroscopía de absorción en el Infrarrojo	23
3.1	Introducción a la espectroscopía de absorción en el Infrarrojo	23
3.2	Niveles vibracionales en una molécula.	23
3.3	Constantes de fuerza.	25
3.4	Actividad virtual de reforzamiento de conceptos.	25
3.5	Tipos de vibraciones en espectroscopía infrarroja.	26
3.6	Ejemplos de espectros infrarrojo de algunos disolventes comunes.	27
3.7	Vibraciones de flexión en alquenos, aminas y fosfinas.	33
3.8	Estimación del número de modos normales de vibración presentes en una molécula.	33
3.9	Actividad virtual de reforzamiento de conceptos.	34
3.10	Elementos de simetría molecular y grupos puntuales.	35
3.11	Tablas de caracteres y representaciones irreducibles.	35
3.12	Aspectos por tener en cuenta durante la medición de un espectro FTIR o ATR-FTIR.	36

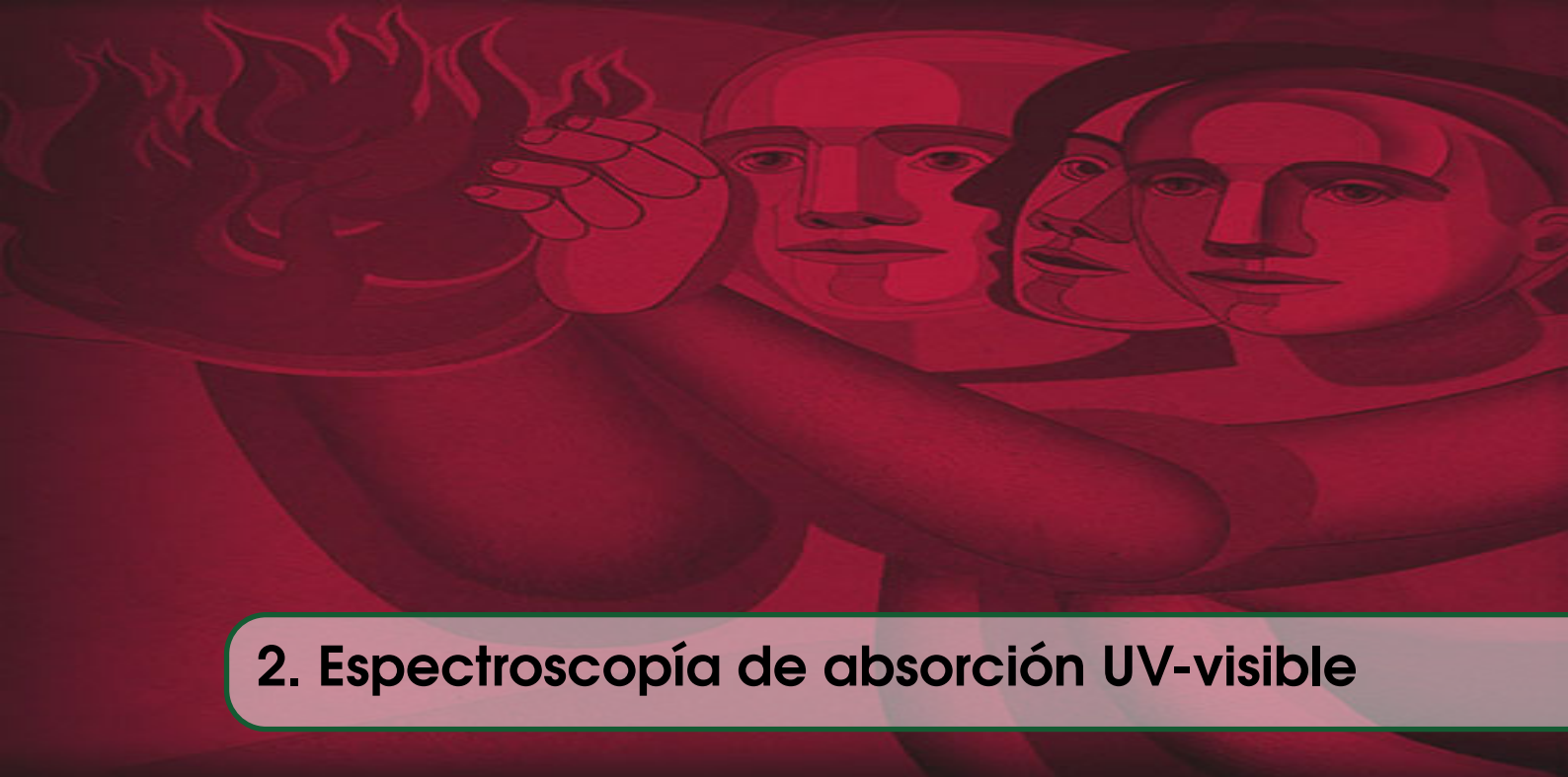
4	Espectroscopía de dispersión Raman	39
4.1	Introducción a la espectroscopía Raman.	39
4.2	Origen del espectro Raman.	41
4.3	Tensor de polarizabilidad.	42
4.4	Aspectos por tener en cuenta durante la medición de un espectro Raman.	43
5	Espectroscopía Rotacional	45
5.1	Niveles de energía rotacionales.	45
5.2	Rotores esféricos.	46
5.2.1	Términos rotacionales	48
5.2.2	Separación de términos rotacionales adyacentes.	48
5.3	Rotores simétricos.	48
6	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	49
6.1	Introducción a la resonancia magnética nuclear (RMN).	49
6.2	Energías de los núcleos en campos magnéticos.	50
6.2.1	Frecuencia de precesión de Larmor.	51
6.3	Características de un espectro de RMN.	52
6.3.1	Parámetros que determinan la intensidad de una señal de RMN.	52
6.3.2	Desplazamiento químico.	52
6.4	Anisotropía magnética.	53
6.5	Procedimiento para calcular el desplazamiento químico de protones en una molécula.	55
6.6	Constantes de acoplamiento	56
6.7	Espectroscopía de RMN de ^{13}C .	57
6.8	Efecto Nuclear Overhauser.	57
7	Difracción de rayos X en polvos	61
7.1	Conceptos generales de cristalografía.	61
7.1.1	Operaciones de simetría	62
7.2	Ley de Bragg.	63
7.3	Determinación del tamaño de cristalita usando la ecuación de Scherrer.	63
7.4	Determinación del tamaño de cristalita y microtensiones usando la ecuación de Williamson-Hall.	64
7.5	Factor de estructura.	66
7.6	Índices de Miller.	67
	Bibliografía	68



1. Prefacio

Estas notas de curso contienen fundamentos de espectroscopía ultravioleta-visible, espectroscopía infrarrojo, espectroscopía Raman, espectroscopía rotacional, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X en polvos; y sirven como primer acercamiento a algunos de los principales conceptos involucrados en varias espectroscopías y en difracción de rayos X abordados en la UEA Métodos Espectroscópicos Aplicados a la Química, impartida en el Posgrado de Química de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería. También sirve de apoyo a la UEAs proyecto terminal I y II y servicio social para los estudiantes que decidan realizar trabajo de investigación en el área de espectroscopía o difracción de rayos X. En este material didáctico se proporcionan algunos espectros que sirven de material de estudio. Asimismo, se incluyen algunas actividades de reforzamiento virtual que permiten afianzar los conceptos incluidos en las UEAs mencionadas. Adicionalmente, se proporcionan algunas recomendaciones sobre cómo realizar la medición de las muestras para obtener un espectro o un difractograma de calidad.

Jose Luis Ortiz Quiñonez



2. Espectroscopía de absorción UV-visible

2.1 Introducción a la espectroscopía UV-visible

En este capítulo se describen los principios generales de la espectroscopía UV-visible, la cual se basa en la absorción de radiación electromagnética en el rango de 190 a 800 nm por parte de especies orgánicas, inorgánicas y biológicas (1). Cuando las especies absorben radiación electromagnética se producen transiciones entre orbitales moleculares. La presencia de ciertos tipos de enlaces y grupos funcionales en las moléculas determina la longitud de onda en la cual ocurre la absorción (2). Esta técnica se basa en la medición de la transmitancia (T) o absorbancia (A) de soluciones contenidas en celdas transparentes (1). Esta técnica permite la cuantificación de las especies mencionadas mediante la realización de una curva de calibración usando soluciones de diferente concentración preparadas a partir de un estándar (3).

El instrumento utilizado para medir los espectros de absorción UV-visible es un espectrofotómetro que consta principalmente de una fuente de radiación magnética, un monocromador, una celda (que puede ser de cuarzo, vidrio o un polímero) donde se coloca la muestra, un detector de la radiación transmitida por la muestra, y un computador para el procesamiento y presentación de los datos en forma de espectro, tal como se muestra en la figura 2.1. Algunos espectrofotómetros incluyen un sistema de enfriamiento de la muestra para cuando se requieren mediciones a baja temperatura.

2.2 Niveles de energía en átomos

Los electrones en los átomos se encuentran ubicados en orbitales atómicos. En estos orbitales se pueden ubicar un máximo de dos electrones, los cuales deben tener espín opuesto. Para el llenado de los orbitales atómicos se debe empezar a llenar primero los orbitales de menor energía siguiendo el principio de Aufbau. Los electrones en cada orbital están identificados por un conjunto de cuatro números cuánticos:

- Número cuántico principal (n) que especifica el nivel de energía. Los valores que puede tomar n son números enteros positivos (1, 2, 3, 4, ...). La energía está especificada por la ecuación 2.1.

$$E_n = \frac{\mu e^2 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 (\hbar)^2 n^2} \quad (2.1)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, Z es el número atómico del elemento, e es la carga del electrón, $\hbar$ es la constante de Planck dividida entre 2π , y n es el nivel de energía.

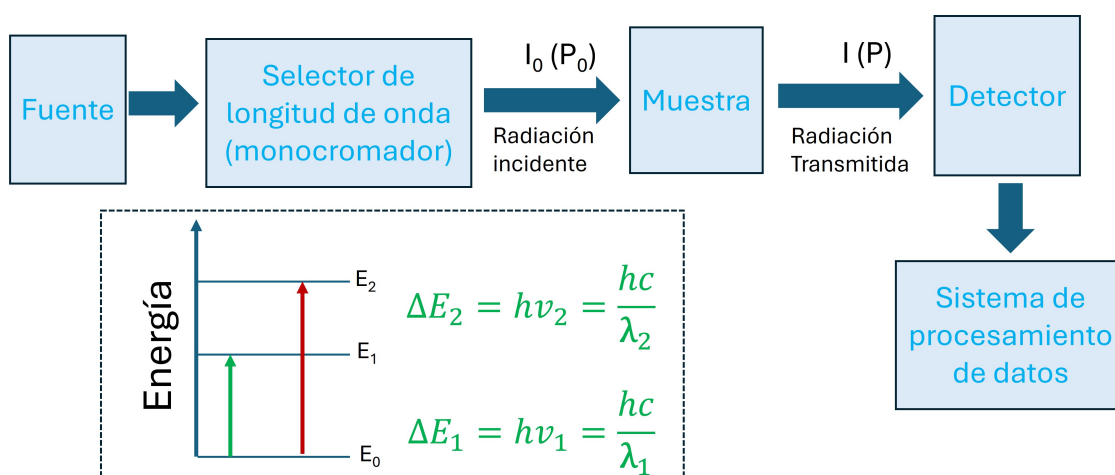


Figura 2.1: Esquema con los componentes principales de un espectrofotómetro UV-visible y niveles de energía involucrados en una transición electrónica.

Tabla 2.1: Valores que pueden tomar los números cuánticos de los diferentes orbitales atómicos.

n	l	m_l	símbolo	máximo de electrones por subnivel
1	s	0	s	2
2	s	0	s	2
	p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z	6
3	s	0	s	2
	p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z	6
	d	-2, -1, 0, +1, +2	$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	10
4	s	0	s	2
	p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z	6
	d	-2, -1, 0, +1, +2	$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	10
	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$4f_{x^3}, 4f_{y^3}, 4f_{z^3}, 4f_{y(z^2-x^2)}, 4f_{xyz}, 4f_{x(z^2-y^2)}, 4f_{z(x^2-y^2)}$	10

- Número cuántico de momento angular orbital (l) que especifica la magnitud del momento angular del electrón. El momento angular está dado por la ecuación 2.2.

$$\text{Momento angular} = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (2.2)$$

donde $l = 1, 2, 3, \dots, n-1$. Cuando l toma los valores de 0, 1, 2 y 3, a los orbitales se les asigna las letras s, p, d y f, respectivamente. La letra s se debe a que los orbitales tienen forma esférica. Los orbitales con la letra p toman su nombre porque están asociados a la banda principal en los espectros de emisión. La letra d toma su nombre porque en los espectros de emisión están asociados a unas bandas de emisión difusas.

- Número cuántico magnético (m_l) que especifica la componente a lo largo del eje z del momento angular, el cual está dado por $(m_l\hbar)$. Los valores que puede tomar m_l son desde $-l$ hasta $+l$. Por ejemplo, cuando el valor de $l = 1$, m_l toma los valores de -1, 0 y +1. Estos tres valores de m_l se representan con los orbitales p_x, p_y y p_z .
- Número cuántico de espín (m_s) que indica la orientación del espín. Los valores que puede tomar el espín son $-1/2$ y $+1/2$.

En la tabla 2.1 aparecen los valores que puede tomar los diferentes orbitales atómicos (4). En la página con nombre *The Orbitron* se pueden visualizar las formas de los diferentes orbitales atómicos en tres dimensiones (5).

En la figura 2.2a aparece un esquema donde se muestran algunos orbitales atómicos de un átomo de sodio, involucrados en transiciones electrónicas promovidas por luz visible o ultravioleta.

Por otra parte, en la figura 2.2b aparece un diagrama donde se muestra los niveles de energía (orbitales moleculares) involucrados en la absorción de radiación visible y ultravioleta (UV) por una molécula.

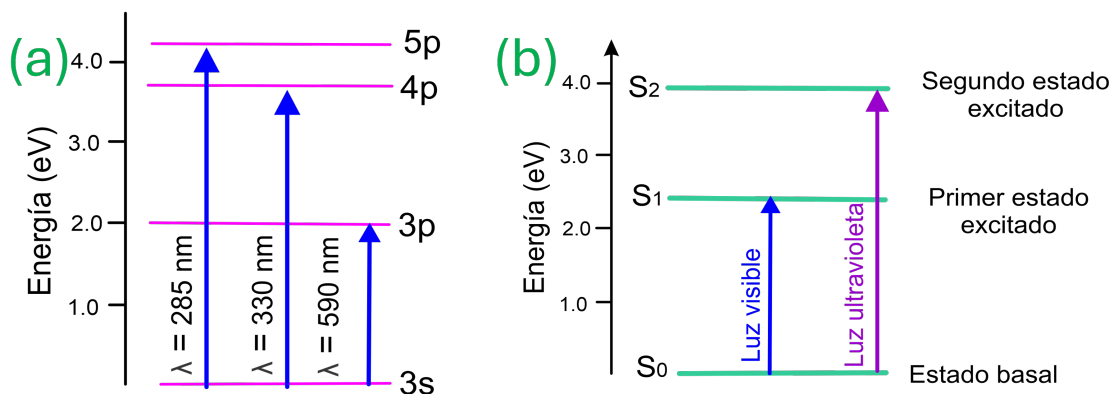


Figura 2.2: (a) Diagrama de niveles de energía parcial para el sodio, que muestra las transiciones electrónicas que resultan de la absorción en 590, 330 y 285 nm. Las flechas indican las transiciones electrónicas. (b) Diagrama de niveles de energía que muestra algunos de los cambios de energía que ocurren durante la absorción de radiación visible y ultravioleta (UV) por una molécula.

2.3 Niveles de energía en moléculas.

La descripción anterior corresponde a electrones en átomos aislados. Sin embargo, cuando dos o más átomos se enlazan para formar una molécula, los niveles de energía se forman por el traslape de orbitales atómicos que cumplan ciertos requisitos de orientación, energía y simetría de las funciones de onda que componen los orbitales atómicos. Los orbitales generados se denominan orbitales moleculares, los cuales se caracterizan por un valor de energía y ciertas propiedades de simetría. Los orbitales moleculares generados se clasifican como enlazantes, antienlazantes y de no enlace, representados por las letras σ , σ^* , π , π^* y n , como se muestra en la figura 2.3 (6). Para que ocurran transiciones electrónicas entre estos niveles de energía, normalmente se requiere hacer incidir radiación electromagnética en el rango de ultravioleta o visible del espectro electromagnético.

A manera de ejemplo, en la figura 2.4 se muestran los diagramas de orbitales moleculares de la molécula CO. Para construir el diagrama de orbitales moleculares, se colocan los orbitales atómicos en orden de energía; los orbitales atómicos con menor energía se colocan más profundos en el diagrama. El orbital atómico 2s del átomo de oxígeno está más profundo en el diagrama que el orbital 2s del átomo de carbono porque el átomo de oxígeno es más electronegativo que el átomo de carbono. Por la misma razón, en el diagrama de orbitales moleculares, los orbitales atómicos 2p del átomo de oxígeno están ubicados más profundos que los orbitales atómicos 2p del átomo de carbono.

Los orbitales atómicos 2s se traslapan para formar los orbitales moleculares 2σ y $2\sigma^*$. El orbital molecular 2σ es enlazante porque tiene menor energía que los orbitales atómicos de partida para su formación, es decir, los orbitales atómicos 2s del O y del C. En contraste, el orbital molecular $2\sigma^*$ es antienlazante porque tiene mayor energía que los orbitales atómicos de partida para su formación, es decir, los orbitales atómicos 2s del O y C. Generalmente, para denotar los orbitales moleculares antienlazantes se les agrega un asterisco (*) en forma de superíndice. Por otra parte, al combinar los tres orbitales moleculares 2p del átomo de carbono con los tres orbitales moleculares 2p del átomo de oxígeno, se forman seis orbitales moleculares. El orbital molecular que contiene los electrones con mayor energía se denomina *highest occupied molecular orbital* (HOMO, por sus siglas en inglés). El orbital molecular desocupado con menor energía se denomina *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO, por sus siglas en inglés). Los electrones en el HOMO se utilizan para formar enlaces con metales de transición, por ejemplo con el ion Pt(II). Cuando el monóxido de carbono está coordinado a un metal de transición, el orbital antienlazante π^* se usa en los procesos de retrodonación de electrones. En el proceso de retrodonación, los electrones en

los orbitales atómicos del metal de transición transfieren electrones a los orbitales moleculares desocupados del ligante, en este caso del monóxido de carbono.

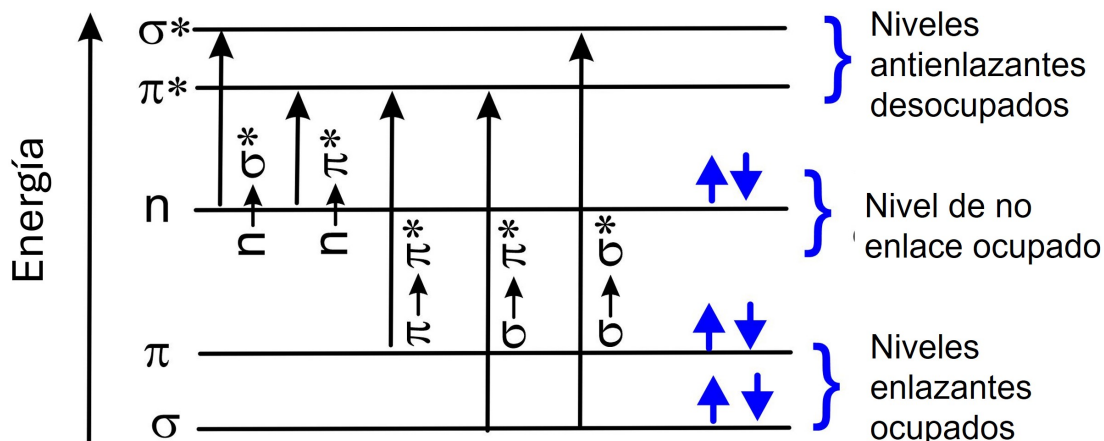


Figura 2.3: Niveles de energía electrónicos y los diferentes tipos de transiciones que pueden ocurrir en una molécula. Las flechas representan las posibles transiciones electrónicas. Figura adaptada de la referencia (6)

Para la construcción de los diagramas de orbitales moleculares, primero se colocan los orbitales atómicos de los elementos involucrados y luego se realizan unas representaciones irreducibles adaptadas a la simetría. A manera de ejemplo, en la figura 2.4 se muestra el diagrama de orbitales moleculares de la molécula monóxido de carbono. Para formar esta molécula se necesita combinar los orbitales atómicos de los átomos de carbono y de oxígeno. El átomo de carbono proporciona cuatro electrones (dos en orbital atómico 2s y dos ubicados en los orbitales atómicos 2p) y el átomo de oxígeno proporciona seis electrones (dos localizados en el orbital atómico 2s y cuatro ubicados en los orbitales atómicos 2p). Por cada orbital atómico utilizado se forma un orbital molecular. Los orbitales moleculares formados se representan por líneas horizontales de color azul.

2.3.1 Procesos de absorción de radiación en moléculas.

Cuando las moléculas son irradiadas por un fotón de la región UV-Vis del espectro electromagnético, dicho fotón puede ser absorbido y promover el salto de un electrón del estado basal de la molécula a un estado excitado, tal como se muestra en la figura 2.5. Cuando la longitud de onda del fotón se encuentra en la región infrarroja del espectro electromagnético, la molécula puede absorber dicho fotón para realizar transiciones entre niveles vibracionales. Por otra parte, cuando la radiación se encuentra en la región visible o ultravioleta, la molécula puede absorber dicho fotón para promover transiciones de electrones entre el estado electrónico basal y un estado electrónico excitado, tal como se indica con las flechas de color azul o morado en la figura 2.5. Cuando la energía de los fotones está en la región infrarroja del espectro electromagnético, generalmente no ocurren transiciones electrónicas sino vibracionales. Las transiciones entre niveles vibracionales y electrónicos descritas para moléculas también pueden ocurrir en otras especies como compuestos de coordinación, semiconductores, sólidos, etc. Debido a que fotones de diferente energía pueden promover la transición electrónica entre el estado electrónico basal y un mismo estado electrónico excitado, las bandas que aparecen en un espectro UV-visible son anchas.

Además de los procesos de absorción, en las moléculas también pueden ocurrir procesos de emisión desde un estado excitado a un estado de menor energía. En la figura 2.6 se muestra un diagrama más completo que el mostrado en la figura 2.5, en el que se exhiben tanto los procesos de absorción como los procesos de emisión. Este diagrama se denomina diagrama de Jablonski. Los procesos de absorción electrónica ocurren entre el estado basal (S_0) y un estado electrónico excitado (S_1 , S_2 , T_1). Asociado a cada nivel electrónico hay un conjunto de niveles vibracionales que se representan por medio de líneas horizontales delgadas. Adicionalmente, a cada nivel vibracional

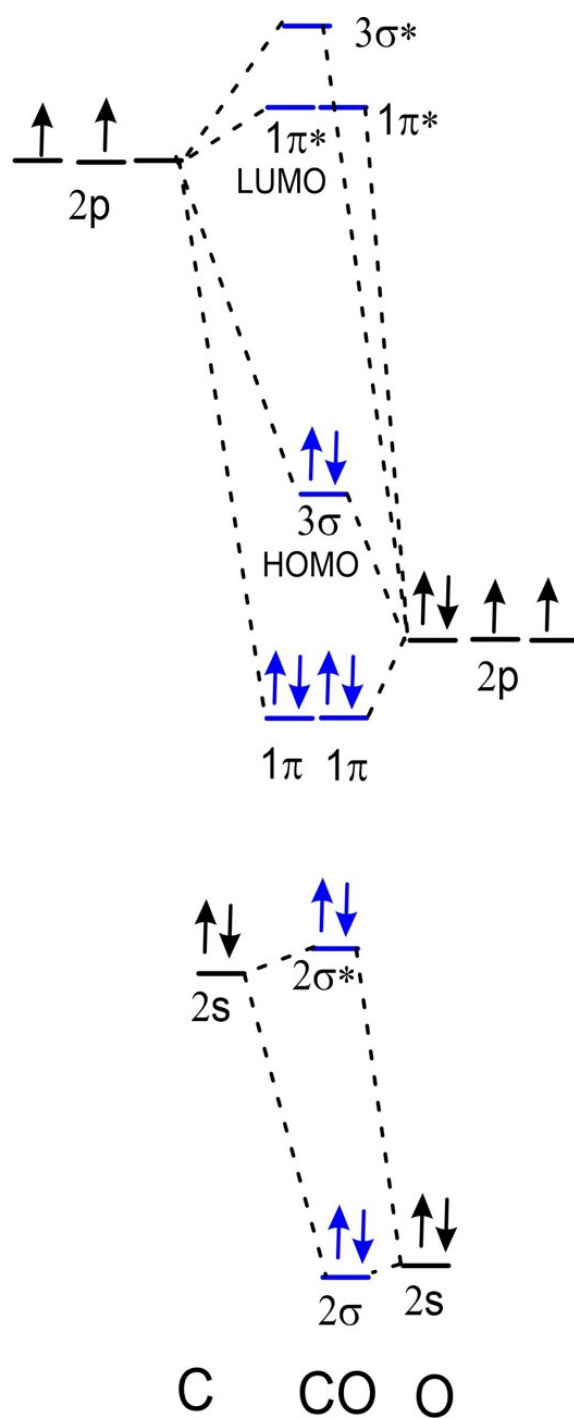


Figura 2.4: Diagramas de orbitales moleculares de las moléculas CO. Imagen adaptada de la referencia (7).

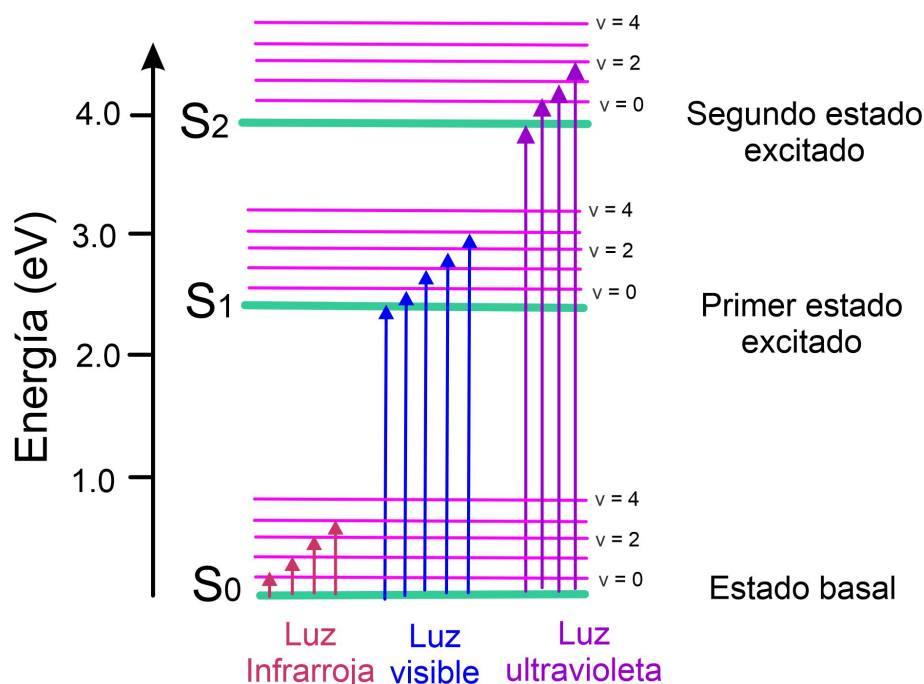


Figura 2.5: Diagrama de niveles de energía que muestra algunos de los cambios de energía que ocurren durante la absorción de radiación infrarroja (IR), visible (vis) y ultravioleta (UV) por una molécula.

hay asociado un conjunto de niveles rotacionales que no se dibujaron en el diagrama para mayor claridad. Entre los estados electrónicos excitados ocurren transiciones electrónicas de emisión denominadas de conversión interna (cuando los dos niveles tienen la misma multiplicidad de espín) o entrecruzamiento entre sistemas (cuando los dos niveles tienen diferente multiplicidad de espín). La multiplicidad de espín puede ser singlete (representado con la letra S) o triplete (representado con la letra T). La relajación desde un estado vibracional excitado al estado vibracional de menor energía en el mismo estado electrónico típicamente ocurre por un proceso de relajación térmica, frecuentemente denominado termalización, que se caracteriza porque no hay emisión de fotones.

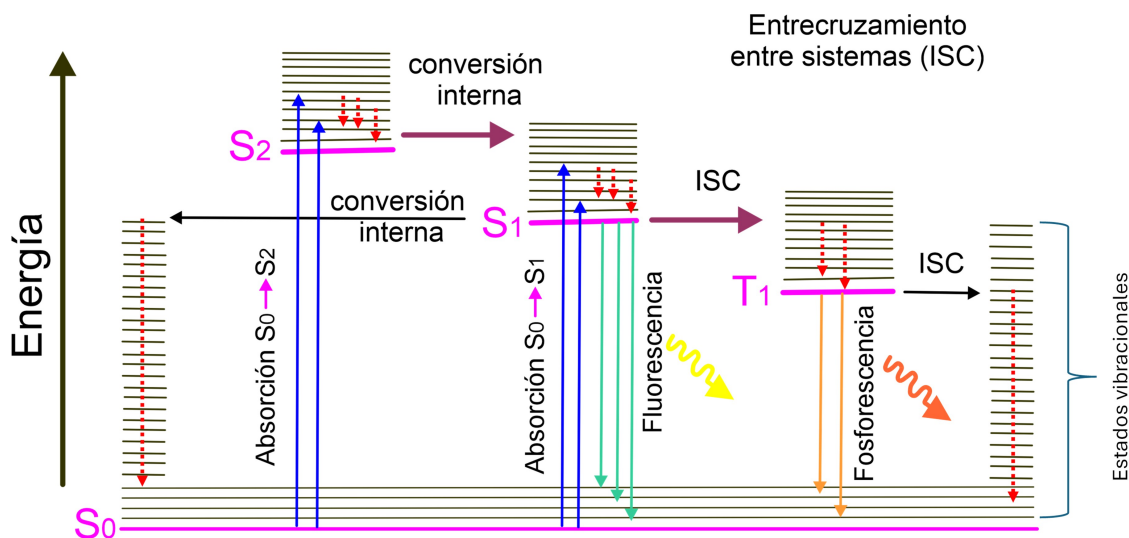


Figura 2.6: Diagrama de Jablonski de absorción y emisión de radiación electromagnética. Las flechas discontinuas corresponden a relajación del sistema sin emitir fotones. Las letras S y T representan estados singlete y triplete, respectivamente. Las flechas que apuntan hacia arriba y hacia abajo representan una absorción y de emisión, respectivamente. Las flechas discontinuas de color rojo representan procesos de relajación térmica. Figura adaptada de la referencia (6).

En el diagrama de Jablonski también se muestran los procesos de emisión que se clasifican como fluorescencia y fosforescencia. Cuando la emisión es entre dos estados con la misma multiplicidad de espín (por ejemplo, entre dos estados tipo S) se denomina fluorescencia. Cuando en la emisión están involucrados dos niveles de diferente multiplicidad de espín, el proceso se denomina fosforescencia. La fosforescencia tiene tiempos de duración más largos que la fluorescencia debido al cambio en la multiplicidad de espín del sistema durante la transición. Cuando los procesos de emisión ocurren en sistemas biológicos se denomina bioluminiscencia. La fluorescencia es importante en aplicaciones como detección de iones o moléculas en soluciones acuosas o en imagenología. Por ejemplo, la fluorescencia de puntos cuánticos de carbono cambia dependiendo de la concentración de iones de hierro presentes en la solución (8). La fluorescencia también se denomina fotoluminiscencia cuando se usan fotones de luz para excitar la molécula o el sólido. La fotoluminiscencia se puede usar para estudiar la tasa de recombinación del par electrón-hueco en materiales semiconductores.

Cuando las transiciones electrónicas ocurren entre elementos del grupo de los lantánidos, generalmente las transiciones ocurren entre orbitales tipo f. Estas transiciones se caracterizan por ser bandas mucho más estrechas que las que ocurren entre orbitales tipo s o d.

2.3.2 Cromóforos

Los cromóforos son grupos de átomos que producen una absorción electrónica desde un estado electrónico basal a un estado electrónico excitado. Los electrones involucrados en la absorción electrónica están unidos a los núcleos atómicos por medio de fuerzas electrostáticas de diferente magnitud. Los núcleos que mantienen unidos los electrones formando enlaces químicos determinan la longitud de onda (λ) de la radiación a la cual dicha absorción electrónica ocurre. Las posibles transiciones electrónicas dependen del tipo de enlace presente en el cromóforo, como se muestra en la tabla 2.2. En las moléculas que aparecen en la parte derecha de la tabla 2.2 se observa que, al aumentar el número de dobles enlaces conjugados, aumenta la longitud de onda de la radiación electromagnética necesaria para que ocurra la transición electrónica. Esta tendencia se debe a que la separación de los niveles energéticos disminuye a medida que aumenta el número de dobles enlaces conjugados en la molécula. Al aumentar el número de dobles enlaces conjugados, también aumenta la intensidad de la banda de absorción, tal como se puede apreciar en la parte derecha de la tabla 2.2.

La sustitución de un grupo R (donde R es una cadena alquílica o un átomo de hidrógeno) unido a un grupo carbonilo por un auxocromo con un par de electrones solitarios no enlazantes (por ejemplo: $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{X}$, etc.) genera un cambio considerable en la transición $n \rightarrow \pi^*$. Los auxocromos son sustituyentes que incrementan la intensidad de la absorción (y posiblemente la longitud de onda) de una molécula (9). También ocurre una disminución de la longitud de onda del máximo de absorción en la transición $n \rightarrow \pi^*$ debido al efecto inductivo causado por los átomos de oxígeno, nitrógeno o halógeno unidos al grupo carbonilo (figura 2.7a). Por otra parte, los electrones no enlazantes en los átomos de O, N o halógenos unidos al anillo aromático incrementan la longitud del sistema π a través de resonancia (figura 2.7). En los compuestos que presentan características ácido o base, la longitud de onda de la radiación donde ocurre el máximo de absorción depende del pH de la solución. Los grupos ácido o base en las moléculas pueden estar protonados o desprotonados, dependiendo del valor del pH de la solución y del valor de $\text{p}K_a$ de la molécula. Por lo tanto, al realizar la cuantificación de un analito en una solución acuosa, se debe mantener constante el pH de la solución. Los sustituyentes donadores o aceptores de electrones unidos al anillo de benceno aumentan el valor de la longitud de onda de absorción (figura 2.7b,c). En los compuestos aromáticos donde ocurre una deslocalización de electrones entre el anillo aromático y el sustituyente, como los mostrados en la figura 2.7c, el valor de longitud de onda del máximo de absorción aumenta.

2.3.3 Reglas de selección en una transición electrónica.

Una regla de selección es un criterio teórico que permite saber si una transición entre dos estados electrónicos es permitida o prohibida. La molécula debe poseer un dipolo eléctrico oscilante

Tabla 2.2: Valores de absorción electrónica en cromóforos simples. λ_{max} representa la longitud de onda donde ocurre el máximo de absorción; ϵ representa el coeficiente de absortividad molar. Datos tomados de la referencia (9).

Tipo	Transición	λ_{max}	$\text{Log } \epsilon$	Tipo	Transición	λ_{max}	$\text{Log } \epsilon$
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	etileno	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	4.176
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	1,3-butadieno	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	4.322
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	185	3.5	1,3,5-hexatrieno	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	4.544
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	β -caroteno (11 enlaces dobles conjugados)	$\pi \rightarrow \pi^*$	465	5.097
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0	acetona	$\pi \rightarrow \pi^*$	189	2.954
RC $\equiv$ CR	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	acetona	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.079
RC $\equiv$ N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	3-buten-2-ona	$\pi \rightarrow \pi^*$	213	3.85
RN=NR	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0				
R-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0				
R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0				
R-CHO	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0				
R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0				
R ₂ CO	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5				
RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5				
RCOOR	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5				
RCONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5				

a la frecuencia de la radiación electromagnética incidente para que pueda absorber dicha radiación. El dipolo transiente se expresa en términos del momento dipolar de la transición ($\mu_{f,i}$) entre los estados final (f) e inicial (i), como se indica en la ecuación 2.3. Los estados final e inicial tienen asociado una función de onda ψ_f y ψ_i , respectivamente.

$$\mu_{f,i} = \int_i^f \psi_f \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (2.3)$$

donde $d\tau$ es el diferencial de integración sobre todas las coordenadas electrónicas. $\mu_{f,i}$ se considera como una medida de la redistribución de carga que acompaña una transición. Una transición es activa solo si la distribución de carga que acompaña la transición es dipolar.

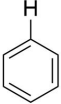
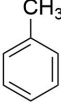
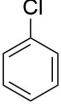
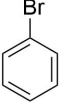
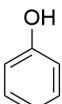
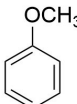
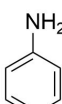
Las transiciones entre estados de diferentes multiplicidades son prohibidas. Esta regla se conoce como regla de selección de espín (7). Por ejemplo, transiciones singlete-triplete o triplete-singlete están prohibidas. Sin embargo, debido a que siempre existe una débil interacción entre funciones de onda de diferentes multiplicidades por medio del acoplamiento espín-órbita, la función de onda triplete (singlete) tiene una pequeña contribución de la función de onda del estado singlete (triplete). Consecuentemente, estas transiciones prohibidas pueden aparecer en un espectro pero con una intensidad muy baja (6).

Por otra parte, las transiciones entre estados de la misma paridad (simetría con respecto a un centro de inversión) están prohibidas. Por ejemplo, las transiciones que ocurren entre orbitales d ($d \rightarrow d$) en un compuesto de coordinación están prohibidas porque estos orbitales tienen la misma simetría con respecto a una inversión (*gerade*). Sin embargo, las transiciones que ocurren entre orbitales d y p ($p \rightarrow d$ o $d \rightarrow p$) están permitidas puesto que los orbitales p son antisimétricos con respecto a un centro de inversión (*ungerade*). Esta observación se conoce como regla de selección de Laporte. Algunas veces estas dos reglas de selección no se cumplen cabalmente debido al cambio de simetría temporal (acoplamiento vibrónico) que presentan los compuestos durante una vibración, o al acoplamiento espín-órbita (7).

(a) Compuestos alifáticos

$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
$\lambda = 293 \text{ nm}$	$\lambda = 279 \text{ nm}$	$\lambda = 235 \text{ nm}$	$\lambda = 214 \text{ nm}$	$\lambda = 204 \text{ nm}$	$\lambda = 204 \text{ nm}$
$\epsilon = 12$	$\epsilon = 15$	$\epsilon = 235$	$\epsilon = --$	$\epsilon = 60$	$\epsilon = 41$

(b) Compuestos aromáticos con sustituyentes donadores de electrones

						
$\lambda = 203.5 \text{ nm}$	$\lambda = 206.5 \text{ nm}$	$\lambda = 209.5 \text{ nm}$	$\lambda = 210 \text{ nm}$	$\lambda = 210.5 \text{ nm}$	$\lambda = 217 \text{ nm}$	$\lambda = 230 \text{ nm}$
$\epsilon = 7400$	$\epsilon = 7000$	$\epsilon = 7400$	$\epsilon = 7900$	$\epsilon = 6200$	$\epsilon = 6400$	$\epsilon = 8600$
$\lambda = 254 \text{ nm}$	$\lambda = 261 \text{ nm}$	$\lambda = 263.5 \text{ nm}$	$\lambda = 261 \text{ nm}$	$\lambda = 270 \text{ nm}$	$\lambda = 269 \text{ nm}$	$\lambda = 280 \text{ nm}$
$\epsilon = 204$	$\epsilon = 225$	$\epsilon = 190$	$\epsilon = 192$	$\epsilon = 1450$	$\epsilon = 1480$	$\epsilon = 1430$

(c) Compuestos aromáticos con sustituyentes atractores de electrones

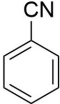
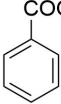
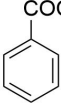
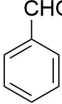
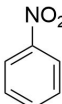
				
$\lambda = 224 \text{ nm}$	$\lambda = 230 \text{ nm}$	$\lambda = 245.5 \text{ nm}$	$\lambda = 249.5 \text{ nm}$	$\lambda = 268.5 \text{ nm}$
$\epsilon = 13000$	$\epsilon = 11600$	$\epsilon = 9800$	$\epsilon = 11400$	$\epsilon = 7800$
$\lambda = 271 \text{ nm}$	$\lambda = 273 \text{ nm}$			
$\epsilon = 1000$	$\epsilon = 970$			

Figura 2.7: Longitud de onda del máximo de absorción (λ) y coeficiente de absortividad molar (ϵ) para algunas moléculas orgánicas. En los compuestos presentados en la parte superior se indica la transición $n \rightarrow \pi^*$. Las bandas de color magenta corresponden a las bandas de absorción secundarias de cada molécula.

2.3.4 Deducción de la ley de Beer.

Para deducir la ley de Beer se puede realizar los siguientes dos pasos:

Paso 1. Calculamos el cambio en la intensidad de la radiación debido al paso de la luz a través de una rebanada como se muestra en la figura 2.8. La intensidad de la radiación disminuye en forma proporcional a la concentración de la especie absorbente J , a la intensidad de la radiación electromagnética y al espesor de la rebanada dx , como se muestra en la ecuación 2.4.

$$dI \propto [J]I dx \quad (2.4)$$

Cambiamos el factor de proporcionalidad por el símbolo de igualdad y una constante de proporcionalidad κ . Adicionalmente agregamos el signo menos considerando que la intensidad de la radiación disminuye a medida que atraviesa la muestra.

$$dI = -\kappa[J]I dx \quad (2.5)$$

Reordenamos la expresión para poder realizar una integral, obtenemos

$$\frac{dI}{I} = -\kappa[J]I dx \quad (2.6)$$

Paso 2. Evaluamos el cambio total en la intensidad de la radiación debido al paso de la radiación a través de las rebanadas sucesivas. Integramos entre los correspondientes límites de integración teniendo en cuenta que la longitud de la celda es L y que la intensidad de la radiación disminuye desde I_0 hasta I .

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\kappa \int_0^L [J] dx = -\kappa [J] \int_0^L dx \quad (2.7)$$

Resolviendo la integral

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\kappa [J] L \quad (2.8)$$

Recordando que $\ln(x) = \ln(10) \log(x)$, podemos cambiar la expresión anterior a una nueva en términos de logaritmo en base 10 como se muestra a continuación

$$\log \frac{I}{I_0} = \frac{-\kappa}{\ln 10} [J] L = -\epsilon [J] L \quad (2.9)$$

Donde épsilon (ϵ) representa la relación entre κ y $\ln(10)$, y se denomina coeficiente de absortividad molar. Este coeficiente depende de la longitud de onda de la radiación de la especie absorbente. Si a la expresión anterior sacamos antilogaritmo en ambos lados de la igualdad, obtenemos la siguiente expresión

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon [J] L} \quad (2.10)$$

La característica espectral de una muestra comúnmente se reporta como su absorbancia A o como su transmitancia T . La absorbancia se define en la ecuación 2.11 (6).

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon [J] L \quad (2.11)$$

La relación entre la absorbancia y la transmitancia se muestra en la ecuación 2.12 (6).

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (2.12)$$

Es importante notar que esta deducción supone un medio homogéneo, ausencia de dispersión, trayectoria óptica constante y que la radiación no es desviada ni dispersada dentro de la muestra. Si estas condiciones no se cumplen, la ley de Beer-Lambert deja de ser estrictamente lineal.

2.3.5 Aditividad de la ley de Beer

Cuando se tienen varias especies en una solución se usa la ley de aditividad en la ley de Beer. Cuando se tienen dos especies que siguen las leyes de Beer, así como la ley de aditividad, las absorbancias medidas a diferentes longitudes de onda se comportan de acuerdo con la siguiente expresión algebraica:

$$A^\lambda = A_{\text{especie 1}}^\lambda + A_{\text{especie 2}}^\lambda = \epsilon_{\text{especie 1}}^\lambda L[\text{especie 1}] + \epsilon_{\text{especie 2}}^\lambda L[\text{especie 2}] \quad (2.13)$$

Donde épsilon (ϵ) representa el coeficiente de absortividad molar en unidades de $\text{litros} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un ejemplo de cómo usar la ley de aditividad de Beer puede ser consultado en la referencia (10).

2.4 Procesos radiativos estimulados y espontáneos.

Los procesos radiativos se clasifican como absorción estimulada, emisión estimulada y emisión espontánea como se muestran en las figuras 2.9a-c (6). Estos procesos que fueron descritos por

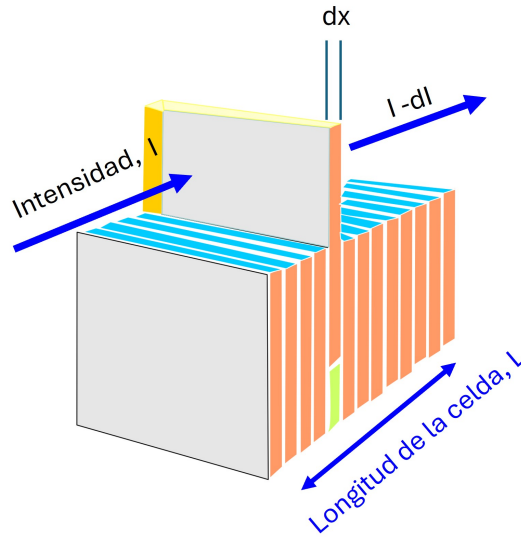


Figura 2.8: Esquema que representa la disminución de la intensidad de la radiación electromagnética cuando atraviesa una celda de cuarzo que contiene un líquido con una molécula absorbente. Imagen adaptada de la referencia (4).

Albert Einstein y están relacionados con espectroscopía UV-Vis, espectroscopía infrarroja y espectroscopía rotacional. La absorción estimulada es una transición desde un estado de baja energía a un estado de mayor energía, realizada por un campo electromagnético oscilante a la frecuencia ν , cuya energía corresponde a la separación de los dos niveles energéticos (superior e inferior). La velocidad (*rate*) de la transición es proporcional a la intensidad de la radiación incidente a la frecuencia de la transición. Cuanto más intensa sea la radiación, mayor es el número de fotones que impactan sobre las moléculas, y mayor es la probabilidad de que un fotón sea absorbido. La velocidad de la transición se escribe de la siguiente forma:

$$W_{inf \rightarrow sup}^{abs} = B_{sup, inf} N_{inf} \rho(\nu) \quad (2.14)$$

Donde $B_{sup, inf}$ es el coeficiente de Einstein de absorción estimulada y $\rho(\nu)$ es la densidad espectral de energía. La densidad de energía de la radiación en el rango de frecuencia desde ν a $\nu + d\nu$ es igual a $\rho(\nu)d\nu$. N_{inf} es la población de electrones en el nivel de energía inferior. Einstein supuso

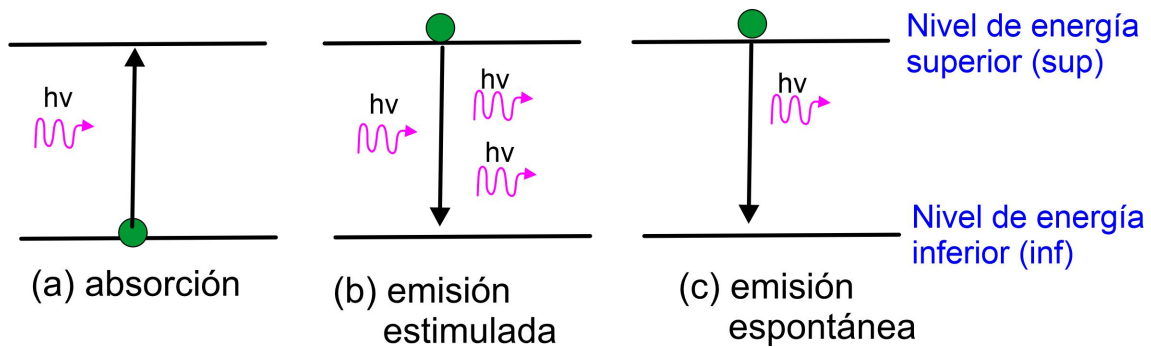


Figura 2.9: (a-c) Mecanismos de interacción de la radiación con un sistema material.

que la radiación puede inducir que una molécula en un estado excitado sufra una transición y emita un fotón de frecuencia ν dada por la siguiente expresión:

$$W_{sup \rightarrow inf}^{emi} = B_{inf, sup} N_{sup} \rho(\nu) \quad (2.15)$$

Donde $B_{inf, sup} N_{sup}$ corresponde al coeficiente de emisión estimulada y N_{sup} corresponde a la población en el nivel de energía superior. Por otra parte, en la emisión espontánea ($W_{sup \rightarrow inf}^{emi, esp}$) la

molécula realiza una transición de un estado de mayor energía a un estado de menor energía sin ser promovida por una radiación. La velocidad de dicha emisión está dada por la siguiente expresión:

$$W_{sup \rightarrow inf}^{emi,esp} = A_{inf, sup} N_{sup} \quad (2.16)$$

Donde $A_{inf, sup}$, es el coeficiente de Einstein de emisión espontánea. Cuando las moléculas y la radiación están en equilibrio se obtiene la siguiente igualdad

$$B_{sup, inf} N_{inf} \rho(\nu) = B_{inf, sup} N_{sup} \rho(\nu) + A_{inf, sup} N_{sup} \quad (2.17)$$

De esta expresión se puede despejar la densidad espectral de energía, que es igual a

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{inf, sup}}{B_{sup, inf}}}{\frac{N_{inf}}{N_{sup}} - \frac{B_{inf, sup}}{B_{sup, inf}}} \quad (2.18)$$

Además, las poblaciones de equilibrio N_{inf} y N_{sup} satisfacen la ley de distribución de Boltzmann.

$$\frac{N_{sup}}{N_{inf}} = e^{-\left(\frac{E_{sup}-E_{inf}}{kT}\right)} = e^{-\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} \quad (2.19)$$

Al reemplazar el inverso de la ecuación 2.19 en el denominador de la ecuación 2.18 obtenemos

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{inf, sup}}{B_{sup, inf}}}{e^{-\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - \frac{B_{inf, sup}}{B_{sup, inf}}} \quad (2.20)$$

En condiciones de equilibrio, la densidad de radiación espectral es la del cuerpo negro que viene dada por

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}}{e^{-\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1} \quad (2.21)$$

Para que las expresiones 2.20 y 2.21 sean iguales, se debe cumplir que $B_{inf, sup}$ y $B_{inf, sup}$ sean iguales; además se debe cumplir que (6)

$$A_{inf, sup} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{sup, inf} \quad (2.22)$$

La ecuación 2.22 proporciona una relación entre los coeficientes de Einstein de emisión espontánea y de emisión estimulada (11). El número de átomos que pasan al nivel inferior por unidad de tiempo debido a la emisión estimulada está dado por la siguiente expresión

$$W_{sup \rightarrow inf}^{emi,esp} = \frac{\rho(\nu) |\langle \psi_{sup} | \mu | \psi_{inf} \rangle|^2 N_{sup}}{6\epsilon_0 \hbar^2} \quad (2.23)$$

Donde ψ_{sup} y ψ_{inf} son las funciones de onda de los niveles superior e inferior, respectivamente, y μ es el momento dipolar eléctrico.

Al igualar la ecuación 2.23 con la ecuación 2.15 y despejar el coeficiente de Einstein $B_{inf, sup}$ se obtiene

$$B_{inf, sup} = \frac{|\langle \psi_{sup} | \mu | \psi_{inf} \rangle|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{2\pi^2 |\langle \psi_{sup} | \mu | \psi_{inf} \rangle|^2}{3\epsilon_0 h^2} \quad (2.24)$$

Sustituyendo la ecuación 2.24 en la ecuación 2.22 obtenemos el coeficiente de Einstein de emisión espontánea.

$$A_{inf, sup} = \frac{16\pi^3 \nu^3 |\langle \psi_{sup} | \mu | \psi_{inf} \rangle|^2}{3\epsilon_0 h c^3} \quad (2.25)$$

Dentro de las aplicaciones de espectroscopía UV-visible se puede mencionar la cuantificación de moléculas/compuestos usados en la industria textil, farmacéutica y alimentos; además en síntesis orgánica, medio ambiente, muestras biológicas, entre otras (12). Esta técnica se usa con frecuencia para realizar estudios sobre la velocidad con la cual ocurre una reacción química, haciendo el seguimiento de un reactante o un producto que absorba en el intervalo UV-visible (13). También se usa en catálisis para realizar el seguimiento de la degradación de contaminantes. En conclusión, espectroscopía UV-visible es una técnica de análisis químico que permite la cuantificación de analitos presentes en una muestra líquida. Esta técnica se basa en las transiciones electrónicas entre niveles de energía de orbitales moleculares (frecuentemente entre los orbitales HOMO y LUMO de un compuesto) cuya separación en energía corresponde a la energía que tienen los fotones con una longitud de onda de entre 200 y 800 nm. El principio físico de la espectroscopía UV-visible es que la intensidad de la radiación electromagnética cuando pasa por una solución que tiene una molécula o compuesto que absorbe en el intervalo UV-visible disminuye en forma proporcional a la concentración de la especie absorbente. Para hacer la cuantificación se usa una curva de calibración o la adición de un estándar a la muestra bajo estudio (comúnmente conocida como muestra problema).



3. Espectroscopía de absorción en el Infrarrojo

3.1 Introducción a la espectroscopía de absorción en el Infrarrojo

La espectroscopía de absorción en el Infrarrojo es una técnica de caracterización ampliamente utilizada para la identificación de grupos funcionales en moléculas orgánicas, compuestos de coordinación, polímeros, cerámicos, nanomateriales, macromoléculas, semiconductores, etc. Esta técnica, comúnmente denotada como espectroscopía FTIR, permite caracterizar muestras tanto en estado sólido, líquido o gas. La espectroscopía de absorción en el infrarrojo se divide en tres regiones del espectro electromagnético: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. La mayor cantidad de estudios y aplicaciones ocurre en el intervalo de infrarrojo medio. El espectro de vibraciones de una molécula diatómica puede ser interpretado usando el modelo del oscilador armónico, con algunas modificaciones para tener en cuenta la disociación del enlace (4). En el caso de moléculas poliatómicas, hay muchos ángulos y longitudes de enlace que pueden cambiar durante una vibración, lo cual genera que los movimientos de vibración en las moléculas poliatómicas sean muy complejos. Esta complejidad se puede tratar introduciendo el concepto de modos normales. El espectro de vibración en el infrarrojo puede ser interpretado en términos de sus modos normales y la simetría de la molécula.

Cuando la frecuencia de la radiación electromagnética en el rango del infrarrojo coincide con la frecuencia de vibración natural de una molécula, ocurre la absorción de la radiación y se produce un cambio en la amplitud de la vibración molecular (1). La frecuencia a la cual ocurre la vibración depende principalmente de la fortaleza del enlace químico y de la masa reducida de los átomos que conforman dicho enlace. La espectroscopía FTIR es una técnica complementaria a espectroscopía de dispersión Raman y proporciona información tanto de sólidos cristalinos como amorfos.

3.2 Niveles vibracionales en una molécula.

La energía potencial para la oscilación armónica de dos átomos conectados por un enlace está dada por la siguiente expresión

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (3.1)$$

Donde k es la constante de fuerza para un sistema molecular, y r es el desplazamiento de las dos masas desde las posiciones en equilibrio (r_e). El tratamiento de la mecánica cuántica de un sistema

molecular produce la siguiente ecuación para los estados de energía permitidos para una molécula

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad (3.2)$$

Donde ν es la frecuencia vibracional fundamental, v representa los números cuánticos vibracionales de los diferentes estados vibracionales y h es la constante de Planck. Los valores que puede tomar ν son números enteros positivos y cero (0, 1, 2, ...). En la figura 3.1 se muestran los estados vibracionales correspondientes a un modo vibracional normal en un oscilador armónico. En esta figura también se muestra la curva de energía potencial de Morse. La energía potencial se describe por la ecuación 3.3

$$V = D_e(1 - \exp[-a(r - r_e)])^2 \quad (3.3)$$

Donde D_e es la energía de disociación y a es una medida de la curvatura en el fondo del pozo de potencial (14). El parámetro a está dada por la ecuación 3.4

$$a = \sqrt{\frac{2\nu\pi^2\mu}{D_e}} \quad (3.4)$$

Donde ν representa la frecuencia vibracional y μ es la masa reducida. La masa reducida de una molécula está dada por la ecuación 3.5

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.5)$$

Donde m_1 y m_2 son las masas de los dos átomos que forman el enlace.

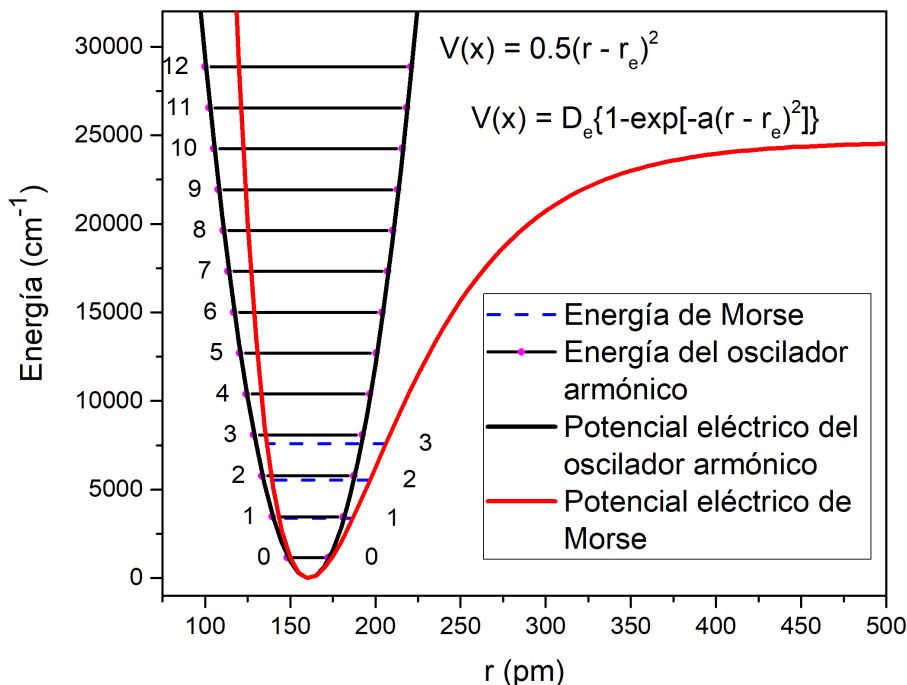


Figura 3.1: Niveles de energía vibracionales correspondiente a un modo de vibración normal en un oscilador armónico y para un oscilador no armónico (representado por el potencial eléctrico de Morse) para una molécula diatómica. Los valores usados para construir la gráfica son: $k = 314.09$ N/m; $R_e = 160.916$ pm; $D_e = 24.632$ cm⁻¹, $a = 0.017913$ pm⁻¹. Datos tomados de la referencia (15).

La frecuencia (y por lo tanto la energía) de una vibración de un enlace químico (ν_m) es directamente proporcional a la constante de fuerza (k) del enlace químico, e inversamente proporcional

Tabla 3.1: Relación entre frecuencia vibracional, constante de fuerza y masa reducida en varias series de moléculas diatómicas. Datos tomados de la referencia (18).

Molécula	Frecuencia vibracional observada, cm^{-1}	w_e, cm^{-1}	Masa reducida, μ , (unidades de masa atómica)	k, unidades de masa atómica
H ₂	4160	4395	0.5041	5.73
HD	3632	3817	0.6719	5.77
D ₂	2994	3118	1.0074	5.77
HF	3962	4139	0.9573	9.65
HCl	2886	2989	0.9799	5.16
HBr	2558	2650	0.9956	4.12
HI	2233	2310	1.002	3.12
F ₂	892		9.5023	4.45
Cl ₂	564	565	17.4814	3.19
Br ₂	319	323	39.958	2.46
I ₂	213	215	63.466	1.76
N ₂	2331	2360	7.004	22.9
CO	2145	2170	6.8584	19.0
NO	1877	1904	7.4648	15.8
O ₂	1555	1580	8.000	11.8

a la masa reducida (μ) de los átomos que conforman el enlace, como se muestra en la siguiente ecuación (14)

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.6)$$

Al resolver la ecuación de Schrödinger para la energía potencial de Morse, se obtienen los valores de energía permitidos, como se muestra en la ecuación 3.7.

$$E_v = (v + \frac{1}{2})hcw_e + (v + \frac{1}{2})^2hc\chi_e w_e + \dots, \quad (3.7)$$

donde w_e es el número de onda corregido por la anarmonicidad y el término $\chi_e w_e$ indica la magnitud de la anarmonicidad (16), (14). En la tabla 3.1 aparecen los valores de w_e para algunas moléculas diatómicas.

3.3 Constantes de fuerza.

Los valores de constantes de fuerza para varios enlaces aparecen en la tabla 3.1. Como se puede ver en la tabla 3.1, la frecuencia y la energía de la vibración aumenta con el orden de enlace (sencillo, doble, triple, etc). Los mayores valores de constantes de fuerzas ocurren para moléculas con enlaces triples (por ejemplo, N₂ y CO) y luego para enlaces dobles (por ejemplo O₂, NO). En una animación denominada PhET desarrollada por la Universidad de Colorado (17), en la cual se coloca una masa sobre un extremo de un resorte anclado a una pared y se hace vibrar a diferentes frecuencias, se puede observar que la frecuencia de vibración es directamente proporcional a la constante de fuerza (véase la referencia (17)). También se observa que la frecuencia vibracional es inversamente proporcional a la masa unida al resorte.

3.4 Actividad virtual de reforzamiento de conceptos.

Ejercicio 3.1 Una animación de cómo varía la frecuencia vibracional de un resorte unido a una masa en uno de sus extremos (y a una pared en el otro extremo) se puede visualizar en el link que aparece en la referencia (17). En la figura 3.2 aparece una captura de pantalla de los elementos que aparecen en dicha animación. El modelo de la vibración de un resorte unido a

una masa aplica a la vibración de dos átomos unidos por medio de un enlace químico en un sólido o en moléculas o compuestos en fase líquido o gas. Para ver cómo varía la frecuencia de vibración del resorte en función de la masa unida al resorte y de la constante de fuerza del resorte, realice las siguientes actividades:

- Arrastre las masas de 100 g y colóquelas en los extremos de los dos resortes como se muestra en la figura. A uno de los resortes colóquele una constante de fuerza del resorte (*spring constant*) pequeña (*small*) y al otro resorte colóquele también una masa de 100 g y una constante de fuerza grande (*large*). ¿Cuál resorte se mueve a mayor frecuencia, el que tiene la mayor o el que tiene la menor constante de fuerza?
- Detenga el movimiento de los resortes haciendo click en el hexágono de color rojo. Luego arrastre una de las masas suspendidas del resorte hasta la base donde se encuentran las otras masas. Ahora coloque la masa de 250 g en uno de los resortes, y una masa de 100 g en el otro resorte. Finalmente coloque los dos resortes con la constante de fuerza (*spring constant*) más pequeña. ¿Cuál de los dos resortes se mueve a mayor frecuencia, el que tiene la menor masa o el que tiene la mayor masa?

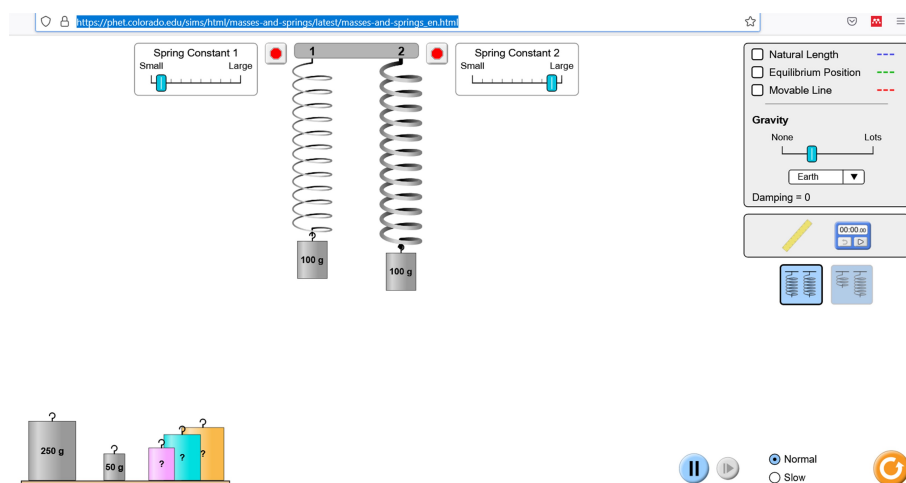


Figura 3.2: Captura de pantalla de la animación que resalta la dependencia de la frecuencia de vibración de un resorte unido a una masa en función de la constante de fuerza del resorte y de la masa unida al resorte.

3.5 Tipos de vibraciones en espectroscopía infrarroja.

Las vibraciones en espectroscopía infrarrojo se clasifican como vibraciones de tensión (también denominadas de estiramiento) y vibraciones de flexión. En las vibraciones de tensión ocurren un cambio en la longitud de enlace. Las vibraciones de tensión pueden ser asimétricas cuando uno de los enlaces involucrados se hace más corto y el otro enlace involucrado se hace más largo. En la figura 3.3 se muestra un ejemplo de una vibración de tensión simétrica y de una vibración de tensión asimétrica. Las vibraciones asimétricas se denominan con este nombre porque hay un cambio en la simetría de la molécula durante la vibración de tensión. Las vibraciones de tensión asimétrica generalmente salen a mayor número de onda que las vibraciones de tensión simétrica.

Las vibraciones de tensión ocurren a energías menores a 4000 cm^{-1} . Algunas vibraciones que aparecen a energías mayores a 4000 cm^{-1} corresponden a sobretonos de enlaces formados por átomo de baja masa atómica, por ejemplo, enlaces O-H o N-H. Estas vibraciones son relevantes para la cuantificación o control calidad del contenido de proteínas en alimentos, dado el alto número de enlaces O-H o N-H en estas biomoléculas. Por otra parte, las vibraciones de flexión ocurren cuando hay un cambio en el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión ocurren a energías menores a 1700 cm^{-1} . La vibración de flexión de la molécula de agua ocurre alrededor de 1620 cm^{-1} . En la figura 3.4 se muestra el rango de energía, en número de onda, de las vibraciones de tensión y

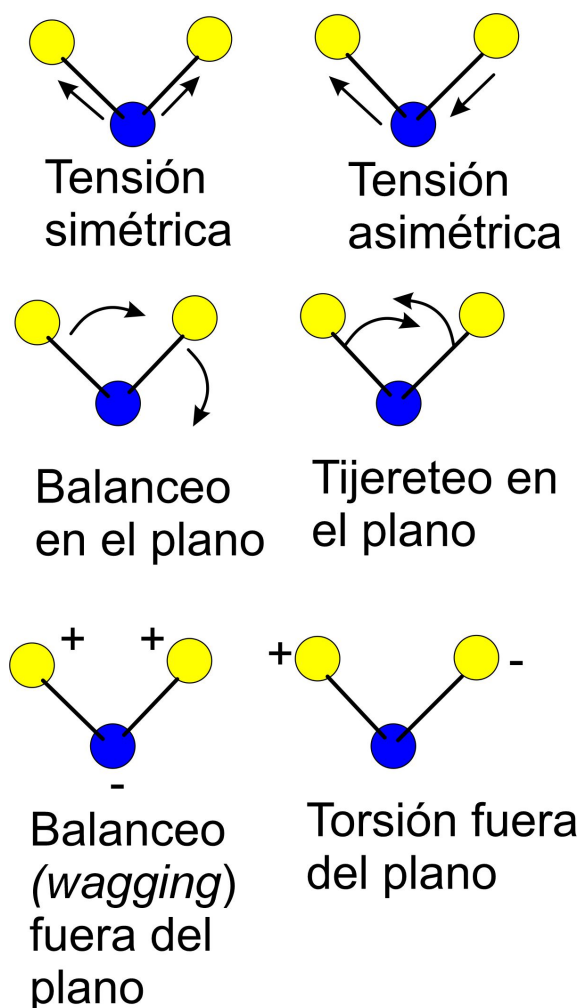


Figura 3.3: Esquema de una vibración de tensión simétrica, una vibración de tensión asimétrica, y vibraciones de flexión (balanceo en el plano, tijereteo, balanceo fuera del plano (*wagging*) y torsión fuera del plano).

de flexión de enlaces formados por un átomo de oxígeno con un no metal. Por ejemplo, se puede notar que la vibración de tensión para el enlace B-O aparece a mayor número de onda que para la vibración de flexión de la especie O-B-O. Se puede apreciar en la figura 3.4 que, en general, entre mayor sea la masa del átomo unido al átomo de oxígeno, menor es el número de onda de la vibración. Por ejemplo, la vibración de tensión del enlace S-O aparece a mayor número de onda que la del enlace Se-O, debido a la mayor masa atómica del selenio.

Los intervalos en número de onda para las vibraciones de tensión en los cuales están formando un enlace entre un no metal y un átomo de hidrógeno se muestran en la figura 3.5. Los intervalos para los enlaces F-H, O-H y N-H son considerablemente más amplios que los otros enlaces mostrados en la figura porque estos tres enlaces forman puentes de hidrógeno. Cuando el átomo de hidrógeno está unido a un elemento electronegativo (F, O o N) y forma puentes de hidrógeno, los enlaces F-H, O-H o N-H se debilitan y, consecuentemente, la vibración aparece a menor número de onda porque la constante de fuerza del enlace disminuye. Es importante notar que la posición de la banda depende de la fortaleza del puente de hidrógeno, por lo que puede variar según el medio, la concentración y la geometría del enlace.

3.6 Ejemplos de espectros infrarrojo de algunos disolventes comunes.

En la síntesis de compuestos o materiales frecuentemente se usa un disolvente. Dichos disolventes pueden quedar atrapados en los poros o espacios interlaminares de los materiales, o adsorbidos en la superficie. Estos disolventes también pueden modificar las propiedades eléctricas o catalíticas

Tabla 3.2: Relación entre frecuencia vibracional, constante de fuerza y masa reducida en varias series de moléculas diatómicas. s=*strong*, m=*medium*, w=*weak*. Datos tomados de la referencia (18)

Enlace	Grupo funcional	Tipo de vibra- ción	Número de onda, cm ⁻¹	Intensidad
C-H	alcanos	tensión	3000-2850	s
	-CH ₃	flexión	1450 y 1350	m
	-CH ₂ -	flexión	1465	m
	alquenos	tensión	3100-300	m
		flexión fuera del plano	1000-650	s
	aromáticos	tensión	3150-3050	s
		flexión fuera del plano	900-690	s
	alquinos	tensión	c.a. 3300	
C=C	aldehído	tensión	2900-2800	
C=C	alqueno	tensión	1680-1600	m-w
	aromático	tensión	1600 y 1475	m-w
C≡C	alquino	tensión	2250-2100	m-w
C=O	aldehído	tensión	1740-1720	s
	cetona	tensión	1725-1705	s
	ácido carboxílico	tensión	1725-1700	s
	éster	tensión	1750-1730	s
	amida	tensión	1680-1630	s
	anhídrido	tensión	1810 y 1760	s
	Cloruro de ácido	tensión	1800	s
C-O	alcohol, éter, éster, ácido carboxílicos, anhídridos	tensión	1300-1100	s
O-H	alcoholes y fenoles libres	tensión	3650-3600	m
	alcoholes y fenoles formando puentes de H	tensión	3400-3200	m
	ácido carboxílico	tensión	3400-2400	m
N-H	Aminas y amidas primarias y secundarias	tensión	3500-3100	m
		flexión	1640-1550	m-s
C-N	aminas	tensión	1350-1000	m-s
C=N	Iminas y oximas	tensión	1690-1640	m-s
C≡N	Nitrilos	tensión	2260-2240	m
X=C=Y	Allenos, cetenas, isocianatos, isotiocianatos	tensión	2270-1940	m-s
N=O	Nitro (R-NO ₂)	tensión	1550 y 1350	s
S-H	mercaptanos	tensión	2550	w
S=O	sulfóxidos	tensión	1050	s
	Sulfonas, cloruro de sulfonilo, sulfatos, sulfonamidas	tensión	1375-1300 y 1350-1140	s
C-X	fluoruro	tensión	1400-1100	s
	cloruro	tensión	785-540	s
	Bromuro, yoduro	tensión	<667	s

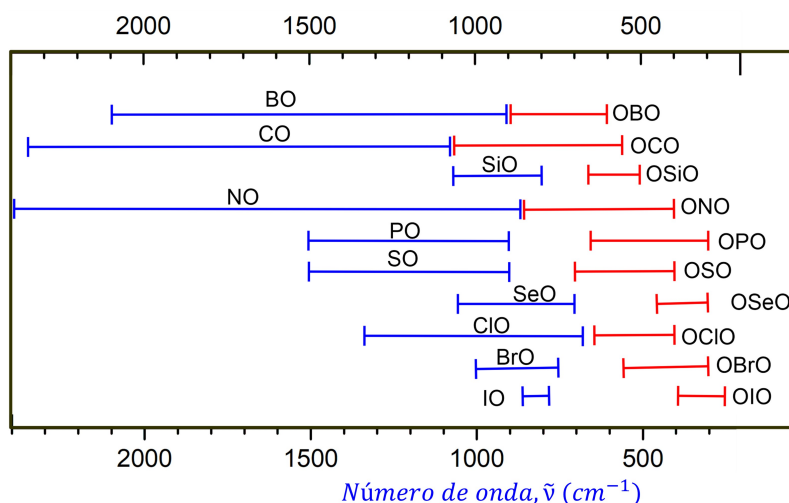


Figura 3.4: Comparación de número de onda para vibraciones tipo tensión y flexión en la que están involucrados átomos de oxígeno unido a un no metal. Los intervalos en color azul y en color rojo representan vibraciones de tensión y de flexión, respectivamente. Imagen adaptada de la referencia (19).

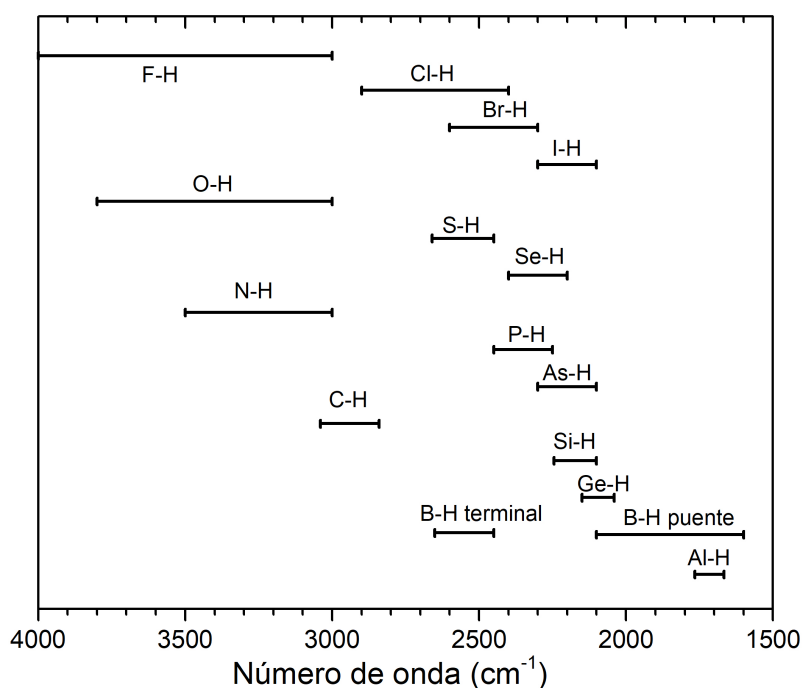


Figura 3.5: Número de onda para vibraciones tipo tensión en la que están involucrados átomos de hidrógeno unido a un no metal. Imagen adaptada de la referencia (19).

de los materiales. A continuación se proporcionan los espectros de ATR-FTIR de algunos disolventes comunes y la asignación de las principales bandas para reforzar los conceptos mencionados hasta el momento.

- **Isooctano**, figura 3.6. Presenta dos bandas en 2852 y 2925 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de tensión C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^3 . Las vibraciones de flexión de los grupos CH_2 y CH_3 aparecen alrededor de 1450 cm^{-1} .
- **n-Butanol**, figura 3.7. Las bandas en 2873, 2933 y 2960 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^3 . Las vibraciones de flexión de los grupos CH_2 y CH_3 aparecen alrededor de 1461 y 1371 cm^{-1} . La banda alrededor de 3320 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión del enlace O-H. La banda ancha alrededor de 640 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión tipo *wagging* del OH. Note que esta banda de

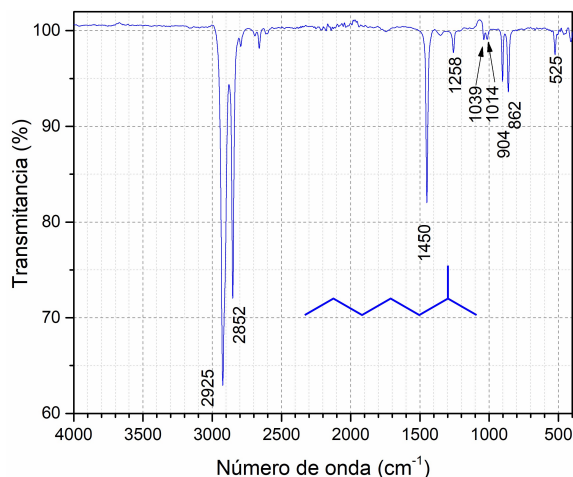


Figura 3.6: Espectro ATR-FTIR de la molécula isooctano.

flexión del OH normalmente es ancha, probablemente porque este grupo suele formar puentes de hidrógeno. Las bandas localizadas en 1034 y 1072 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión C-C.

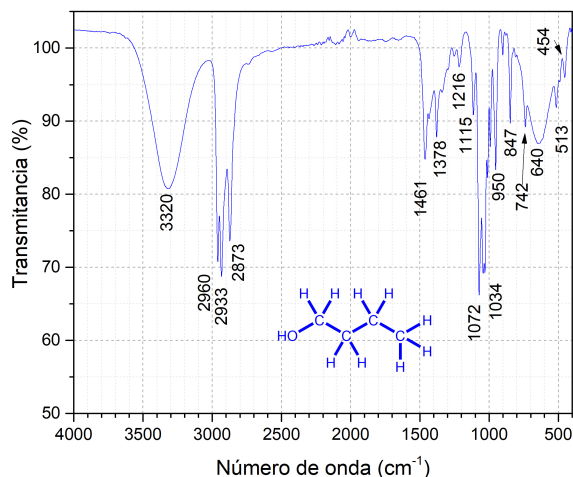


Figura 3.7: Espectro ATR-FTIR de la molécula *n*-butanol.

- **Etilenglicol**, figura 3.8. Las bandas en 2876 y 2940 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^3 . Las vibraciones de flexión de los grupos CH_2 y CH_3 aparecen alrededor de 1412 cm^{-1} . La banda alrededor de 3288 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión del enlace O-H. Esta banda es muy ancha debido a los puentes de hidrógeno intramolecular e intermolecular que forma el etilenglicol. La banda ancha alrededor de 603 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión tipo *wagging* del OH. Las bandas localizadas en 1032 y 1083 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión C-C.
- **Tetrahidrofurano**, figura 3.9. Las bandas en 2975 y 2860 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H, respectivamente, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^3 . Las vibraciones de flexión de los grupos CH_2 aparecen alrededor de 1460 cm^{-1} . La banda alrededor de 1065 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión asimétrica del grupo C-O-C. La banda en 908 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión simétrica del anillo de 5 miembros (20).
- **Tiofeno**, figura 3.10. Las bandas en 3108 y 3074 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 . Las vibraciones en 1587 y 1406 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión del cuadrante + balanceo (*rocking*) del CH. La vibración en 832 cm^{-1} corresponde a la flexión del cuadrante (20). La vibración en 1033 cm^{-1} corresponde a vibración de tensión en fase del anillo (20).

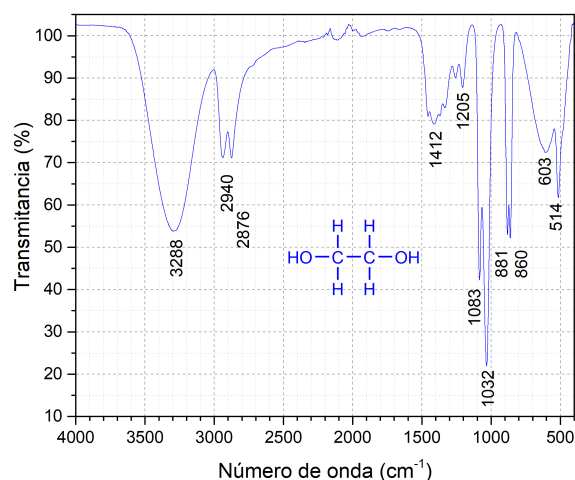


Figura 3.8: Espectro ATR-FTIR de la molécula etilenglicol.

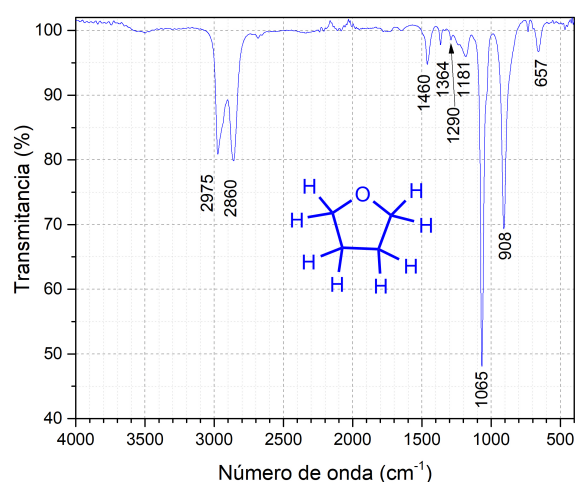


Figura 3.9: Espectro ATR-FTIR de la molécula tetrahidrofurano.

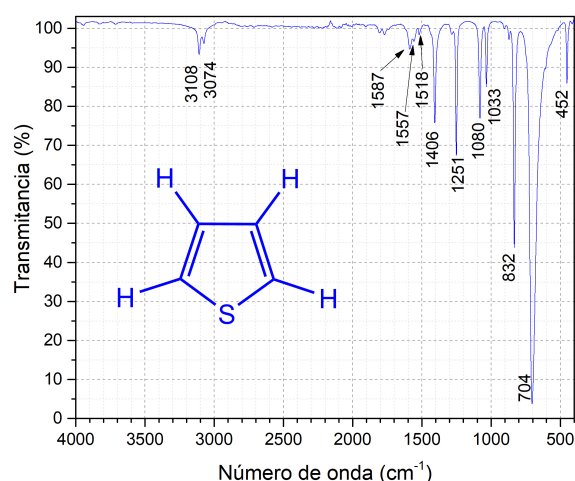


Figura 3.10: Espectro ATR-FTIR de la molécula tiofeno.

- **Acetato de etilo**, figura 3.11. Las bandas en 2985, 2942, 2910 y 2881 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^3 . Las vibraciones de flexión de los grupos CH_2 y CH_3 aparecen alrededor de 1449 y 1372 cm^{-1} . La banda alrededor de 1738 cm^{-1} se debe la vibración de tensión del enlace C=O. La banda en 1233 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión asimétrica del grupo C-C-O. La banda en 1045 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión del grupo O- CH_2 . La banda

en 634 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión tipo balanceo (*rocking*) en fase del grupo éster. La banda en 607 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión tipo *wagging* del grupo éster (20).

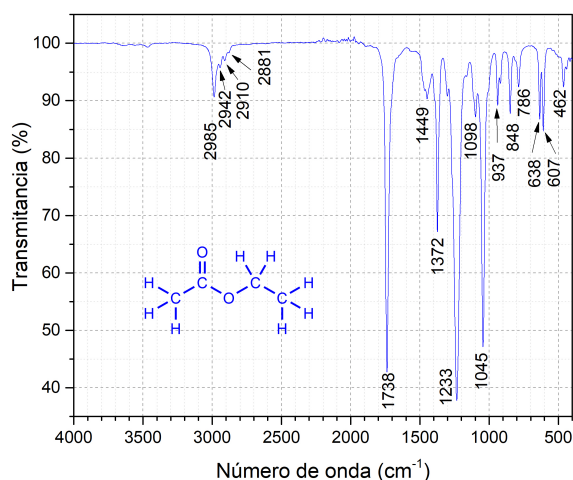


Figura 3.11: Espectro ATR-FTIR de la molécula acetato de etilo.

- ***N,N*-Dimetilformamida**, figura 3.12. Las bandas en 2932 y 2857 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^3 . Las vibraciones de flexión del N-CH₃ aparecen alrededor de 1503 y 1439 cm^{-1} . La banda alrededor de 1659 cm^{-1} se debe la vibración de tensión del enlace C=O. La banda en 1385 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del CH₃. La banda en 866 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión en fase del C-N. La vibración en 659 cm^{-1} se debe a las vibraciones de flexión del N-C=O. La señal de baja intensidad alrededor de 3320 cm^{-1} se debe a un sobretono de la banda localizada alrededor de 1659 cm^{-1} (20).

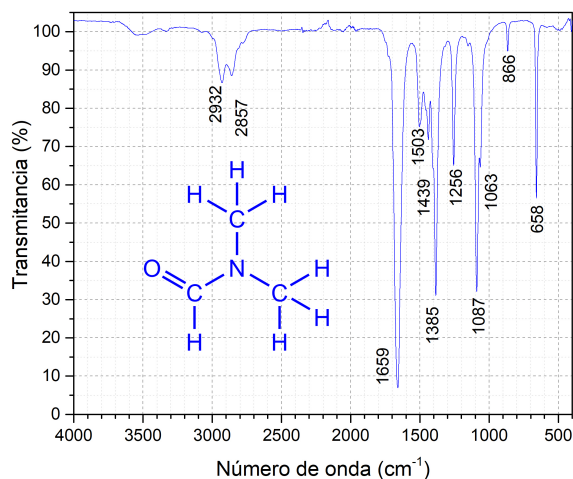


Figura 3.12: Espectro ATR-FTIR de la molécula *N,N*-dimetilformamida.

- **Etilbenceno**, figura 3.13. Las bandas en 3065 y 3028 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 en el anillo aromático. Las bandas en 2966 , 2932 y 2875 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 . Las bandas en 1743 , 1803 , 1866 y 1944 cm^{-1} corresponden a los armónicos aromáticos. Las bandas localizadas en 1606 y 1496 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión C-C en el anillo aromático. Las bandas en 1454 y 1375 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de flexión del CH₂ y CH₃ (20).
- **Nitrobenceno**, figura 3.14. Las bandas en 3112 y 3079 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H, donde el átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 en el anillo aromático. Las 4 bandas de muy baja intensidad entre 2700 y 2900 cm^{-1}

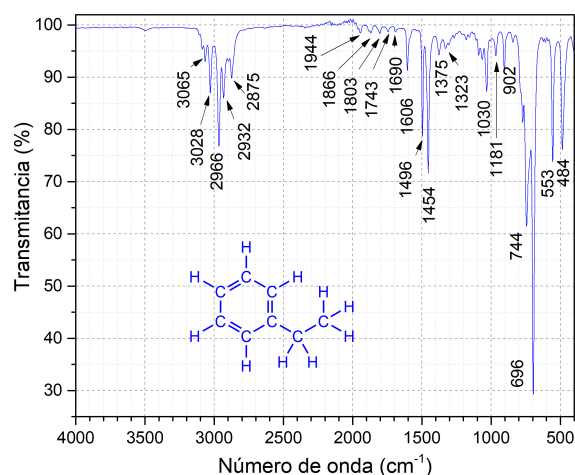


Figura 3.13: Espectro ATR-FTIR de la molécula etilbenceno.

se atribuyen a los armónicos aromáticos. Las bandas en 1610 y 1517 cm^{-1} corresponden a las vibraciones C-C en el anillo aromático. Las bandas en 1478 y 1341 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica del $-\text{NO}_2$, respectivamente. La banda en 902 cm^{-1} se atribuye al enlace C-N (20).

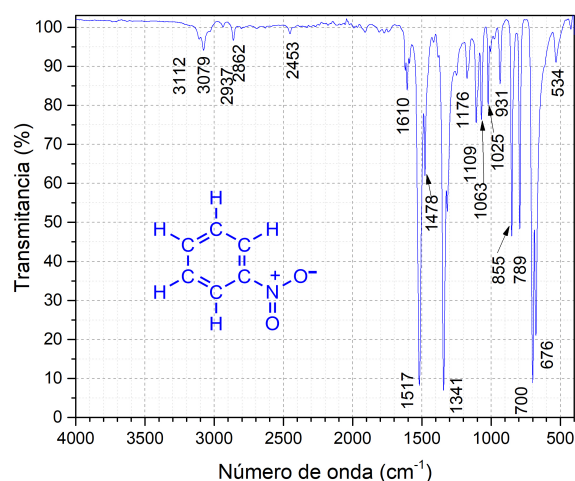


Figura 3.14: Espectro ATR-FTIR de la molécula nitrobenceno.

3.7 Vibraciones de flexión en alquenos, aminas y fosfinas.

La identificación de ciertos grupos funcionales en un compuesto se puede realizar mediante bandas de flexión. En el caso de los alquenos, las bandas de flexión se pueden utilizar para identificar si es un alqueno monosustituido, disustituido, trisustituido, tal como se muestra en la figura 3.15. En el caso de los alquenos tetrasustituídos, no aparecen bandas de flexión. En forma similar, para diferenciar entre aminas, primarias, secundarias y terciarias, se pueden realizar mediante las bandas de flexión N-H como se muestra en la figura 3.15. Las bandas de flexión también son útiles para identificar la presencia de fosfinas en una molécula. Las fosfinas tienen tres bandas de flexión de intensidad media en el rango entre 800 y 1200 cm^{-1} .

3.8 Estimación del número de modos normales de vibración presentes en una molécula.

En una molécula, cada átomo se puede trasladar a lo largo de las coordenadas x , y y z . Por lo tanto, el número de grados de libertad para una molécula de N átomos es $3N$. Sin embargo, de

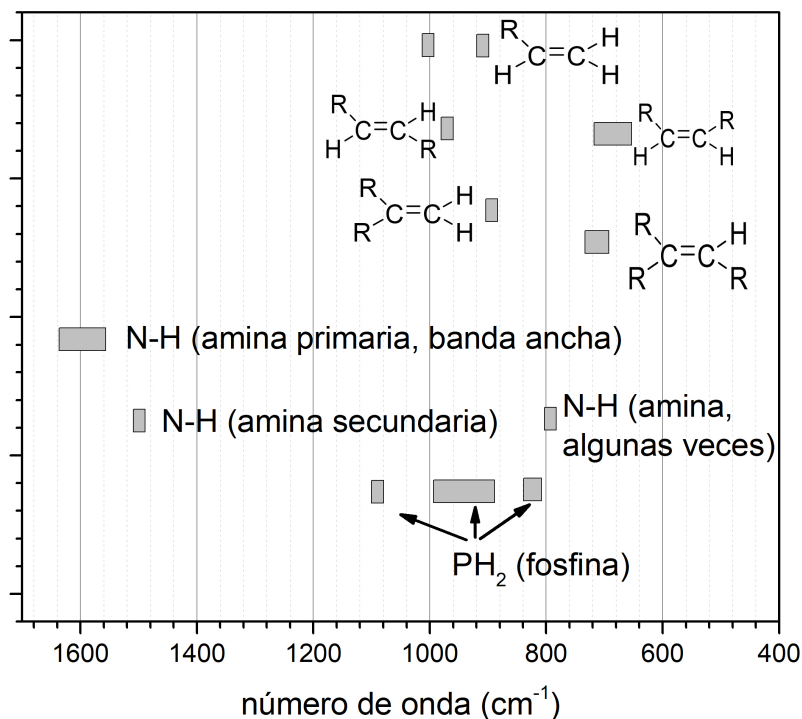


Figura 3.15: Bandas de flexión en alquenos, aminas y fosfinas. Para las aminas terciarias o alquenos tetrasustituidos no aparecen bandas de flexión en esta región del espectro.

esos $3N$ grados de libertad, 3 son debido al movimiento translacional de la molécula como un todo y otros tres grados de libertad son debido al movimiento rotacional (16). Por lo tanto, el número de modos normales de vibración en una molécula no lineal es $3N - 6$. Por ejemplo, el número de modos normales de vibración para las moléculas no lineales de H_2O , NH_3 y CH_3Cl son 3, 6 y 9 respectivamente. Para el caso de moléculas lineales, el número de grados de libertad rotacionales es solo de dos porque la rotación de la molécula sobre uno de los ejes no produce ningún tipo de cambio. Por lo tanto, el número de grados de libertad vibracionales para una molécula lineal es $3N - 5$. Por ejemplo, el número de modos normales de vibración para la molécula de CO_2 (que es lineal) es de cuatro.

La regla de selección en espectroscopía infrarroja es que de los modos normales de vibración, solo son activos aquellos en los cuales ocurre un cambio en el momento dipolar de la molécula o compuesto durante la vibración. Para identificar cuales modos normales de vibración son activos en espectroscopía infrarroja es necesario identificar a cual grupo puntual pertenece la molécula y luego averiguar cuáles modos son activos con la ayuda de la tabla de Caracteres para dicho grupo.

3.9 Actividad virtual de reforzamiento de conceptos.

Ejercicio 3.2 En la página “Vibrational Modes of Small Molecules” elaborado por la Purdue University hay animaciones de los modos de vibración de varias moléculas pequeñas. Ingrese al link en (21) y seleccione la molécula de H_2O del lado izquierdo y observe detenidamente los movimientos de los átomos en la molécula correspondiente al estiramiento simétrico (*symmetric stretching*), estiramiento asimétrico (*asymmetric stretching*) y vibración de flexión (*bending*). Nota: puede tardar unos 3 minutos en cargar las vibraciones de cada molécula. Apunte los nombres de las diferentes vibraciones y el número de onda en el cual aparecen (en cm^{-1}) cada modo vibracional. Realice el mismo procedimiento para las moléculas de ONF (fluoruro de nitrosilo), NH_3 (amoniaco), benceno (C_6H_6) y diclorometano (CH_2Cl_2). ■

Tabla 3.3: Principales grupos puntuales y los elementos de simetría mínimos que debe contener cada grupo puntual. Datos tomados de la referencia (16).

Tipo de grupo puntual	Elementos de simetría que caracterizan a una molécula en el tipo de grupo puntual mencionado	Ejemplos de grupo puntuales
C_p	Moléculas que tienen solo un eje C_p y no otros elementos de simetría.	$C_1, C_2, C_3, \dots$
C_{ph}	Moléculas que tienen un eje C_p y un σ_h perpendicular al eje C_p .	$C_{1h} = C_s, C_{2h}, C_{3h}, \dots$
C_{pv}	Moléculas que tienen un eje C_p y $p\sigma_v$ a través del eje.	$C_{1v}=C_s, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, \dots$
D_p	Moléculas que tienen un eje C_p y pC_2 perpendiculares al eje C_p y a igual ángulo entre ellos.	$D_1 = C_2; D_2=V, D_3, D_4, \dots$
D_{ph}	Moléculas que tienen un eje $C_p, p\sigma_v$ a través del eje C_p a ángulos de $360^\circ/2p$ entre ellos, y un σ_h perpendicular al C_p .	$D_{1h} = C_{2v}; D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{5h}, D_{6h}$
D_{pd}	Moléculas que tienen un eje C_p, pC_2 perpendicular al eje C_p , y $p\sigma_v$ a través de C_p , y bisecta el ángulo entre 2 ejes sucesivos C_2 y un σ_h perpendicular al C_p .	$D_{2d}, D_{3d}, D_{4d}, D_{5d}$
T_d	Moléculas que tienen tres ejes C_2 mutuamenteperpendiculares, 4 ejes C_3 , y un σ_d a través de cada par de ejes C_2 .	-

3.10 Elementos de simetría molecular y grupos puntuales.

Los elementos de simetría son ejes de rotación (C_n), ejes de rotación impropios (S_n), planos espejo (m) y centros de inversión (i). Los ejes de rotación C_1, C_2, C_3, C_4 y C_6 son elementos de simetría en los cuales la molécula rota alrededor del eje principal $360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ$ y 60° respectivamente (es decir, $360^\circ/n$). Los planos espejo también se representan con la letra σ . Cuando los planos espejo son paralelos al eje principal se llaman planos verticales y se representan por σ_v . Cuando los planos espejo son perpendiculares al eje principal se llaman planos horizontales y se representan por σ_h . Los ejes de rotación S_n están conformados por una rotación C_n seguida por una reflexión. Los planos espejo reflejan un objeto y los centros de inversión realizan la transformación de las coordenadas de un objeto en la posición (x, y, z) por la posición $(-x, -y, -z)$. Los grupos puntuales se caracterizan porque todos los elementos de simetría de cada grupo puntual coinciden en al menos un punto. La mayoría de los compuestos comunes pertenecen a alguno de los grupos puntuales que se muestran en la tabla 3.3. Para seleccionar un grupo puntual se debe seguir el diagrama de flujo presentado en la figura 3.16.

3.11 Tablas de caracteres y representaciones irreducibles.

Cada uno de los grupos puntuales tiene asociado una tabla de Caracteres. La primera fila de la tabla de caracteres contiene las operaciones de simetría del grupo puntual. La letra E denota la operación identidad. Los otros elementos de simetría son rotaciones propias (C_n), rotaciones impropias (S_n), centro de inversión (i), planos verticales (σ_v), planos horizontales (σ_h) y planos diagonales (σ_d). En la primera columna aparecen las representaciones irreducibles ($A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$). Los subíndices g y u provienen de la palabras *gerade* y *ungerade* en Alemán que significan simétrico y antisimétrico, respectivamente, con respecto a la inversión (14). Note que en la tabla 3.4 las representaciones irreducibles que tienen el subíndice g tienen un caracter con signo positivo en la columna donde aparece la operación de inversión (i). En contraste, las representaciones irreducibles que tienen el subíndice u tienen un caracter con signo negativo en la columna donde aparece la operación de inversión (i).

Adicionalmente, en la penúltima columna aparecen las funciones lineales (x, y, z) y las funciones rotacionales (R_x, R_y, R_z). Las representaciones irreducibles que tienen asociada una función lineal,

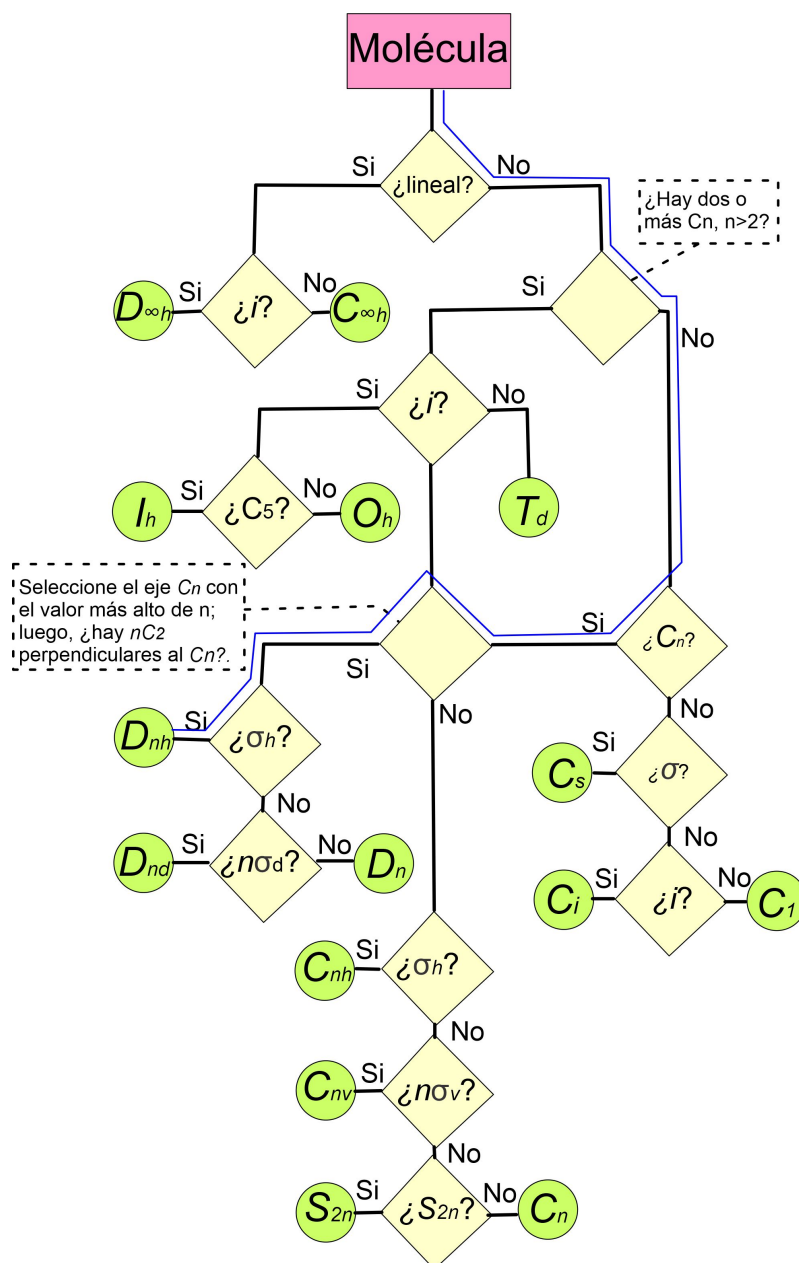


Figura 3.16: Diagrama de flujo para determinar el grupo puntual de una molécula. Se debe empezar por la parte superior donde dice molécula y responder la pregunta que aparece en cada recuadro en forma de diamante. Esquema adaptado de la referencia (4).

indican que son vibraciones activas en espectroscopía infrarrojo (FTIR). Para moléculas con grupo puntual O_h , solo las vibraciones que corresponden a la representación irreducible T_{1u} son activas en FTIR (es decir, presentan una banda en el correspondiente espectro FTIR). Las funciones cuadráticas aparecen en la última columna de la tabla de Caracteres. Solo los modos de vibración cuya representación irreducible tiene asociada una función cuadrática son activas en espectroscopía Raman, es decir, presentan una banda en el espectro. Las moléculas cuyo grupo puntual es el O_h , las vibraciones cuyas representaciones irreducibles son A_{1g} , E_g y T_{2g} son activas en Raman dado que tienen asociada una función cuadrática.

3.12 Aspectos por tener en cuenta durante la medición de un espectro FTIR o ATR-FTIR.

Para obtener un espectro de ATR-FTIR o FTIR en el modo transmisión, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

Tabla 3.4: Tabla de caracteres para el grupo puntual O_h .

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $= (C_4)^2$	i	$6S_4$	$3C_2$ $= 8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Funciones lineales, rotaciones	Funciones cuadráticas
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1		
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0		$2(z^2 - x^2 - y^2),$ $x^2 - y^2$
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	R_x, R_y, R_z	
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1		
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0		
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1	(x, y, z)	
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1		

- Se debe moler o triturar muy bien la muestra en un mortero de ágata o de cerámica antes de medir el espectro de la muestra. El mortero debe estar previamente enjuagado con ácido clorhídrico diluido para eliminar trazas de carbonatos, óxidos y otros compuestos inorgánicos, siguiendo las recomendaciones estándar de limpieza en FTIR, y luego dejar secar el mortero (18). Esto para evitar contaminarla muestra bajo estudio con residuos sólidos presentes en el mortero.
- La muestra debe estar bien seca antes de medir el espectro para evitar señales en el espectro provenientes del agua o residuos de disolvente atrapados en los poros o adsorbidos en la superficie de la muestra. Se sugiere secar la muestra previamente durante 24 h a 120 °C y guardar la muestra una vez se cumpla este periodo de tiempo en un vial herméticamente sellado. El recubrimiento de la tapa del vial con parafilm o teflón ayuda a prevenir que la muestra adsorba humedad del ambiente.
- Se debe descartar la presencia de señales artefacto (es decir, que no son generadas por la muestra sino que se deben al instrumento).
- Se debe medir un espectro del fondo (*background*) entre las muestras para suprimir el efecto generado principalmente por el dióxido de carbono presente en la atmósfera.
- En las mediciones de espectros de ATR-FTIR no se debe ejercer mucha presión sobre el detector para evitar su deterioro. Tampoco se debe limpiar el detector con acetona u otras sustancias que disuelvan los pegamentos usados para fijar el detector en el equipo.
- En las mediciones de espectros de FTIR en el modo transmisión se debe usar una mezcla de KBr libre de humedad (hay que secar el KBr en una estufa o mufla justo antes de usarlo). Luego se hace una mezcla de KBr y la muestra en relación aproximada de 98 (KBr): 2 (muestra) en masa, se tritura en un mortero de ágata, e inmediatamente se prepara la película de la mezcla y se mide el espectro.

En conclusión, espectroscopía FTIR es una técnica de caracterización de moléculas y compuestos, tanto en fase gas como en fase condensada, que permite la identificación de grupos funcionales presentes en una muestra bajo estudio. Para asignar las bandas de un espectro FTIR a un grupo funcional se debe consultar diferentes tablas reportadas en la literatura sobre la energía (en unidades de cm^{-1}) en la cual aparecen las bandas asociadas a cada grupo funcional. Para interpretar adecuadamente el espectro infrarrojo de una molécula se debe establecer el grupo puntual al cual pertenece la molécula y asignar la representación irreducible asociada a cada banda en el espectro. Un concepto clave en espectroscopía FTIR es que para que un modo normal sea activo y genere una banda en el espectro, el movimiento de vibración asociado a dicho modo debe generar un cambio en el momento dipolar en la molécula durante la vibración.



4. Espectroscopía de dispersión Raman

4.1 Introducción a la espectroscopía Raman.

En los capítulos anteriores se presentaron los fundamentos de las espectroscopias UV-visible y espectroscopía Infrarroja. Estas técnicas se basan en la absorción de fotones. La espectroscopía Infrarroja es de mucha utilidad para la identificación de grupos funcionales en moléculas, materiales semiconductores, polímeros, cerámicos, macromoléculas, compuestos de coordinación, etc. En el caso de espectroscopía UV-visible se usa con frecuencia para la cuantificación de moléculas en solución. A continuación se presenta otra técnica espectroscópica que se basa en la dispersión de fotones por moléculas, sólidos, etc., y que complementa la información obtenida por espectroscopía Infrarroja.

Espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de moléculas y sólidos por medio del estudio de las vibraciones de los enlaces químicos. El espectro Raman se obtiene al hacer incidir un haz de radiación electromagnética proveniente de un láser sobre una muestra que puede estar en forma de polvo, película, pastilla o líquido. Para las muestras líquidas se puede usar una celda de cuarzo como contenedor de la muestra. Cuando las muestras son polvos, la superficie de la muestra se debe aplanar con un vidrio cubre objetos. La longitud de onda de los láseres se ubica en las regiones UV, visible o infrarrojo del espectro electromagnético. En la figura 4.1 se muestra el espectro electromagnético en el cual se puede observar que la radiación en el rango de ultravioleta y visible generalmente genera transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción de un semiconductor o entre dos orbitales moleculares en una molécula. La espectroscopía de dispersión Raman es una técnica complementaria a la espectroscopía FTIR. En espectroscopía Raman también se pueden medir los modos de vibración en el rango de 100 a 400 cm^{-1} , región que típicamente no es accesible a FTIR.

El instrumento utilizado para medir los espectros Raman consta de una fuente láser, una superficie plana donde se coloca la muestra y un detector. El detector típicamente es una cámara de CCD (por sus siglas en inglés, *charge-coupled device*). También cuenta con un microscopio óptico con varias lentes para observar la superficie de la muestra a diferentes magnificaciones y ver si la muestra sufre alguna transformación durante la medición. También posee varios filtros para reducir la fluorescencia de la muestra generada por la radiación procedente de la fuente láser. Además tiene una pantalla para observar los espectros y un software para generar el espectro Raman.

En espectroscopía Raman la muestra es irradiada por un haz láser intenso en la región UV-visible (ν_0) y la luz dispersada es usualmente observada en la dirección perpendicular al haz incidente. La luz dispersada consiste de dos tipos: una denominada dispersión Rayleigh que es intensa y tiene

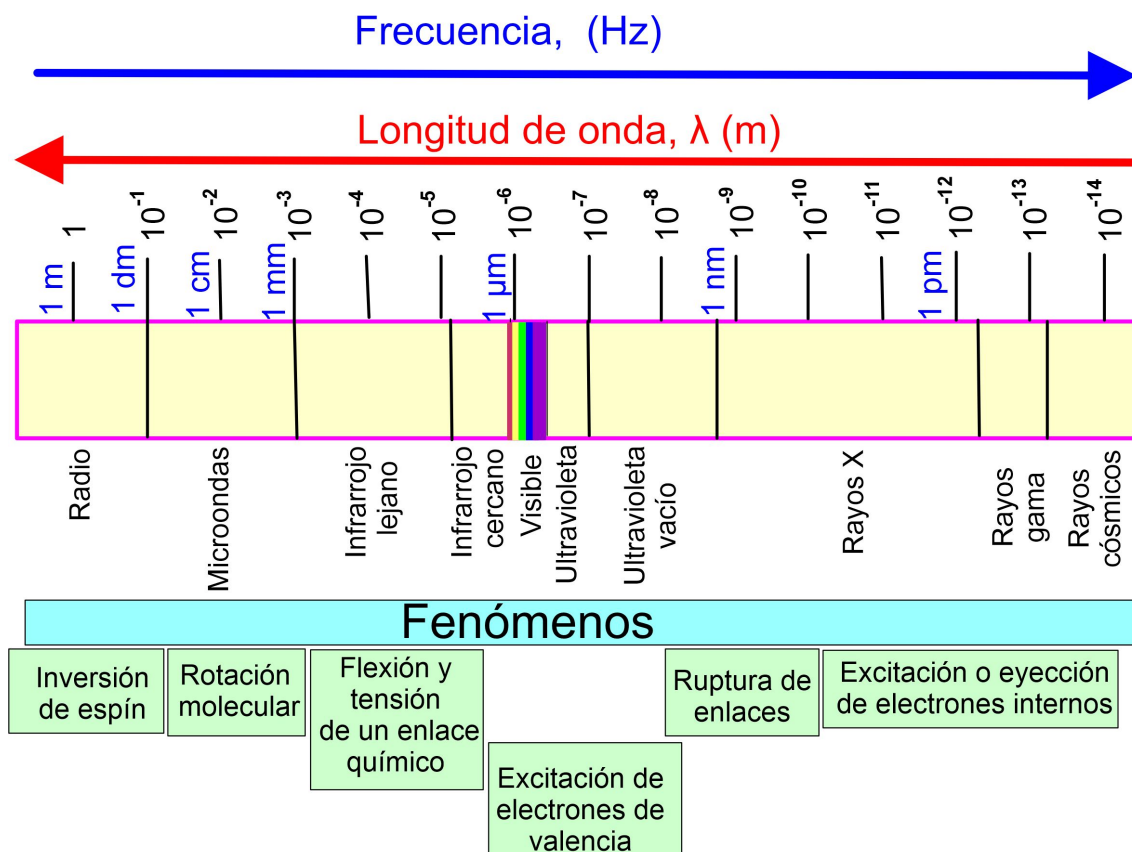


Figura 4.1: Regiones del espectro electromagnético y algunos fenómenos físicos que ocurren en cada región del espectro (14). Se indican los valores de longitud de onda en metros típicos en cada región del espectro.

la misma frecuencia del haz incidente (dispersión elástica). El otro haz, denominado dispersión Raman, es muy débil ($\approx 10^{-5}$ menos intenso que el haz incidente) y tiene una frecuencia de $\nu_0 + \nu_m$ (dispersión inelástica), donde ν_m es una frecuencia de vibración de una molécula. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ se llaman líneas de Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Por tanto, en espectroscopía Raman se mide la frecuencia vibracional como un corrimiento de la frecuencia del haz incidente (14). En la figura 4.2 se presenta un esquema de los niveles electrónicos y vibracionales de una molécula (representados por líneas horizontales continuas). Además, la ubicación de los estados virtuales se representa mediante líneas horizontales discontinuas, y se caracterizan por ser estados energéticos cuyo tiempo de vida es extremadamente corto (10 fs).

Aproximadamente 1×10^{-4} a 1×10^{-5} de los fotones que regresan desde el estado virtual hasta el estado basal no tienen exactamente la misma energía que los fotones provenientes del láser. La diferencia en energía entre los fotones provenientes de la fuente láser y los fotones que se dispersan del estado virtual es la diferencia de energía que hay entre dos estados vibracionales, tal como se muestra en la figura 4.2. El software del equipo de dispersión Raman calcula la diferencia de energía entre los fotones provenientes del láser (representados por flechas de color turquesa en la figura 4.2) y los fotones asociados a la dispersión de luz desde los estados virtuales de la muestra (representados por flechas de color rojo en la figura 4.2). El software del equipo expresa dicha diferencia de energía en términos de número de onda y se gráfica en forma de espectro.

Cuando la energía de los fotones provenientes de la fuente láser es superior a la diferencia de energía entre el estado basal y un estado excitado, entonces se produce el fenómeno de dispersión Raman resonante, tal como se muestra en la figura 4.2. Cuando se mide en el modo de Raman resonante, las intensidades de algunas bandas en el espectro Raman resonante tienden a ser más intensas que las obtenidas en el espectro de Raman normal.

Las longitudes de onda de los láseres más comunes son:

- 1064 nm (láser de granate de aluminio-ytrio dopado con neodimio, (Nd:YAG)).

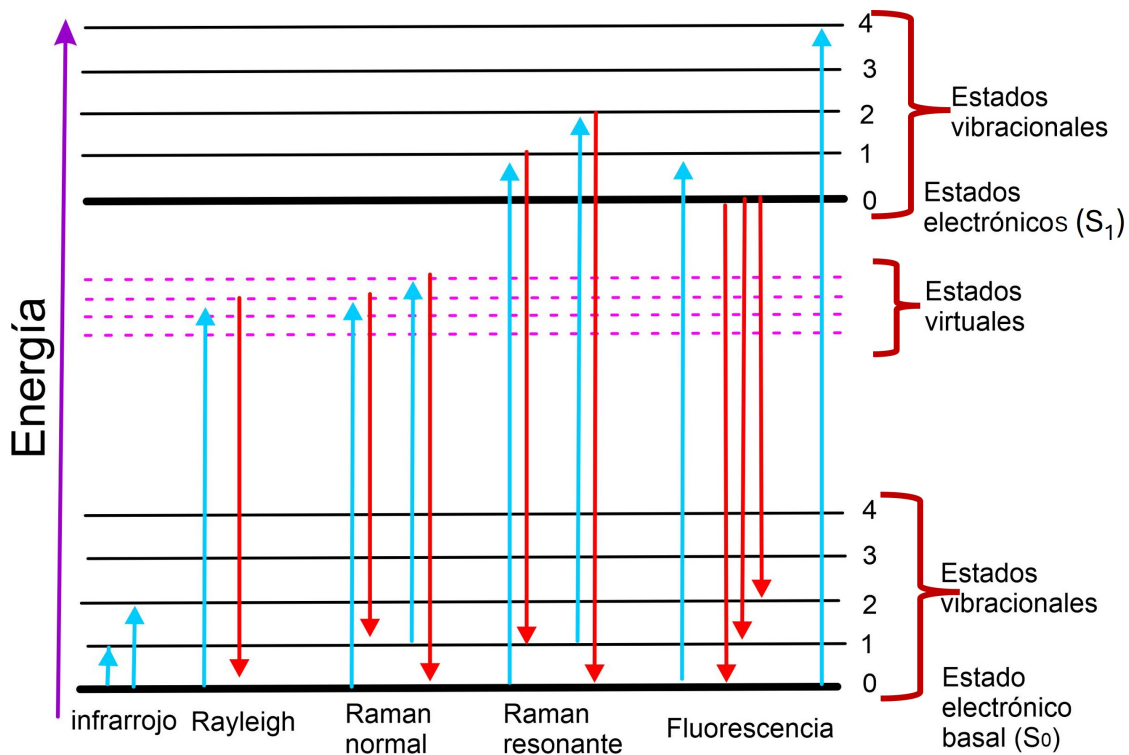


Figura 4.2: Diferentes tipos de transiciones electrónicas que pueden ocurrir en una molécula. Las líneas horizontales continuas gruesas representan niveles de energía electrónicos; las líneas horizontales continuas delgadas representan niveles de energía vibracionales; las líneas horizontales discontinuas representan los estados virtuales. Las flechas de color turquesa y rojo representan procesos de absorción y emisión de un fotón, respectivamente. Figura adaptada de la referencia (14).

- 647.1 nm y 530.9 nm (láser de iones criptón).
- 632.8 nm (láser de helio-neon (He:Ne)).
- 630 nm y 780 nm (láser de diodos).
- 488 nm y 514.5 nm (láser de argón).

4.2 Origen del espectro Raman.

De acuerdo con la teoría clásica de dispersión Raman, la fluctuación del campo eléctrico de la onda electromagnética está dada por la ecuación 4.1

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.1)$$

Donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, ν_0 es la frecuencia del láser y t representa el tiempo. Cuando la radiación procedente del láser impacta una molécula, se produce un momento dipolar eléctrico (P) definido por la ecuación 4.2:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.2)$$

Donde α es una constante de proporcionalidad llamada polarizabilidad. α es una función lineal del desplazamiento nuclear (q) cuando la molécula está vibrando a una frecuencia ν_m . El desplazamiento nuclear está dado por la ecuación 4.3

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (4.3)$$

Donde q_0 representa la amplitud de la vibración. La polarizabilidad de la molécula está dada por la ecuación 4.4.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (4.4)$$

Donde α_0 es la polarizabilidad en la posición de equilibrio, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ es la tasa de cambio de α con respecto al cambio en q evaluada en la posición de equilibrio. Combinandolas ecuaciones 4.2 y 4.4 se obtiene la ecuación 4.5.

$$P = \alpha E = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \dots \quad (4.5)$$

Reemplazando la ecuación 4.3 en la ecuación 4.5 obtenemos

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \cos(2\pi \nu_m t) E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \dots \quad (4.6)$$

Usando la identidad trigonométrica presentada en la ecuación 4.7, la ecuación 4.6 se transforma en la ecuación 4.8

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)] \quad (4.7)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_m + \nu_0)t) + \cos(2\pi(\nu_m - \nu_0)t)] \quad (4.8)$$

El primer término de la ecuación 4.8 corresponde al dipolo eléctrico que irradia luz a ν_0 , y se denomina dispersión Rayleigh. El término de la derecha de la ecuación 4.8 corresponde a dispersión Raman a la frecuencia Stokes ($\nu_0 - \nu_m$) y a la frecuencia anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$). De la ecuación 4.8 se puede observar que si la derivada parcial de la polarizabilidad α con respecto a q es cero, no hay dispersión Raman (19). Por otra parte, la serie para la polarizabilidad mostrada en la ecuación 4.4 se trunca a dos términos porque los términos de orden superior no contribuyen a las bandas de dispersión Raman Fundamentales (las de primer orden). Se hace la aproximación de que la variación en la polarizabilidad durante la vibración es proporcional a la primera potencia de q (22).

4.3 Tensor de polarizabilidad.

La polarizabilidad varía a lo largo de las coordenadas (x, y, z) y se representan como P_x , P_y , y P_z . Estas tres componentes de la polarizabilidad se definen en las ecuaciones 4.9, 4.10 y 4.11.

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (4.9)$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (4.10)$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (4.11)$$

En forma de matriz, la polarizabilidad queda de la siguiente forma

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

El tensor de polarizabilidad que aparece a la derecha del igual en la matriz contiene los nueve componentes. Al menos uno de estos nueve componentes debe cambiar durante la vibración para que la molécula sea activa en Raman (14).

En la figura 4.3 aparece el espectro Raman del óxido de bismuto y silicatos de bismuto. Las muestras fueron preparadas mezclando citrato de bismuto, tetraetilortosilicato (TEOS, por sus siglas en inglés) en etilenglicol y calentando a reflujo a 120 °C durante 8 horas. Luego el sólido

obtenido se separó por centrifugación, posteriormente se secó y finalmente se le dio un tratamiento térmico en una mufla durante 8 h a diferentes temperaturas. Se formaron los polimorfos de óxido de bismuto. β - Bi_2O_3 es el componente mayoritario formado a 350 °C. La celda unitaria tiene una celda unitaria tetragonal. Cuando el tratamiento térmico se realiza a 400 o 450 °C, la fase principal en la muestra es la $\text{Bi}_{12}\text{BiO}_{19.7}$ comúnmente denominada fase γ - Bi_2O_3 . En la fase $\text{Bi}_{12}\text{BiO}_{19.7}$ los átomos están organizados de tal forma que la celda unitaria es cúbica. Cuando el tratamiento térmico de la muestra se realiza a 500 °C, aparecen las bandas atribuidas a la fase α - Bi_2O_3 y también se puede apreciar la formación del silicato de bismuto $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ cuya celda unitaria es cúbica. En la fase α - Bi_2O_3 los átomos están organizados de tal forma que la celda unitaria es monoclinica. Por esta razón en las muestras con tratamiento térmico a 500 °C hay más picos de dispersión Raman que en la muestra tratada térmicamente a 350 o 600 °C. En la muestra tratada térmicamente a 600 °C, la fase mayoritaria es la $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, que posee una celda unitaria cúbica.

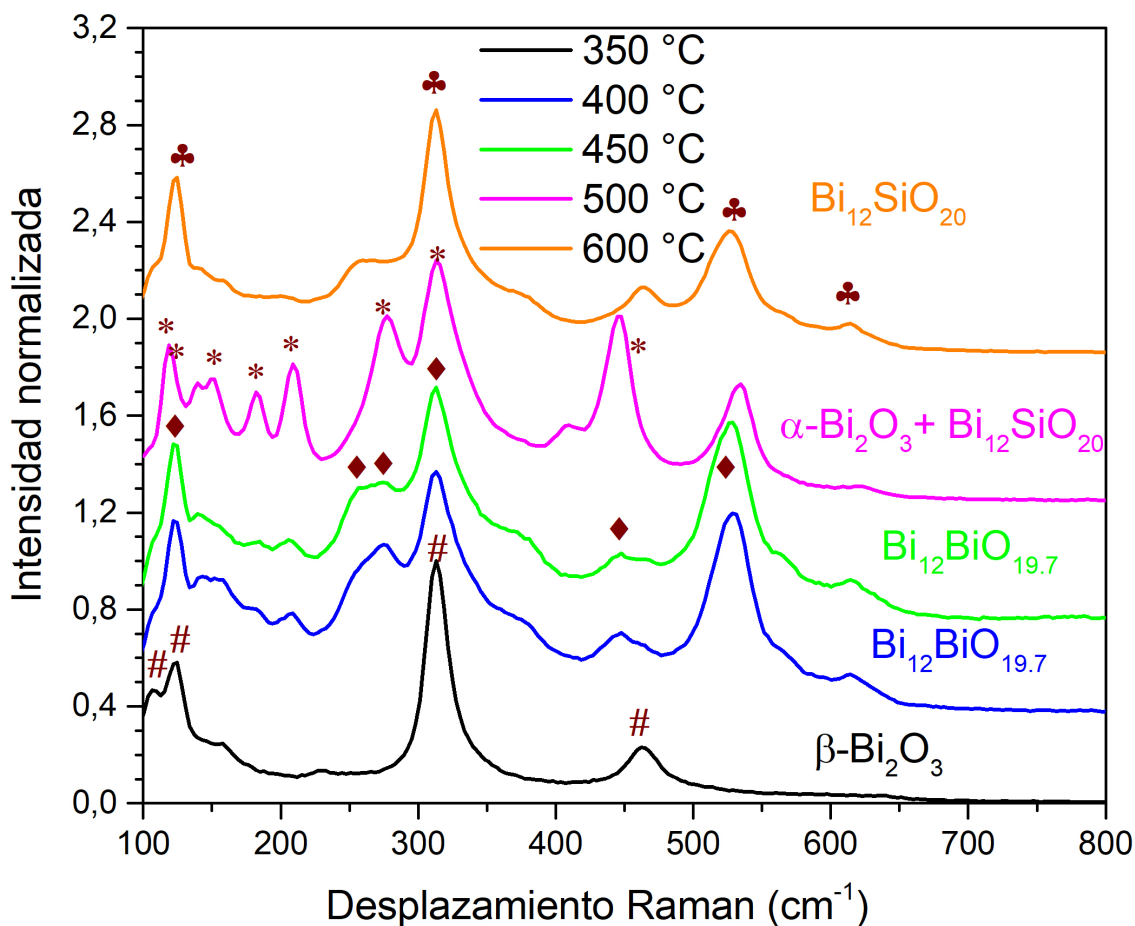


Figura 4.3: Espectros Raman de diferentes polimorfos de óxido de bismuto y silicatos de bismuto. Los espectros fueron tomados a muestras sometidas a tratamiento térmico a diferente temperatura. Los símbolos indican picos de la fase β - Bi_2O_3 ; los símbolos de triángulo indican bandas de la fase $\text{Bi}_{12}\text{BiO}_{19.7}$; los símbolos de triángulo representan picos de la fase $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

4.4 Aspectos por tener en cuenta durante la medición de un espectro Raman.

Para medir un espectro Raman de calidad, se debe tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Las muestras deben estar preferentemente secas y molidas antes de medir.
- Las muestras en forma de pastillas generalmente presentan una mejor relación señal/ruido que las muestras en polvo.
- La superficie de las muestras en polvo se deben aplanar con un vidrio porta objeto para obtener una mejor señal.

- Los enlaces Si-O presentes en el vidrio son activos en espectroscopía Raman, por lo tanto, los vidrios porta objeto se deben recubrir con papel aluminio antes de colocar la muestra en polvo para su medición.
- Se debe verificar que el láser del equipo este calibrado. Esta verificación se puede realizar midiendo el espectro Raman de un sustrato de silicio y verificando que la señal obtenida este alrededor de 520 cm^{-1} .
- La potencia del láser y el tiempo de medición usados durante la medición deben ser usados con moderación para evitar calcinar la muestra o cambiar de fase cristalina de la muestra sólida por aumento de la temperatura en la muestra. Por ejemplo, se puede oxidar el sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) en sulfato de bismuto $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. Un ejemplo de cambio de fase es el que ocurre cuando se está midiendo el espectro Raman del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cuya celda unitaria es tetragonal) y por calentamiento de la muestra en el punto de incidencia del láser se forma $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cuya celda unitaria es monoclinica).
- Se debe procurar medir los espectros de las muestras usando todas las fuentes láser disponibles y así poder realizar una mejor comparación con lo reportado en la literatura.
- Para medir espectros Raman de materiales semiconductores con energía de banda prohibida (*bandgap*) alta se recomienda medir usando fuentes láser de menor longitud de onda. Por ejemplo, el ZnS cuya energía de banda prohibida es de 3.6 eV, sólo se obtiene un espectro Raman si se usa una fuente láser cuya longitud de onda esté en el ultravioleta.
- Para medir el espectro de nanopartículas de oro, se sugiere medirlas usando una fuente láser de 785 cm^{-1} .

En conclusión, espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de moléculas, compuestos y materiales que permite identificar la presencia de grupos funcionales y defectos en un material, que complementa muy bien a la espectroscopía de absorción en el infrarrojo. Adicionalmente, espectroscopía de dispersión Raman es muy útil para caracterizar materiales basados en carbono (por ejemplo, nanotubos de carbono, óxido de grafeno). En esta técnica se debe seleccionar adecuadamente la fuente láser, potencia del mismo y tiempo de medición del espectro para poder obtener la mayor cantidad de información de la muestra. La principal regla de selección en espectroscopía Raman es que debe ocurrir un cambio en la polarizabilidad de la molécula o compuesto durante la vibración para que genere una señal en el espectro.

5. Espectroscopía Rotacional

La espectroscopía rotacional es una técnica que proporciona información precisa de las longitudes de enlace, ángulos de enlace y momento dipolar de una molécula. Para medir un espectro rotacional puro, se debe realizar en moléculas en fase gas. Para calcular el espectro rotacional de una molécula es importante previamente determinar el momento de inercia (4).

5.1 Niveles de energía rotacionales.

La expresión clásica para la energía de un cuerpo rotando alrededor de su eje q está dada por la ecuación 5.1

$$E_q = \frac{1}{2} I_q w_q^2 \quad (5.1)$$

donde w_q es la velocidad angular alrededor del eje $q(x, y, z)$, I representa el momento de inercia de una molécula alrededor de un eje que pasa a través de su centro de masa. El momento de inercia está dado por la siguiente expresión:

$$I = \sum_{i=1}^n m_i x_i^2 \quad (5.2)$$

Donde x_i es la distancia perpendicular desde el eje de rotación y n es el número de objetos de masa m en el rotor, o el número de átomos presentes cuando el rotor es una molécula. Para el rotor rígido mostrado en la figura 5.1a el momento de inercia está dado por $I = 3m_A x_A^2 + 3m_D x_D^2$. Las masas m_B y m_C no se incluyen en el cálculo del momento de inercia para este ejemplo porque el eje del rotor pasa justo por el centro de dichas masas y por lo tanto x_B y x_C valen cero. x_A en este ejemplo representa la distancia desde la masa A (m_A) hasta el eje del rotor. x_D en este ejemplo representa la distancia desde la masa D (m_D) hasta el eje del rotor. La energía de un cuerpo libre para rotar alrededor de los 3 ejes está dada por la ecuación 5.3:

$$E_q = \frac{1}{2} I_x w_x^2 + \frac{1}{2} I_y w_y^2 + \frac{1}{2} I_z w_z^2 \quad (5.3)$$

Donde I_x , I_y , I_z son momentos de inercia a lo largo de los ejes, x , y y z ; w_x , w_y , w_z son las velocidades angulares a lo largo de los ejes x , y y z . Por otra parte, el momento angular clásico alrededor del eje q es

$$j_q = I_q w_q \quad (5.4)$$

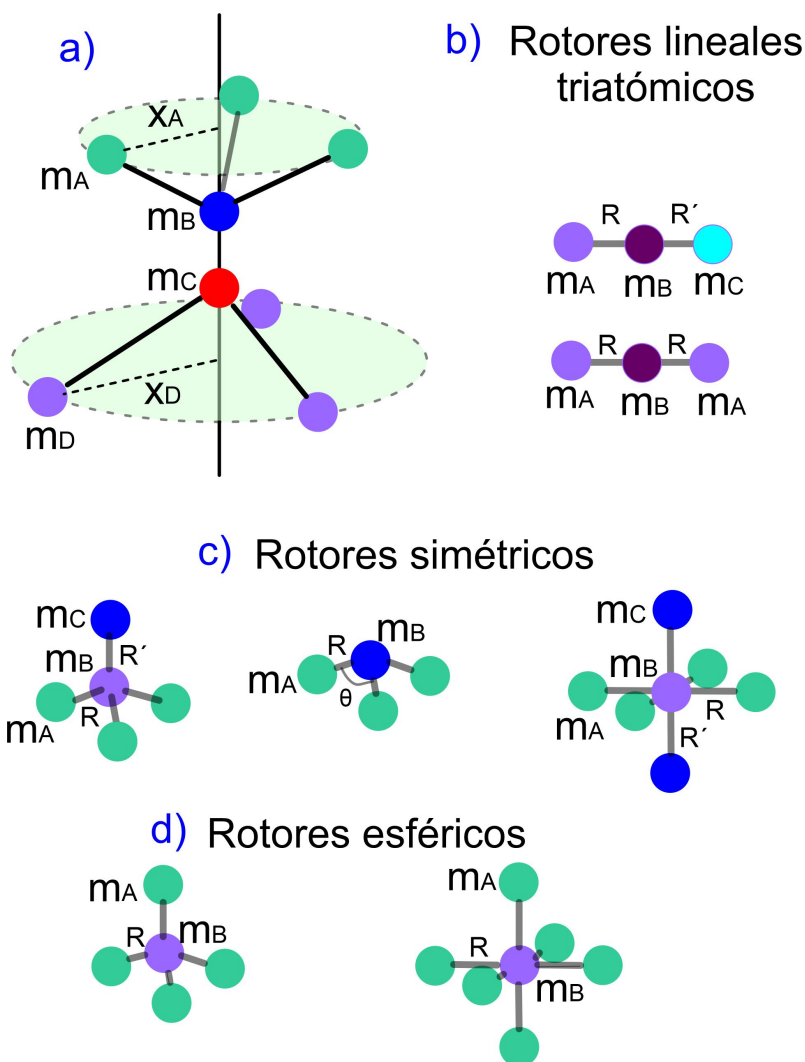


Figura 5.1: (a) Ejemplo de un rotor rígido, (b) Esquema de rotadores lineales triatómicos, (c) esquema de rotadores simétricos, (d) esquema de rotadores simétricos. Las esferas con el mismo color indican que son átomos con la misma masa; R representa la distancia internuclear entre las dos masas bajo estudio.

Por lo tanto, podemos expresar la energía rotacional clásica de la siguiente forma:

$$E = \frac{j_x^2}{2I_x} + \frac{j_y^2}{2I_y} + \frac{j_z^2}{2I_z} \quad (5.5)$$

Donde j_x , j_y , j_z son los momentos angulares. Para calcular los niveles de energía rotacionales es conveniente realizar una clasificación de los rotadores como rotadores esféricos, rotadores simétricos y rotadores lineales, los cuales se describen a continuación.

5.2 Rotadores esféricos.

Los rotadores esféricos tienen todos los tres momentos de inercia iguales. Algunos ejemplos de rotadores esféricos son las moléculas de CH_4 y SF_6 . La expresión clásica para la energía está dada por la ecuación 5.6

$$E = \frac{j_x^2 + j_y^2 + j_z^2}{2I} = \frac{J^2}{2I} \quad (5.6)$$

Donde J representa la magnitud de momento angular, I es el momento de inercia y j_x , j_y , j_z son los momentos angulares. La expresión cuántica correspondiente se genera al reemplazar J^2 por

$j(j+1)\hbar^2$, donde $\hbar$ es la constante de Planck dividida sobre 2π ($\hbar/2\pi$) y j es el número cuántico de momento angular que puede tomar valores de 0, 1, 2, La energía de un rotor esférico está confinada a los valores

$$E_j = j(j+1) \frac{\hbar^2}{2I}, j = 0, 1, 2, \dots \quad (5.7)$$

Con esta expresión se obtiene la escalera de niveles de energía, como se muestra en la figura 5.2. La energía rotacional de una molécula normalmente se expresa en términos de la constante

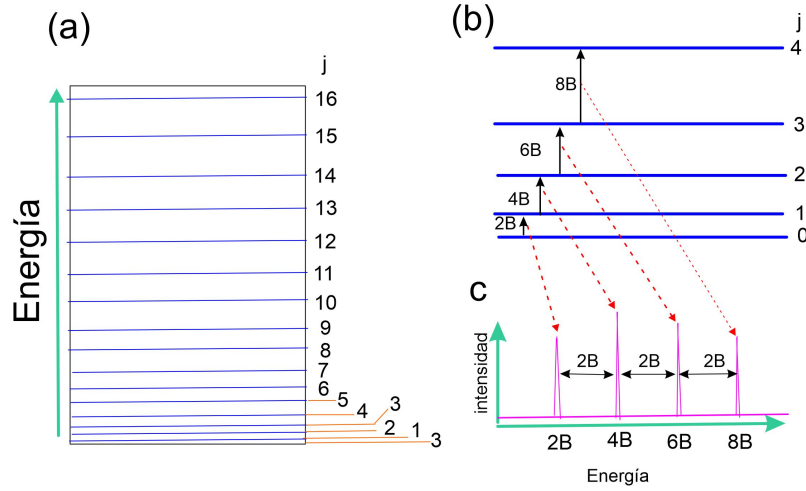


Figura 5.2: (a) Esquema que representa la separación entre los niveles de energía rotacional; (b) esquema con las transiciones rotacionales entre los niveles $j = 0, 1, 2, 3$ y 4 ; (c) esquema de un espectro rotacional, destacando la separación entre las diferentes señales.

rotacional $\hat{B}$, que tiene unidades de cm^{-1} y cuyo valor es característico de cada molécula.

$$hc\hat{B} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (5.8)$$

donde c es la velocidad de la luz. De esta expresión despejamos la constante rotacional $\hat{B}$.

$$\hat{B} = \frac{\hbar}{4\pi cI} \quad (5.9)$$

La expresión para la energía rotacional del rotor esférico es

$$E_j = hc\hat{B}j(j+1), j = 0, 1, 2, \dots \quad (5.10)$$

La constante rotacional es común expresarla en unidades de frecuencia y denotarla por la letra B . El término $c\hat{B}$ en la ecuación 5.8 se reemplaza por la letra B y se obtiene la expresión

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I} \quad (5.11)$$

En los espectros de rotación pura, que son aquellos en los que no cambia el número cuántico vibracional, la regla de selección indica que $\Delta j = 1$, como se muestra en la figura 5.2b (23). La diferencia de energía entre dos estados rotacionales con números cuánticos inicial y final j y $j+1$, se obtiene usando la ecuación 5.7. Un ejemplo de un espectro rotacional se muestra en la figura 5.2c, en la cual se aprecian las líneas espectrales que aparecen en los números de onda $2B, 4B, 6B, 8B, \dots$, por lo tanto, estas líneas están equiespaciadas. En los espectros se puede obtener el valor de la constante rotacional B para la molécula bajo estudio. Una vez obtenido el valor de B , se puede obtener el momento de inercia de la molécula, usando la ecuación 5.11. Con el momento de inercia I de la molécula se pueden obtener las distancias de los átomos al eje de rotor presente en la molécula, lo cual proporciona información sobre las longitudes y ángulos de enlace en la molécula bajo estudio. Los espectros de rotación pura se observan normalmente entre 0.03 y 10 cm^{-1} (1 a 300 GHz), que corresponde a la región de microondas del espectro electromagnético.

5.2.1 Términos rotacionales

La energía de un estado rotacional se reporta como un término rotacional $\hat{F}(j)$, que es la energía del nivel rotacional E_j dividida entre hc . En la ecuación 5.10 podemos dividir ambos lados por hc , obtenemos el término rotacional como se muestra en la ecuación 5.12

$$\hat{F}(j) = \frac{E_j}{hc} = \hat{B}j(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (5.12)$$

5.2.2 Separación de términos rotacionales adyacentes.

La separación entre dos términos rotacionales adyacentes está dada por

$$\hat{F}(j+1) - \hat{F}(j) = \hat{B}(j+1)(j+2) - \hat{B}(j)(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots = 2\hat{B}(j+1) \quad (5.13)$$

Por lo tanto, la separación entre dos señales en un espectro rotacional es $2\hat{B}$, $4\hat{B}$, $6\hat{B}$, $8\hat{B}$ para cuando j es igual a 0, 1, 2 y 3, respectivamente, como se muestra en la figura 5.2c. Debido a que la constante rotacional B es inversamente proporcional al momento de inercia I , como se puede notar en la ecuación 5.11, moléculas grandes tienen niveles de energía rotacionales muy cercanos debido a su alto momento de inercia.

5.3 Rotores simétricos.

Los rotores simétricos se caracterizan por tener dos momentos de inercia iguales, y un tercero que es diferente de cero. En la figura 5.1c se muestran tres ejemplos de rotores simétricos. Ejemplos de moléculas que pertenecen a este tipo de rotores son el CH_3Cl , NH_3 y el C_6H_6 . Los dos momentos de inercia iguales se denotan como I_x e I_y , y el otro momento de inercia se denota como I_z . La energía está dada por la siguiente expresión

$$E = \frac{j_x^2 + j_y^2}{2I_x} + \frac{j_z^2}{2I_z} \quad (5.14)$$

La expresión de energía E puede ser descrita en términos de J^2 , como se muestra en las ecuaciones 5.15 y 5.16

$$J^2 = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 \quad (5.15)$$

$$E = \frac{J^2 - j_z^2}{2I_x} + \frac{j_z^2}{2I_z} = \frac{J^2}{2I_x} + \left(\frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I_x}\right)j_z^2 \quad (5.16)$$

Para generar la expresión cuántica, reemplazamos J^2 por $j(j+1)(h/2\pi)^2$ y $J_z^2 = K^2(h/2\pi)^2$. Teniendo en cuenta que la mecánica cuántica restringe los valores de momento angular alrededor de cualquier eje a los valores de $K(h/2\pi)$, con $K = 0, \pm 1, 2, \pm \dots \pm j$. El número cuántico K se usa para representar la componentes sobre el eje principal. Los términos rotacionales de un rotor simétrico están dados por

$$\hat{F}(j, K) = \hat{B}j(j+1) + (\hat{A} - \hat{B})K^2; \quad j = 0, 1, 2, \dots; \quad K = 0, 1, \dots, j \quad (5.17)$$

con $\hat{A} = (h/8\pi)cI_z$ y $\hat{B} = (h/8\pi)cI_x$. $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son las constantes rotacionales de los rotores simétricos.

En conclusión, espectroscopía rotacional permite estimar parámetros en moléculas como longitudes de enlace y momento de inercia, etc. Adicionalmente, esta técnica ayuda a la identificación de moléculas por medio de la medición de su constante rotacional.



6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

6.1 Introducción a la resonancia magnética nuclear (RMN).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica que se usa ampliamente en química para identificar moléculas y determinar su estructura. RMN permite obtener información estructural tanto de muestras en estado líquido como en estado sólido. En el caso de muestras en estado líquido que contienen una mezcla de compuestos, estos se separan previamente por cromatografía usando una columna empacada con gel de sílice (SiO_2) y una mezcla de disolventes apropiada. La correcta separación de los componentes de la mezcla se verifica por medio de cromatografía en capa fina. La separación de los componentes se realiza para facilitar la elucidación de la estructura de la molécula presente. Los compuestos a estudiar por RMN típicamente se disuelven en cloroformo deuterado u otro líquido que no presente señal en RMN. En el caso de muestras en estado sólido normalmente se usan 200 mg o menos de muestra, previamente seca y en forma de polvo con un tamaño de partícula pequeño.

En RMN el campo magnético de la radiación interacciona con el dipolo magnético asociado al espín de una partícula, que puede ser el núcleo de un átomo (23). Los niveles de energía de la partícula han sido previamente desdoblados mediante la aplicación de un campo magnético externo uniforme (23). La gran sensibilidad magnética que muestran los núcleos de los átomos en una molécula a su entorno permite la determinación de las estructuras moleculares (23).

Los núcleos (al igual que los electrones) tienen una propiedad que se llama espín, el cual es un momento angular intrínseco (4). Los núcleos están formados por protones y neutrones, los cuales tienen un espín de $\frac{1}{2}$ y un momento angular orbital. Los momentos angulares orbitales y de espín de cada nucleón (neutrón o protón) se suman vectorialmente para dar su momento angular total (23). Los momentos angulares totales de los nucleones se suman a su vez, vectorialmente, para dar el momento angular total del núcleo (denominado momento angular de espín nuclear y denotado por la letra I) (23).

El espín de los núcleos da origen a un momento magnético, el cual hace que los núcleos se comporten como pequeñas barras magnéticas. Los estados de espín de los núcleos tienen diferentes energías en un campo magnético, como se observa en la figura 6.1. La energía de los momentos magnéticos depende de su orientación con respecto a un campo magnético aplicado. Las transiciones resonantes ocurren entre dichos estados cuando se hace incidir radiación electromagnética de frecuencia apropiada (4). Cada núcleo se caracteriza por su número cuántico de espín nuclear (I),

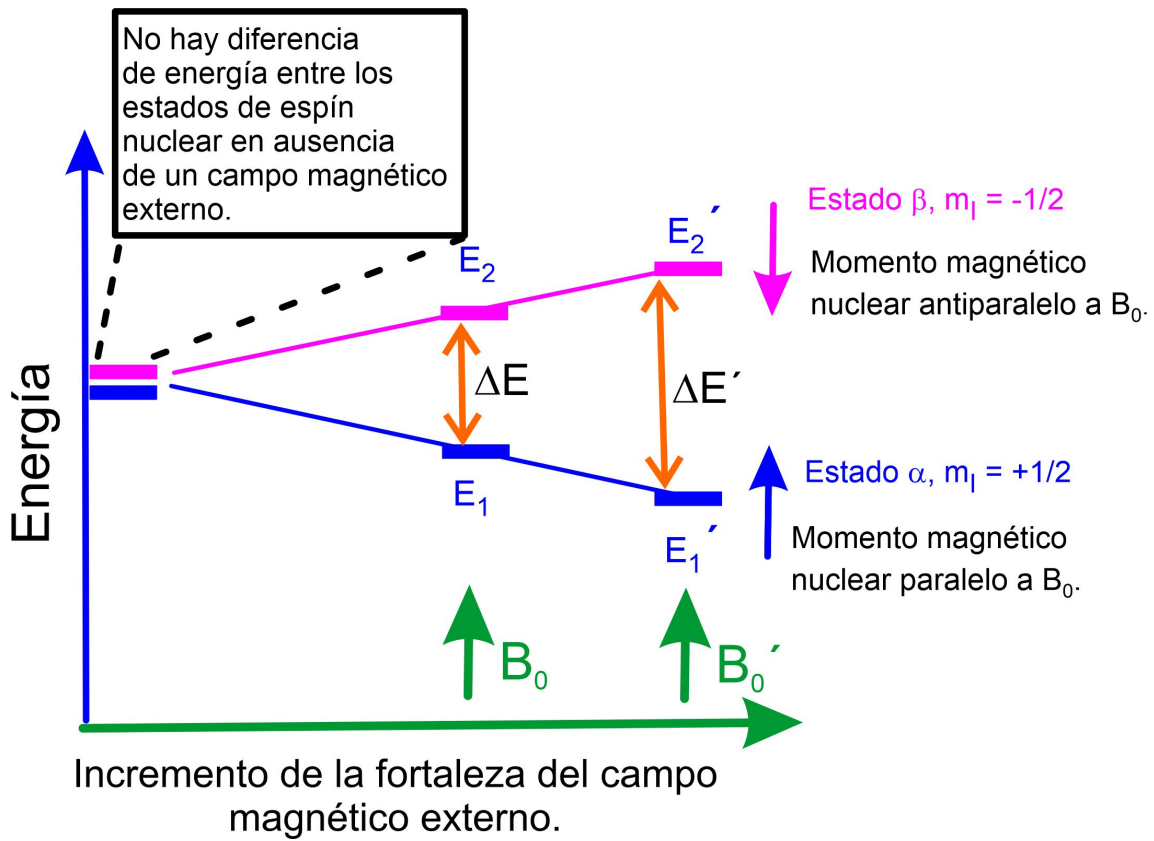


Figura 6.1: Variación de la diferencia de energía entre los niveles de espín para los núcleos con $I = \frac{1}{2}$ en función del campo magnético aplicado B (24).

el cual puede ser un número entero o semientero. El momento angular asociado al espín nuclear tiene las siguientes propiedades:

- La magnitud del momento angular es $(I(I+1))^{1/2}\hbar$.
- La componente de momento angular a lo largo del eje z es $m_I\hbar$, donde $m_I = I, I-1, \dots, -I$.
- La orientación del momento angular, y por lo tanto el momento magnético, está determinado por el valor de m_I . m_I es el número cuántico asociado a la componente z del momento angular de espín nuclear.

Un núcleo de ^1H o ^{13}C tiene un valor de $I = \frac{1}{2}$, de manera que el momento magnético puede adoptar dos orientaciones $m_I = +\frac{1}{2}$ y $m_I = -\frac{1}{2}$. El estado de espín con $m_I = +\frac{1}{2}$ normalmente se denota como α y el estado de espín con $m_I = -\frac{1}{2}$ se denota como β , como se muestra en la figura 6.1. Un núcleo de un átomo de ^{14}N tiene un momento de espín $I = 1$, por lo tanto el momento magnético tiene tres orientaciones ($m_I = -1, 0, +1$).

6.2 Energías de los núcleos en campos magnéticos.

La energía de un momento magnético (μ) en un campo magnético B es igual al producto escalar

$$E = \mu \cdot B \quad (6.1)$$

La expresión correspondiente para el hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot B \quad (6.2)$$

El operador de momento magnético de un núcleo es proporcional a su operador de momento angular de espín como se muestra en la ecuación

$$\hat{\mu} = \gamma_N \hat{I} \quad (6.3)$$

donde γ_N es la relación giromagnética y cada núcleo tiene su propio valor, tal como se muestra en la tabla 6.1. Asumiendo que el campo magnético a lo largo del eje z es B_0 , la ecuación 6.2 se transforma en

$$\hat{H} = -\hat{\mu}_z \cdot B_0 = \gamma_N B_0 \hat{I}_z \quad (6.4)$$

Los valores propios (*eigenvalues*) del operador $\hat{I}_z$ para la componente z del momento angular de espín son $m_I \hbar$ (4). Los valores propios del hamiltoniano (es decir, los niveles de energía del núcleo permitidos en un campo magnético) están dados por la siguiente expresión:

$$E_{m_I} = -\gamma_N \hbar B_0 m_I \quad (6.5)$$

Es común escribir la ecuación 6.5 en términos del magnetón nuclear μ_N

$$\mu_N = \frac{e \hbar}{2 m_p} \quad (6.6)$$

donde m_p es la masa del protón, y el factor nuclear g_I (una constante adimensional determinada experimentalmente). La ecuación 6.5 se puede escribir como

$$E_{m_I} = g_I \mu_N B_0 m_I \quad (6.7)$$

El valor del magnetón nuclear es $5.051 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$.

Valores positivos de g_I y γ_N denotan un momento magnético que yace en la misma dirección que el momento angular de espín; valores negativos indican que el momento magnético y el momento de espín yacen en direcciones diferentes (4). Frecuentemente el parámetro g_I también se denota como g_N . En la tabla 6.1 se muestran los valores de g_N para diferentes núcleos. Cuando $\gamma_N > 0$, en un campo magnético las energías de los estados con $m_I > 0$ yacen a una menor energía que para los estados con $m_I < 0$. Para un núcleo con espín $I = \frac{1}{2}$ el estado α yace en menor energía que el estado β . La separación entre los estados α y β está dada por la ecuación 6.8

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \frac{1}{2} \gamma_N \hbar B_0 - \left(-\frac{1}{2} \gamma_N \hbar B_0\right) = \gamma_N \hbar B_0 \quad (6.8)$$

Para generar una transición entre los estados α y β , se debe hacer incidir sobre el núcleo radiación electromagnética de manera que se cumpla la condición $\Delta E = h\nu$ como se muestra en la ecuación 6.9 (4)

$$h\nu = \gamma_N \hbar B_0 \quad (6.9)$$

despejando la frecuencia se obtiene

$$\nu = \frac{\gamma_N B_0}{2\pi} \quad (6.10)$$

Esta ecuación se llama condición de resonancia y ν se denomina frecuencia de RMN para el núcleo bajo estudio.

En la tabla 6.1 se presentan las propiedades magnéticas que son de interés para RMN de diferentes núcleos.

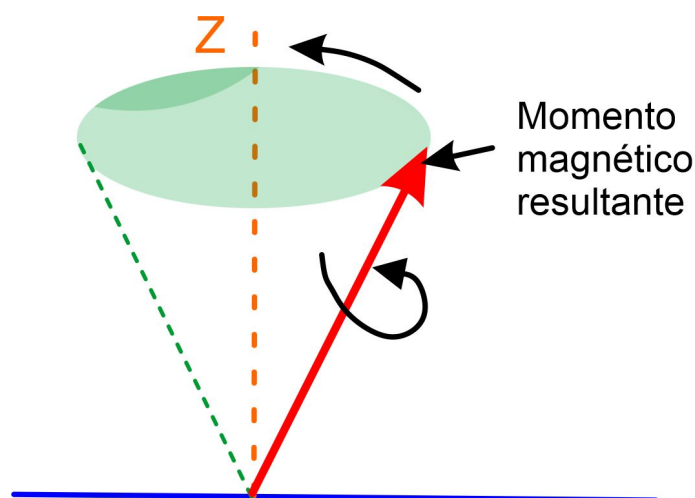
6.2.1 Frecuencia de precesión de Larmor.

Desde el punto de vista de la mecánica clásica, un núcleo magnético se le considera como una diminuta barra magnética, la cual en un campo magnético experimenta un movimiento de precesión. El momento magnético resultante precesa alrededor del campo describiendo un cono como se muestra en la figura 6.2. La tasa (*rate*) de precesión se denomina frecuencia de precesión de Larmor y se representa matemáticamente por la ecuación 6.9. En otras palabras, la frecuencia de la radiación que causa la transición resonante entre los estados α y β es la misma que la frecuencia de precesión de Larmor (4).

Tabla 6.1: Propiedades magnéticas de interés para RMN para diferentes núcleos (23).

Los valores de frecuencia son para un campo aplicado de 1 T.

Núcleo	I (espín)	g_N	γ_N ($10^7 T^{-1}s^{-1}$)	ν (MHz)	Abundancia (%)
1H	1/2	5.5856948	26.7522	42.577	99.985
2H	1	0.8574382	4.1066	6.536	0.015
7Li	3/2	2.1709750	10.3977	16.547	92.58
9Be	3/2	-0.7849947	-3.7596	5.983	100.0
^{11}B	3/2	1.7924326	8.5847	13.660	80.1
^{13}C	1/2	1.4048236	6.7283	10.705	1.10
^{14}N	1	0.4037610	1.9338	3.076	99.634
^{19}F	1/2	5.2577360	25.1815	40.055	100.0
^{23}Na	3/2	1.4784371	7.0808	11.262	100.0
^{29}Si	1/2	-1.11058	-5.3190	8.460	4.67
^{31}P	1/2	2.2632	10.8394	8.460	4.67
^{35}Cl	3/2	0.5479162	2.6242	4.172	75.77

**Figura 6.2:** Precesión de un núcleo magnético alrededor del eje z bajo la presencia de un campo magnético aplicado.

6.3 Características de un espectro de RMN.

6.3.1 Parámetros que determinan la intensidad de una señal de RMN.

La intensidad de una señal de RMN es proporcional al cuadrado de γ_N y al cuadrado de B_0 como se muestra en la ecuación 6.11.

$$\text{Intensidad} \propto \frac{N(\gamma_N)^2(B_0)^2}{T} \quad (6.11)$$

donde N es el número total de núcleos y T es la temperatura absoluta. Por lo tanto, la intensidad de la señal puede ser mejorada significativamente incrementando la fortaleza del campo magnético aplicado. Asimismo, los núcleos que tienen un valor grande de γ_N , presentan una señal más intensa que los núcleos con un valor pequeño de γ_N (4). En la tabla 6.1 se muestran los valores de γ_N para varios núcleos comunes.

6.3.2 Desplazamiento químico.

Cuando un campo magnético se aplica sobre una molécula, los electrones en la molécula empiezan a circular en forma análoga a lo que ocurre en un circuito eléctrico y generan un campo magnético denotado por (δB). El campo magnético local (B_{local}) que experimenta cada núcleo es la suma del campo magnético aplicado B_0 y δB , tal como se muestra en la ecuación 6.12.

$$B_{local} = B_0 + \delta B \quad (6.12)$$

El campo adicional es proporcional al campo magnético aplicado y se expresa matemáticamente como se muestra en la ecuación 6.13.

$$\delta B = \sigma B_0 \quad (6.13)$$

donde σ es una cantidad adimensional denominada constante de apantallamiento del núcleo. La corriente inducida por el campo magnético afecta la fortaleza del campo magnético local resultante, y depende de la estructura electrónica cerca al núcleo magnético de interés. Por lo tanto, núcleos de un mismo elemento experimentan un campo magnético local ligeramente diferente. La frecuencia de Larmor presentada en la ecuación 6.10 se escribe de forma más exacta como se muestra en la ecuación 6.14

$$\nu = \frac{\gamma_N B_{local}}{2\pi} = \frac{\gamma_N (B_0 + \delta B)}{2\pi} = \frac{\gamma_N B_{local}}{2\pi} (1 - \sigma) \quad (6.14)$$

El desplazamiento químico de un núcleo es la diferencia entre la frecuencia de resonancia del núcleo y la de un estándar usado como referencia. Para los núcleos ^1H y ^{13}C el estándar usado es tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, denotado como TMS. Debido a que la diferencia entre la frecuencia de resonancia de un núcleo y la del estándar incrementa con la fortaleza del campo magnético aplicado, el desplazamiento químico se reporta sobre una escala (δ) como se indica en la ecuación 6.15 (25)

$$\delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu_{espectrometro}} \times 10^6 \quad (6.15)$$

donde ν es la frecuencia de resonancia del núcleo, ν^0 es la frecuencia de resonancia del TMS y $\nu_{espectrometro}$ es la frecuencia del espectrómetro. El valor de δ es independiente del valor del campo magnético aplicado (4). En la figura 6.3 se muestran los rangos de desplazamientos químicos aproximados para algunos tipos de protones. Como se puede observar en la tabla, cada tipo de protón tiene un rango en el cual varía el valor de δ . Por lo tanto, el valor numérico del desplazamiento químico proporciona una pista sobre el tipo de protón que genera la señal. Por ejemplo, los protones unidos a un anillo aromático presentan resonancia en el intervalo entre 6.5 y 8 ppm. Para el caso de protones que forman puentes de hidrógeno, el valor del desplazamiento químico es demasiado variable (9). En el recuadro que se muestra en la parte inferior izquierda de la figura 6.3 aparecen algunos ejemplos de grupos funcionales que forman puentes de hidrógeno y su correspondiente rango en el cual varía el desplazamiento químico.

Efecto de la electronegatividad en el desplazamiento químico.

Por otra parte, los átomos con alta electronegatividad presentes en una molécula tienden a aumentar el desplazamiento de los protones, especialmente cuando están a menos de 4 enlaces de distancia. En la figura 6.4 se muestra el efecto de la electronegatividad de los elementos presentes en una molécula sobre el desplazamiento químico de los protones.

6.4 Anisotropía magnética.

En la figura 6.5 se muestran algunas moléculas orgánicas junto con las líneas de campo magnético inducido por el movimiento de electrones en la molécula generado por el campo magnético aplicado (B_0). En dicha figura se representa mediante las flechas de color verde sobre las espiras la dirección de las líneas de campo magnético inducido por el movimiento de electrones en la molécula. La dirección del campo magnético aplicado (B_0) se representa mediante las flechas de color magenta. Los protones de una molécula ubicados en una zona donde el campo magnético aplicado y el campo magnético inducido tienen la misma dirección tienen desplazamiento químico pequeño. Esta situación ocurre para los protones del benceno, eteno, formaldehído y para los protones de color azul del [18]-anuleno mostrados en la figura 6.5. Por el contrario, cuando los dos campos tienen direcciones opuestas, el desplazamientos químicos de los protones es pequeño. Esta situación ocurre, por ejemplo, para los protones del etino y para los protones de color rojo del anuleno mostrado en la figura 6.5. El desplazamiento químico para los protones del [18]-anuleno de color azul y rojo mostrados en la figura 6.5 es 9.3 ppm y -3.0 ppm, respectivamente.

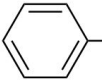
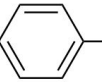
$R-CH_3$	0.7 - 1.3	$R-N-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	2.1 - 2.9
$\begin{array}{c} H \\ \\ R-C-R \\ \\ H \end{array}$	1.2 - 1.4	$R-S-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	2.0 - 3.0
R_3CH	1.4 - 1.7	$I-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	2.0 - 4.0
$R-\overset{\overset{ }{ }}{C}=\overset{\overset{ }{ }}{C}-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	1.6 - 2.6	$Br-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	2.7 - 4.1
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H \end{array}$	2.1 - 2.4	$Cl-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	3.1 - 4.1
$\begin{array}{c} O \\ \\ H-C-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H \end{array}$	2.1 - 2.4	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-S-O-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H \\ \\ O \end{array}$	3.0
$\begin{array}{c} O \\ \\ RO-C-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H \end{array}$	2.1 - 2.5	$R-O-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	3.2 - 3.8
$\begin{array}{c} O \\ \\ OH-C-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H \end{array}$	2.1 - 2.5	$H-O-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	3.2 - 3.8
$N\equiv C-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	2.1 - 3.0	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-O-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H \end{array}$	3.5 - 4.8
 - $\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	2.3 - 2.7	$O_2N-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	4.1 - 4.3
$R-C\equiv C-H$	1.7 - 2.7	$F-\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	4.2 - 4.8
$R-S-H$	1.0 - 4.0	$R-\overset{\overset{ }{ }}{C}=\overset{\overset{ }{ }}{C}-H$	4.5 - 6.5
$R-N-H$	0.5 - 4.0	 -H	6.5 - 8.0
$R-O-H$	0.5 - 5.0	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-H \end{array}$	9.0 - 10.0
 -O-H	4.0 - 7.0	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-O-H \end{array}$	11.0 - 12.0
 -N-H	3.5 - 5.0		
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-N-H \\ \end{array}$	5.0 - 9.0		

Figura 6.3: Desplazamientos químicos aproximados para algunos tipos de protones. Los protones en el recuadro de la izquierda tienen un rango de δ muy amplio debido a que pueden formar puentes de hidrógenos de diferente magnitud. Los protones en el recuadro de la derecha tienen un valor de δ muy alto porque están desprotegidos. La figura fue adaptada de la referencia (9).

Efecto de la electronegatividad de los sustituyentes en el desplazamiento químico de protones.							
Compuesto CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
Elemento X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Electronegatividad de X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Desplazamiento químico (ppm)	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0.0

Efecto del número de sustituyentes y posición de los sustituyentes en el desplazamiento químico de protones.						
CHCl_3	CH_2Cl_2	CH_3Cl	$-\text{CH}_2\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \\ \text{H} \text{ H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \text{ H} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \quad \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \end{array}$	
7.27	5.30	3.05	3.30	1.69	1.25	

Figura 6.4: Dependencia del desplazamientos químico de ^1H de CH_3X sobre los elementos X. También se muestra el efecto en el desplazamiento químico al incrementar el número de átomos de cloro en un haloalcano. La figura fue adaptada de la referencia (9).

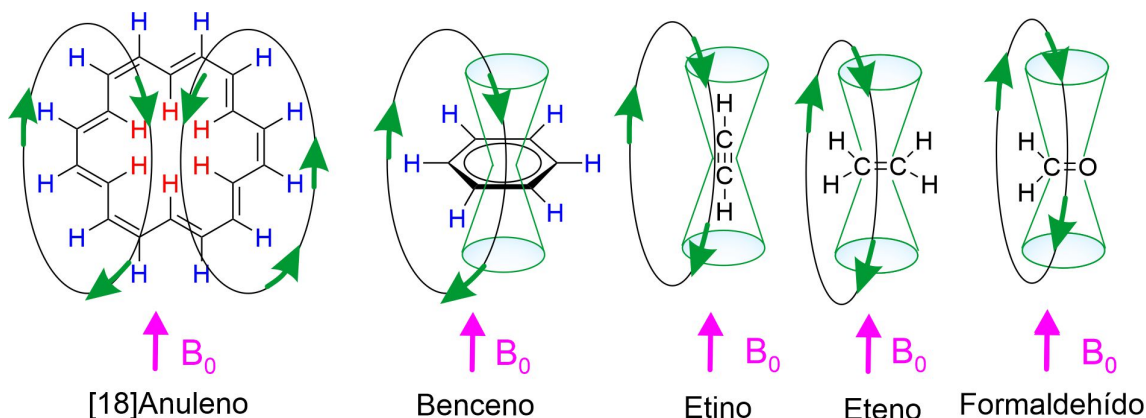


Figura 6.5: Efecto de anisotropía en algunas moléculas orgánicas. Las flechas de color magenta representa el campo magnético aplicado. Las espiras con flechas de color verde representan la dirección de las líneas del campo magnético inducido por el movimiento de electrones en la molécula. Los protones que están al interior de los conos están protegidos del campo magnético aplicado (B_0). La figura fue adaptada de la referencia (9).

6.5 Procedimiento para calcular el desplazamiento químico de protones en una molécula.

El desplazamiento químico de los protones de un grupo metileno se puede calcular por medio de unas constantes, propuestas por Shoolery, asociadas a los grupos sustituyentes que se muestran en la figura 6.6. La regla de Shoolery establece que el desplazamiento químico de los protones metilénicos se determina mediante la siguiente expresión matemática:

$$\delta = 0.23 + \sigma_y + \sigma_z \quad (6.16)$$

donde σ_y y σ_z son las constantes para los grupos sustituyentes Y y Z mostrados en la figura 6.6. Por ejemplo, el desplazamiento químico para los protones metilénicos de la molécula $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ es

Y o Z	σ	Y o Z	σ
—H	0.34	—OC(=O)R	3.01
—CH ₃	0.68	—OC(=O)Ph	3.27
—C—C	1.32	—C(=O)R	1.50
—C≡C—	1.44	—C(=O)Ph	1.90
—Ph	1.83	—C(=O)OR	1.46
—CF ₂	1.12	—C(=O)NR ₂ (H ₂)	1.47
—CF ₃	1.14	—C≡N	1.59
—F	3.30	—NR ₂ (H ₂)	1.57
—Cl	2.30	—NHPH	2.04
—Br	2.33	—NHC(=O)R	2.27
—I	2.19	—N ₃	1.97
—OH	2.56	—NO ₂	3.36
—OR	2.36	—SR(H)	1.64
—OPh	2.94	—OSO ₂ R	3.13

Figura 6.6: Constantes de Shoolery para protones unidos a un grupo metileno (26).

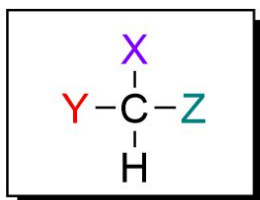
$0.23 + 1.85 + 2.53 = 4.61$ ppm. Para calcular el desplazamiento químico de protones de un grupo metino se usa la siguiente expresión matemática:

$$\delta = 2.50 + \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z \quad (6.17)$$

Los valores de σ_x , σ_y y σ_z son las constantes para los grupos sustituyentes Y y Z mostrados en la figura 6.7.

6.6 Constantes de acoplamiento

Debido al acoplamiento espín-espín entre átomos hidrógeno unido a átomos de carbono adyacentes, los picos de RMN se desdoblan en más picos. El conjunto de picos formados se denominan multipletes, los cuales puede ser una dupleta (dos picos), una tripleta (tres picos), una cuarteta (cuatro picos), una quinteta (cinco picos), y así sucesivamente. En la figura 6.8 se muestra el caso para la molécula 1,1,2-tricloroetano, el cual tiene dos tipos de protones. Los protones unidos a los átomos de carbono 1 y 2 presentan desplazamientos químicos de 5.77 ppm y 3.90 ppm respectivamente. Estos picos se desdoblan en una dupleta y una tripleta 6.8. Para saber que tipo de multiplete se forma a partir de una banda de RMN se sigue la regla de $n + 1$, donde n es el número de protones química y magnéticamente equivalentes, típicamente a no más de tres enlaces de distancia. En la figura 6.8 se muestra el tipo de multiplete formado por diferentes protones en algunas moléculas sencillas. La separación entre dos picos adyacentes en un multiplete en unidades de Hz se denomina constante de acoplamiento. En la figura 6.9 se muestra el rango de las constantes de acoplamiento para algunos grupos funcionales comunes. Como se puede observar en la figura, los valores de las constantes de acoplamiento entre protones aumenta cuanto hay dobles enlaces entre los dos protones bajo estudio. También se puede observar que el valor de J depende si los núcleos de ^1H están en posición *cis* o *trans* en un doble enlace. Adicionalmente se puede observar que el valor de J disminuye a medida que aumenta el número de enlaces entre los núcleos de ^1H .



X o Y o Z	σ	X o Y o Z	σ
—F	1.59	—C=C—	0.46
—Cl	1.56	—C $\equiv$ C—	0.79
—Br	1.53	—C $\equiv$ N	0.66
—NO ₂	1.84	—COR	0.47
—NH ₂	0.34	—COOR	0.47
—NH ₃ ⁺	1.64	—COOH	0.47
—NHCOR	1.80	—CONH ₂	0.60
—OH	1.14	—COAr	1.22
—OR	1.14	—SH	0.61
—OAr	1.79	—SR	0.61
—OCOR	2.07	—SO ₂ R	0.94
—Ar	0.99	—R	0.0

Figura 6.7: Constantes de Shoolery para protones unidos a un grupo metino (26).

6.7 Espectroscopía de RMN de ^{13}C .

En las secciones anteriores se han descrito varios aspectos de RMN de ^1H . Estos principios también aplican para RMN de ^{13}C . Una de las principales diferencias es que la abundancia del isótopo ^{13}C es de 1.1 %, lo cual hace que la intensidad de la señal de ^{13}C sea menor que la ^1H . Otra importante diferencia es que mientras el intervalo de desplazamiento químico para ^1H normalmente es entre 0 a 11 ppm para la mayoría de compuestos, para RMN de ^{13}C es entre 0 y 220 ppm. Esta es la causa por la cual el traslape entre señales en un espectro de ^{13}C es mucho menor que en un espectro de ^1H . En la figura se 6.10 se muestra el rango en el cual varía el desplazamiento químico para el isótopo ^{13}C en varios grupos funcionales.

6.8 Efecto Nuclear Overhauser.

El efecto nuclear Overhauser (NOE por sus siglas en inglés, *nuclear Overhauser effect*) en RMN de ^1H ocurre cuando se aplica un pulso de radiofrecuencia a un tipo de núcleo mientras se obtiene el espectro del otro tipo de núcleo, lo cual puede resultar en aumento o disminución en la intensidad de la señal de la resonancia observada. El pulso de radiofrecuencia se usa para desacoplar los dos núcleos. Este efecto ocurre a través del espacio y su magnitud es proporcional a la sexta potencia de la distancia que separa los núcleos. Cuando se obtiene un espectro de ^{13}C desacoplado de protones (irradiando los ^1H para desacoplar los núcleos), las intensidades de muchas de las bandas de resonancias para ^{13}C incrementa significativamente con respecto a la de los espectros obtenidos para ^{13}C acoplado a protones. El aumento en la intensidad de las bandas de RMN de

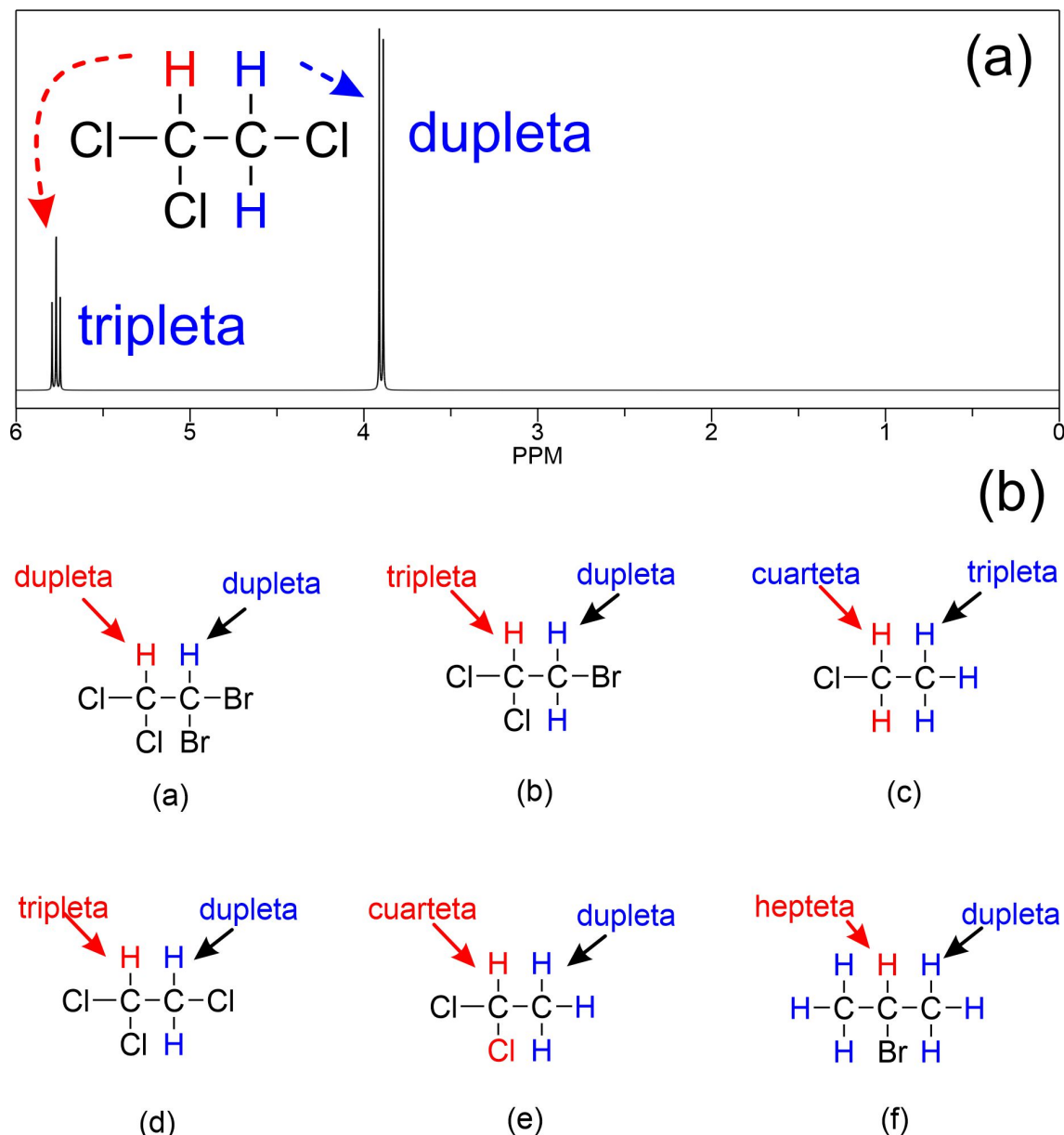


Figura 6.8: (a) Espectro de RMN de ^1H para la molécula 1,1,2-tricloroetano simulado usando el software ChemDraw. (b) Algunos ejemplos de patrones de desdoblamientos comúnmente observados en compuestos. Nota; los protones del mismo color en una molécula de la figura indica que son química y magnéticamente equivalentes. Las figuras fueron adaptadas de la referencia (9).

^{13}C es mayor cuando los átomos de hidrógeno están directamente unidos al átomo de carbono. El incremento es más notorio cuando hay varios átomos de H unidos al átomo de carbono. Este efecto NOE es importante para saber cuales protones están cerca en el espacio, y por lo tanto útil para determinar estructuras 3D y estereoquímica de compuestos orgánicos. Por otra parte, el incremento en la señal debido al efecto NOE es un ejemplo de polarización cruzada (*cross-polarization*), en la cual la polarización de los estados de espín en un tipo de núcleo causa una polarización de los estados de espín en el otro núcleo (9).

En conclusión, RMN es una técnica de caracterización de moléculas, macromoléculas, compuestos de coordinación, polímeros, entre otros. Esta técnica permite la elucidación estructural tanto de muestras en estado sólido como muestras en estado líquido, siempre y cuando el compuesto bajo estudio tenga núcleos que tengan un momento magnético como ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , etc. El desplazamiento químico de cada banda en un espectro de RMN depende del entorno químico del núcleo bajo estudio. Las áreas relativas y tipo de multiplete de las bandas de resonancia proporcio-

	Rango de J_{ab} (Hz)	Valor típico de J_{ab} (Hz)		Rango de J_{ab} (Hz)	Valor típico de J_{ab} (Hz)		
	0-30	12-15		6-12	10		
	6-8	7		0-3	0-2		
	6-14	8-10	ax-ax		4-10	7	
	0-5	2-3	ax-ec				
	0-5	2-3	ec-ec				
	5-10	5-10	cis		0-3	1.5	
	5-10	5-10	trans		9-13	10	
	1-3	2-3			6-10	9	orto
					1-3	3	meta
	5-8	6			0-1	0	para
	12-18	17			5-6	5	J (2-3)
					7-9	8	J (3-4)
					1-2	1.5	J (2-4)
					1-2	1.5	J (3-5)
	0-3	0-2			0-1	1	J (2-5)
					0-1	0	J (3-6)

Figura 6.9: Constantes de acoplamientos entre protones en algunos grupos funcionales comunes. Los valores fueron tomados de la referencia (26).

nan gran información de los vecinos al núcleo bajo estudio. Para el caso de moléculas o compuestos más complejos se puede usar RMN bidimensional para realizar la elucidación estructural (27), (28).

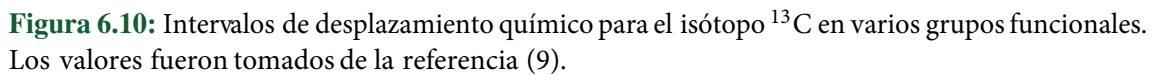


Figura 6.10: Intervalos de desplazamiento químico para el isótopo ^{13}C en varios grupos funcionales. Los valores fueron tomados de la referencia (9).



7. Difracción de rayos X en polvos

7.1 Conceptos generales de cristalografía.

Difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite la caracterización de sólidos cristalinos. La información que se puede obtener por medio de la interpretación de los difractogramas, se puede mencionar lo siguiente:

- Identificar la estructura y composición en materiales orgánicos e inorgánicos cristalinos
- Medir las dimensiones de la celda unitaria en una red cristalina.
- Cuantificar los porcentajes de las diferentes fases cristalinas en una mezcla.
- Obtener los parámetros de red de un material, es decir, el tipo de celda unitaria, sus dimensiones y ángulos internos.
- Tamaño aproximado de cristalita de cada una de las fases presentes en la muestra.
- Crecimiento preferencial de una fase a lo largo de una dirección cristalográfica determinada.
- Microtensiones presentes en una fase cristalina.

En cristalografía se manejan los conceptos de sólido cristalino, red (en inglés *lattice*), base y celda unitaria, los cuales se describen a continuación.

- **Red:** es un arreglo periódico de puntos en el espacio. El ambiente que rodea cada punto de red es idéntico. En otras palabras, la red es un patrón de puntos (o nodos) imaginario en la cual cada punto (nodo) tiene un ambiente que es idéntico a cualquier otro punto (nodo) en el patrón. La red tiene que ser descrita en términos de coordenadas en tres dimensiones (x , y , z) relacionadas a las direcciones de translaciones. Aunque la red es un constructo imaginario, la red se usa para describir la estructura de materiales reales.
- **Base o motivo:** es el átomo, grupo de átomos o molécula “unidos” a cada punto de red necesarios para generar la estructura cristalina. El motivo tiene carácter tridimensional y se repite en el espacio por operaciones de movimiento – translación, rotación y reflexión.
- **Sólido cristalino ideal:** es una repetición infinita de unidades estructurales idénticas en el espacio. La unidad que se repite puede ser un solo átomo o un grupo de átomos.
- **Cristal:** Una región de materia en la cual los átomos están arreglados en un patrón translacionalmente periódico en tres dimensiones.
- **Estructura del cristal:** el arreglo ordenado en un material cristalino. Las estructuras cristalinas son “creadas” en un proceso de dos etapas: (i) Operaciones de grupo puntual crean el motivo, (ii) Una operación de translación produce la estructura del cristal.

En la figura 7.1 se presenta un esquema de los conceptos de red, punto de red y base. Como se

puede apreciar en la figura, la estructura cristalina bidimensional se construye colocando en cada punto de red el motivo o base.

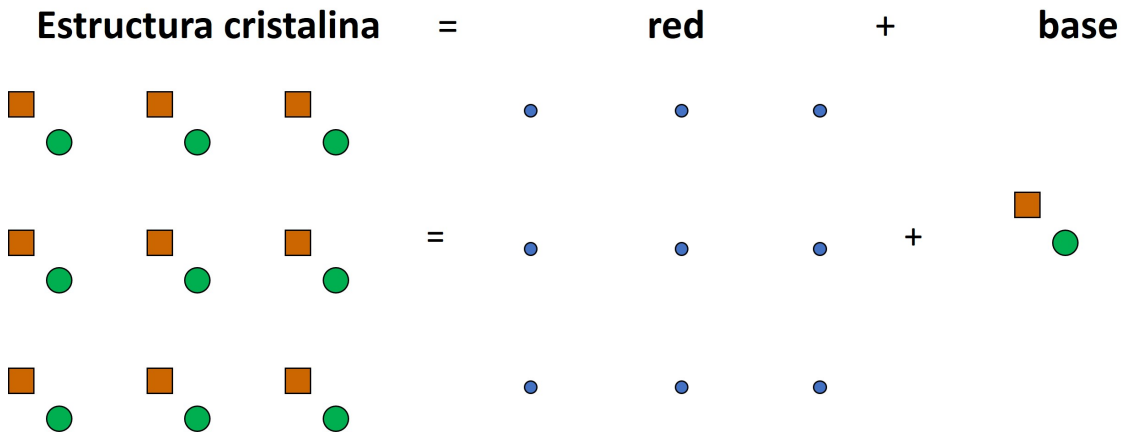


Figura 7.1: Esquema que representa los conceptos de red, punto de red y base en cristalografía.

En cristalografía existen siete sistemas cristalinos. En la figura 7.2 se muestran las formas de las celdas unitarias de los siete sistemas cristalinos, las formas de sus celdas unitarias y sus elementos de simetría. Para cada sistema cristalino se indican los elementos de simetría que identifican a cada sistema.

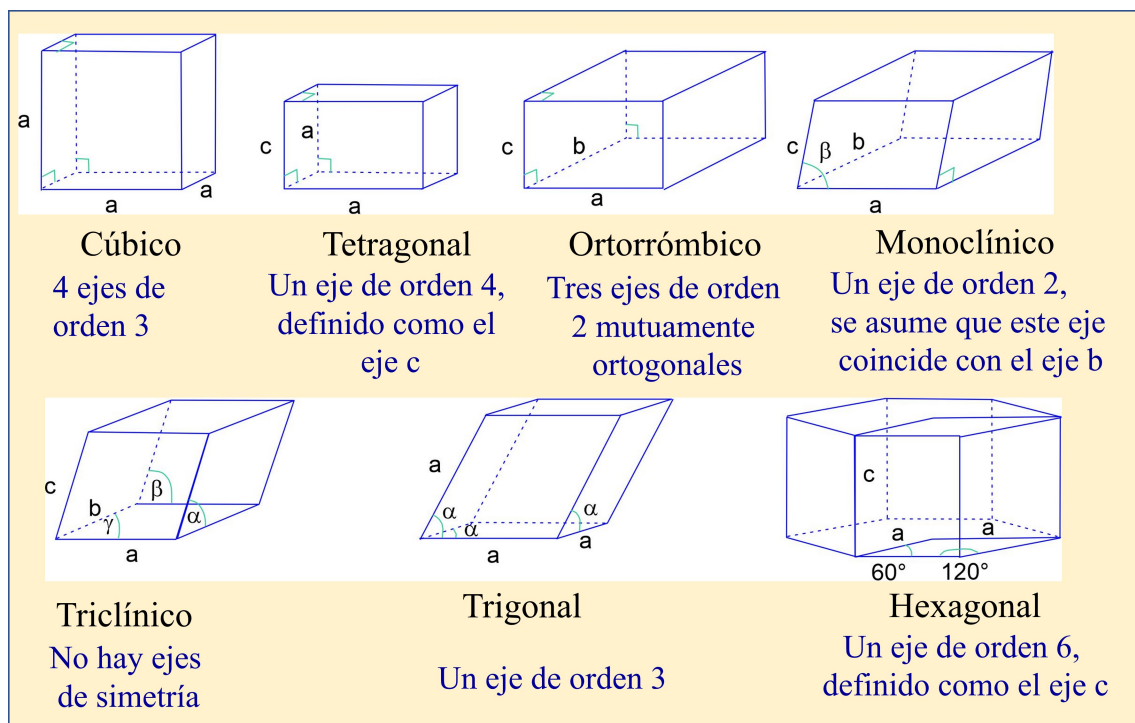


Figura 7.2: Esquema de las formas de las celdas unitarias de los siete sistemas cristalinos, y sus elementos de simetría.

7.1.1 Operaciones de simetría

La estructura del cristal es “creada” replicando un motivo tridimensional con una variedad de operaciones de simetría que se mencionan a continuación:

Rotación. El símbolo de un eje de rotación es C_n . Los ejes de rotación son C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 . Un eje de rotación es el número de veces (n) que una forma se repite en una rotación de 360° . El ángulo de rotación está dado por la siguiente expresión:

Tabla 7.1: Fuentes de rayos X comúnmente usadas en los difractómetros y su correspondiente Longitud de onda (Å) (29).

<i>Target</i>	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{α} promedio	Filtro
Cr	2.2896	2.2935	2.2909	vanadio
Fe	1.9360	1.9399	1.9373	manganeso
Cu	1.5405	1.5443	1.5418	níquel
Mo	0.7093	0.7135	0.7107	niobio
Ag	0.5594	0.5638	0.5608	paladio

$$c_n = \frac{360}{n}; n = 1, 2, 3, 4 \text{ y } 6 \quad (7.1)$$

Reflexión. El símbolo de una reflexión es m. La reflexión es la forma replicada de un objeto a través de un plano espejo.

Inversión. El símbolo de una inversión es i. La inversión es la forma replicada por proyección a través de un punto de inversión.

La traslación de una forma en un espacio tridimensional crea la estructura repetitiva. Esto ocurre cuando sucede lo siguiente:

- Una traslación simple lineal del motivo.
- Una traslación lineal combinada con una operación espejo. Esta operación ocurre utilizando un plano de deslizamiento (en inglés este término se denomina *glide plane*).
- Una traslación lineal combinada con una operación rotacional. Esta operación ocurre utilizando un eje tornillo (en inglés este término se denomina *screw axis*).

7.2 Ley de Bragg.

En La figura 7.3 se muestra un esquema de los planos atómicos en un material cristalino. Se muestran tres planos horizontales separados por una distancia interplanar d . También se muestra tres haces de rayos X (representados por las flechas de color negro) procedentes de una fuente que inciden en un cristal y salen hasta llegar al detector. Como se aprecia en la figura, la distancia recorrida por cada haz desde la fuente al detector no es exactamente la misma. Por otra parte, cuando dos haces llegan en fase al detector, ocurre interferencia constructiva. Esta interferencia constructiva genera una señal que el software la transforma en un pico de difracción de rayos X. En el esquema en la figura 7.3 se puede observar que que el recorrido del haz número 3 es mayor que haz número 2. La diferencia es el trayecto desde A hasta B, más el trayecto desde B hasta C. Cuando esta distancia es un múltiplo de la longitud de onda de los rayos X (λ), entonces ocurre interferencia constructiva entre los haces 2 y 3. La distancia desde A hasta B es $d \cdot \text{seno}(\theta)$. En forma similar, la distancia desde B hasta C también es $d \cdot \text{seno}(\theta)$. Por lo tanto la distancia adicional que recorre el haz número 3 con respecto al haz número 2 es $2 \cdot d \cdot \text{seno}(\theta)$. De esta forma se obtiene la ley de Bragg que se muestra en la ecuación 7.2.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{seno}(\theta); n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.2)$$

Las longitud de onda de rayos X (λ) de materiales *target* frecuentemente usados se muestran en la tabla 7.1

7.3 Determinación del tamaño de cristalita usando la ecuación de Scherrer.

El tamaño de cristalita de una fase es un parámetro importante en la caracterización de materiales cristalinos. La cristalita es el tamaño donde hay un dominio coherente dentro de una partícula. El tamaño de cristalita se estima mediante la relación de Scherrer, como se muestra en la ecuación 7.3

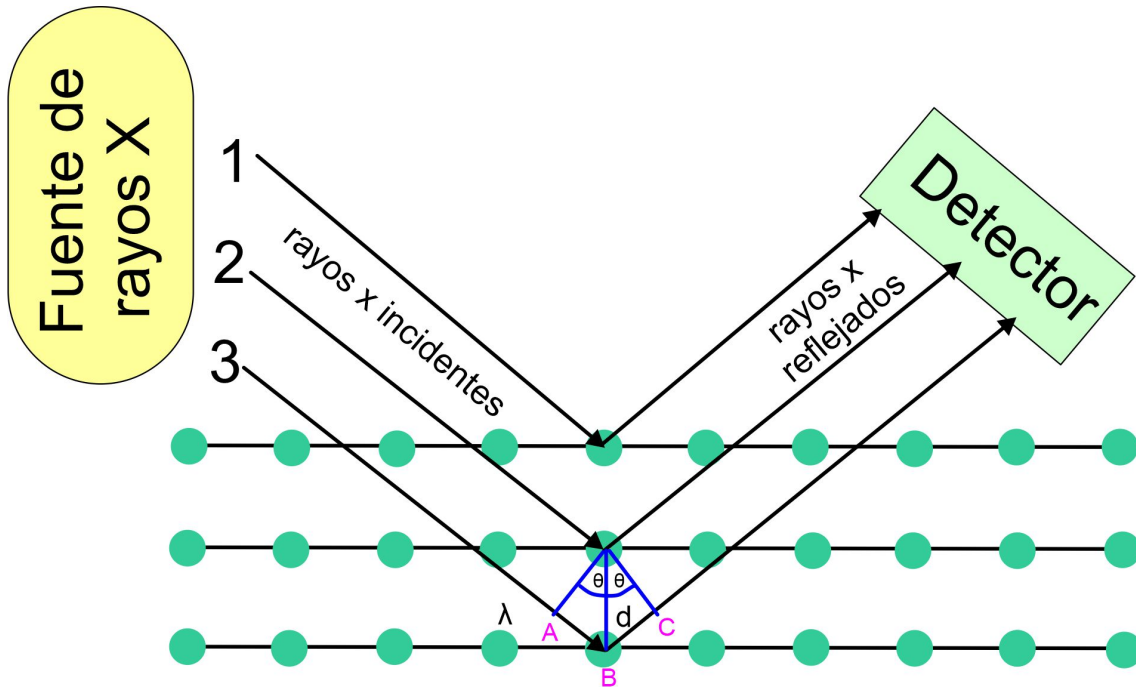


Figura 7.3: Esquema para explicar la ley de Bragg. Las esferas de color verde representan los átomos en un material cristalino.

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta \cdot \cos(\theta))} \quad (7.3)$$

donde K es el factor de forma cuyo valor típicamente es 0.94, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho de pico a la mitad de altura del mismo, y θ es el ángulo de difracción. Cuando hay un crecimiento preferencial, los anchos de los picos son diferentes. Como se puede observar en la ecuación 7.3, entre mayor sea el valor de β , menor es el tamaño de cristalita de una partícula. La desventaja de usar la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de cristalita es que no tiene en cuenta las microtensiones y el ancho instrumental. Estos dos últimos factores aumentan ligeramente el valor de β . La ecuación de Scherrer no aplica para cuando el tamaño de cristalita es mayor a 200 nm.

7.4 Determinación del tamaño de cristalita y microtensiones usando la ecuación de Williamson-Hall.

Otra forma de determinar el tamaño de cristalita es mediante el método de Williamson-Hall. El ancho total (β_{total}) de un pico de difracción se debe al ancho instrumental ($\beta_{instrumental}$) más el ancho generado por la muestra ($\beta_{muestra}$) como se muestra en la ecuación 7.4

$$\beta_{total} = \beta_{instrumental} + \beta_{muestra} \quad (7.4)$$

El ancho instrumental se debe en parte a la contribución de $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. Para determinar el ancho instrumental se debe medir una muestra de alta cristalinidad que típicamente es LaB_6 o alúmina (Al_2O_3) de alta cristalinidad. Posteriormente con un software (por ejemplo, GSAS-II) se obtienen los parámetros de la curva de Caglioti como se muestra en la ecuación 7.5

$$\Gamma_g^2 = U \cdot (\tan(\theta))^2 + V \cdot \tan(\theta) + W + \frac{P}{(\cos \theta)^2} \quad (7.5)$$

donde U, V y W son los parámetros instrumentales. Normalmente el valor de V es negativo. P es una contribución al ensanchamiento del pico de difracción debido al tamaño de cristalita. El perfil de los picos de difracción tiene una componente gaussiana determinada por la ecuación de Caglioti y una componente Lorentziana, dada por la ecuación 7.6

$$\gamma = \frac{X}{\cos(\theta)} + Y \cdot \tan(\theta) \quad (7.6)$$

donde X es el ancho debido a la cristalita y Y el ancho debido a las microtensiones. La forma de los picos de difracción es modelada por funciones pseudo-Voigt, que son una combinación ponderada de una función gaussiana y una función Lorentziana.

La contribución al ancho de un pico de difracción debido a la muestra se debe a los siguientes factores:

1. Tamaño de cristalita
2. Microtensiones
3. Inhomogeneidad (defectos) en la solución sólida
4. Factores de temperatura

El tamaño de cristalita fue determinado usando la ecuación 7.3. Las microtensiones se denotan por el símbolo ϵ y se calculan usando la ecuación 7.7

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (7.7)$$

Tanto en la ecuación 7.3 como en la ecuación 7.7 aparece el parámetro β . Despejando el parámetro β en estas dos ecuaciones obtenemos las ecuaciones 7.8 y 7.9.

$$\beta = \frac{K\lambda}{(D \cdot \cos(\theta))} \quad (7.8)$$

$$\beta = 4\epsilon \tan(\theta) \quad (7.9)$$

Sumando los valores de β las ecuaciones 7.8 (ancho del pico de difracción debido a la cristalita) y 7.9 (ancho del pico de difracción debido a la microtensión)

$$\beta_{muestra} = \frac{K\lambda}{(D \cdot \cos(\theta))} + 4\epsilon \tan(\theta) \quad (7.10)$$

multiplicamos ambos lados por $\cos(\theta)$ obtenemos

$$\beta_{muestra} \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (7.11)$$

Reordenando la ecuación anterior

$$\beta_{muestra} \cos(\theta) = \epsilon 4 \sin(\theta) + \frac{K\lambda}{D} \quad (7.12)$$

La ecuación 7.12 tiene la forma de la ecuación de una recta, por lo tanto se gráfica $\beta_{muestra} \cos(\theta)$ versus $4 \sin(\theta)$, donde la pendiente de la gráfica es la microtensión ϵ , y el intercepto a la ordenada al origen es $\frac{K\lambda}{D}$. Del valor de la ordenada al origen podemos obtener el tamaño de cristalita.

7.5 Factor de estructura.

La intensidad de un pico de difracción es directamente proporcional al cuadrado del factor de estructura. El factor de estructura está dado por la ecuación 7.13

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)) \quad (7.13)$$

donde f_n es el factor de dispersión atómica, h , k y l son los índices de Miller del pico de difracción bajo estudio, x_n , y_n , y z_n son coordenadas fraccionarias del n -ésimo átomo.

Cuando el factor de estructura para un pico de difracción es cero, entonces el pico de difracción no aparece en el difractograma. A continuación se presentan algunos ejemplos donde se calcula el factor de estructura.

Ejercicio 7.1 Para la estructura del CsCl, las posiciones atómicas para el Cl son (000) y para el Cs ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Determine el factor de estructura para un pico de difracción para esta fase. Solución: aplicamos la ecuación 7.13 obtenemos lo siguiente

$$F_{hkl} = f_{Cl}[\exp(2\pi i(0h + 0k + 0l))] + f_{Cs}[\exp(2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}))] \quad (7.14)$$

teniendo en cuenta que $\exp(0) = 1$, obtenemos

$$F_{hkl} = f_{Cl} + f_{Cs}[\exp(\pi i(h + k + l))] \quad (7.15)$$

Para resolver este ejercicio utilizamos las siguientes relaciones matemáticas:

$$\exp(i\pi(\text{número par})) = 1 \quad (7.16)$$

$$\exp(i\pi(\text{número impar})) = -1 \quad (7.17)$$

se tiene las siguientes dos situaciones:

- cuando $(h + k + l)$ es un número par, $F_{hkl} = f_{Cl} + f_{Cs}$.
- cuando $(h + k + l)$ es un número impar, $F_{hkl} = f_{Cl} - f_{Cs}$.

En este caso, los factores de estructura son números reales. ■

Ejercicio 7.2 Un metal con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc por sus siglas en inglés). Las coordenadas atómicas son (000) y ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Determinar el factor de estructura. Solución:

$$F_{hkl} = f_{metal}[\exp(2\pi i(0h + 0k + 0l))] + f_{metal}[\exp(2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l))] \quad (7.18)$$

recordando que $\exp(0)$ vale uno, tenemos

$$F_{hkl} = f_{metal} + f_{metal}[\exp(\pi i(h + k + l))] \quad (7.19)$$

Al igual que el ejercicio anterior, se tiene las siguientes dos situaciones:

- (i) cuando $(h + k + l)$ es un número par $F_{hkl} = f_{metal} + f_{metal} = 2f_{metal}$
- (ii) cuando $(h + k + l)$ es un número impar $F_{hkl} = f_{metal} - f_{metal} = 0$

■

Ejercicio 7.3 Un cristal de un metal con celda cúbica centrada en las caras (fcc por sus siglas en inglés) con un solo tipo de átomo. Los valores de las coordenadas fraccionales son las siguientes: (000), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

$$F_{hkl} = f_m [\exp(2\pi i(0h + 0k + 0l)) + \exp(2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})) + \exp(2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{l}{2})) + \exp(2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2}))] \quad (7.20)$$

donde f_m es el factor de dispersión atómica del metal. Si todos los índices son pares o todos son nones, el valor de $F_{hkl} = 4f_{metal}$. Si los índices h, k y l están mezclados entre pares e impares, el valor de $F_{hkl} = 0$. ■

7.6 Índices de Miller.

Los índices de Miller son una forma conveniente para identificar los planos cristalográficos. En la figura 7.4 aparecen varios planos cristalográficos generados en la referencia (30).

El procedimiento para asignar los índices de Miller a los planos cristalográficos es el siguiente:

- Traslade el plano de manera que el origen no esté sobre el plano.
- Determine la distancia al plano interceptivo, viajando a lo largo de cada eje desde el origen.
- Sacar los recíprocos de tal manera que todos los números sean enteros.
- Encierre en paréntesis redondos los tres números obtenidos sin usar comas para separarlos, (hkl). Un índice negativo se reporta con el número y una barra sobre dicho número.

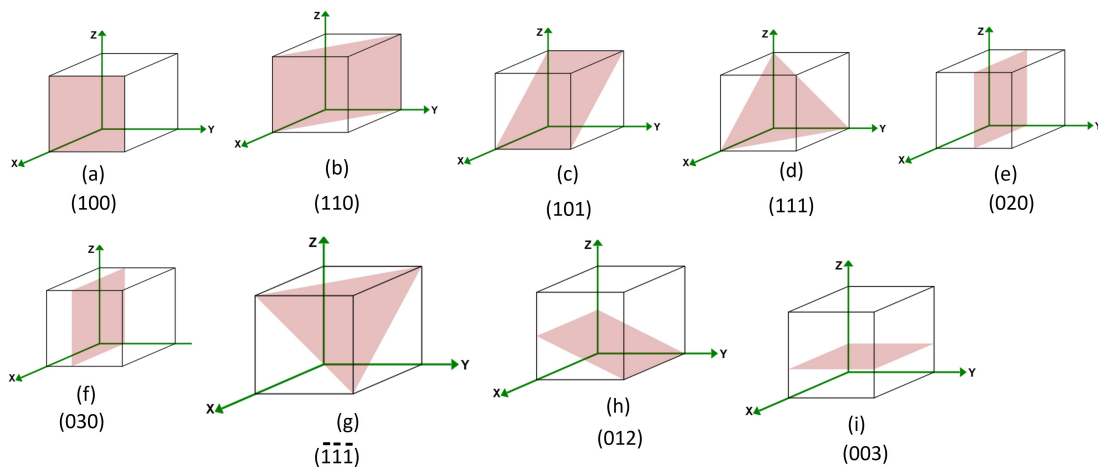


Figura 7.4: Ejemplos de planos cristalográficos en una celda cúbica.

En conclusión, difracción de rayos X en polvos es una técnica de caracterización de materiales sólidos cristalinos que se basa en la interferencia constructiva de ondas electromagnéticas que cumplen con la ley de Bragg. La distancia entre los planos cristalográficos se calcula usando la posición en la escala 2θ del correspondiente pico de difracción y la ley de Bragg. La posición de los picos de difracción en un difractograma proporciona información sobre la distancia interplanar en el material. Cuando la distancia interplanar en un sólido aumenta por la sustitución parcial con iones o moléculas de mayor tamaño, los picos de difracción se desplazan a menores ángulos 2θ . Mediante el uso de la ecuación de Scherrer se puede estimar el tamaño de cristalita de las partículas. Entre mayor sea el ancho de pico de difracción a mitad de altura, menor es el tamaño de cristalita de la fase. La relación de intensidades de los picos en un difractograma depende de la posición de los átomos, iones o moléculas en la celda unitaria, de los números atómicos de los iones y su estado de oxidación, crecimiento preferencial del material, entre otros. Cuando hay crecimiento preferencial a lo largo de cierta dirección cristalográfica, se observa un aumento de las intensidades relativas de ciertos picos.

de difracción. Para la cuantificación de las fases cristalinas presentes en una muestra es necesario realizar refinamiento Rietveld de difractograma usando un software tal como GSAS II, TOPAS, FullProf, etc. Todos los sólidos cristalinos se les puede asociar a una celda unitaria que pertenecen a uno de los siete sistemas cristalinos. Además estos sólidos pertenecen a uno de los 230 grupos espaciales, cuya información cristalográfica se puede consultar en las Tablas Internacionales de Cristalografía.



Bibliografía

- [1] Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Crouch Stanley R. *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning, México, 7 edition, 2018.
- [2] Gary D. Christian, Purnendu K. Dasgupta, and Kevin A. Schug. *Analytical Chemistry*. John Wiley Sons, Inc., USA, 7 edition, 2014.
- [3] James W. Robinson, Eileen M. Skelly Frame, and George M. Frame II. *Undergraduate Instrumental Analysis*. CRC Press/Taylor Francis, Boca Ratón, Florida, USA, 1 edition, 2014.
- [4] Peter Atkins, Julio De Paula, and James Keeler. *Atkins Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 11 edition, 2018.
- [5] Mark Winter. *The orbitron: A gallery of atomic orbitals and a few molecular orbitals*. <https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>. s. f.
- [6] Bernard Valeur and Mário Nuno Berberan-Santos. *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH Verlag Co. KGaA, Weinheim, Alemania, 2 edition, 2012.
- [7] Gary L. Miessler, Paul J. Fisher, and Donald A. Tarr. *Inorganic chemistry*. Pearson, Boston, 5 edition, 2014.
- [8] Wenzhan Yu, Qian Li, Liqiong He, Renlong Zhou, Jinhua Liao, Lifu Xue, and Xilin Xiao. Green synthesis of cqds for determination of iron and isoniazid in pharmaceutical formulations. *Analytical Methods*, 15:944–950, 2023.
- [9] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James R. Vyvyan. *Introduction to Spectroscopy*. Brooks/Cole, Belmont, CA, USA, 4 edition, 2009.
- [10] Yesid S. Murillo Acevedo, Liliana Giraldo, Po S. Poon, Juan Matos, and Juan C. Moreno Pirajan. The cramer's rule for the parametrization of phenol and its hydroxylated byproducts: Uv spectroscopy vs. high performance liquid chromatography. *Environmental Science and Pollution Research*, 28:6746–6757, 2021.
- [11] Robert C. Hilborn. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. 50:982, 1982.

- [12] Rocío Ríos-Reina and Silvana M. Azcarate. How chemometrics revives the uv-vis spectroscopy applications as an analytical sensor for spectralprint (nontargeted) analysis. *chemosensors*, 12:8, 2023.
- [13] Keith J. Laidler. *Chemical Kinetics*. Pearson, India, 3 edition, 1987.
- [14] Kazuo Ferraro, John R. and Nakamoto and Chris W. Brown Nakamoto. *Introductory Raman spectroscopy*. Elsevier, San Diego, USA, 2 edition, 2003.
- [15] Herzberg Gerhard. Molecular spectra and molecule structure. i. diatomic molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(7):954, 1940.
- [16] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, and Chris W. Brown Nakamoto. *Introductory Raman spectroscopy*. Elsevier, city, 2 edition, 2003.
- [17] *Masses and springs (PhET Interactive simulations)*. <https://phet.colorado.edu/en/simulations/masses-and-springs>. 2025.
- [18] Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. John Wiley, Hoboken, New Jersey, 6 edition, 2009.
- [19] B. Colthup, L.H. Daly, and S. E. Wiberley. *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, New York, 2 edition, 1990.
- [20] Peter J. Larkin. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, Waltham, MA, USA, 1 edition, 2011.
- [21] John J. Nash. *Vibrational Modes of Small Molecules*. <https://www.chem.purdue.edu/jmol/vibs/c6h6.html>. s. f.
- [22] Derek A. Long. *The Raman effect: A Unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. John Wiley Sons Ltd, Chichester, England, 1 edition, 2002.
- [23] Alberto Requena-Rodríguez and José. Zúñiga Roman. *Espectroscopía*. Pearson Education, Madrid, España, 1 edition, 2004.
- [24] Alan Carrington and Andrew McLachlan. *Introduction to magnetic resonance with applications to chemistry and chemical physics*. Harper Row John Weatherhill Inc., New York, USA, 1 edition, 1969.
- [25] Harald Gunther. *NMR Spectroscopy*. John Wiley Sons Ltd, Chichester, England, 3 edition, 2013.
- [26] Robert M. Silverstein, Webster Francis X., and Kiemle David J. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley Sons Ltd, USA, 7 edition, 2005.
- [27] Terence N. Mitchell and Burkhard Costicella. *NMR-From Spectra to structures: An Experimental approach*. Springer, Berlin, Germany, 2 edition, 2007.
- [28] L. D. Field, S. Sternhell, and J. R. Kalman. *Organic Structures from Spectra*. John Wiley Sons Ltd, Chichester, England, 4 edition, 2008.
- [29] Anthony R. West. *Solid State Chemistry and its applications*. John Wiley Sons Ltd, USA, 2 edition, 2014.
- [30] *Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS)*. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/powder.php>. s. f.