

2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACION E IDENTIFICACION DE PIGMENTOS POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA DIFUSA

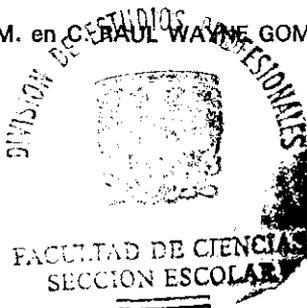
T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
ROGELIO MURILLO VALLEJO

230198

DIRECTOR DE TESIS: M. en C. PAUL WAYNE GOMEZ GONZALEZ



MEXICO, D. F.



1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

Caracterización e identificación de pigmentos por medio de espectroscopía
infrarroja por reflectancia difusa

realizado por Rogelio Murillo Vallejo

con número de cuenta 8934960-7 , pasante de la carrera de física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis Propietario M. en C. Raúl Wayne Gómez González

Propietario Dra. María Ester Ortiz Salazar

Propietario Dr. Raúl Valenzuela Monjarás

Suplente Dra. Vivianne Marquina Fábrega

Suplente Dr. Héctor Murrieta Sánchez

Consejo Departamental de Física

Dra. Patricia Goldstein Menache
Coordinadora de Licenciatura

Dedicatoria

A mi tío

Enrique Joaquín Vallejo Peña

A mis padres

Stella del Rosario Vallejo Peña

Rogelio Murillo Vargas

A mis hermanos

Octavio

Carmina

Rodrigo

Diego

Y a alguien muy especial

Paola Palacios Chávez

Agradecimientos

**A todo el equipo del Laboratorio de Física Atómica y Molecular
de la Facultad de Ciencias,**

Raúl

Vivi

Mary

Rosalía

Manolo

Carlos

José Luis

Por la amistad y compañerismo que
me han brindado

A la familia Escamilla Centeno,

en especial a Vero y a Memo

**A quienes han estado conmigo en las buenas y en las malas,
*algunos de ellos son***

José Ramón Hernández, Norma Reyes, Laura González, Irma Cervantes, Eduardo Trejo, Iris Ascencio, David Alvarado, Alma Gabriela Almeida, Andrés Cervantes, Alicia Avilez, Jorge López, Aarón y Lucy, Helios y Paty, Quetzalma y Leo, Rosa González, Diana Aurora Montiel, Abel y Margarita, Ángeles Moguel, Mariano Moreno, Laura Rojas, Cristina Zarza...

***... y a todos los que de una u otra forma me apoyaron
durante el desarrollo del presente trabajo.***

ÍNDICE

Introducción4
1. La radiación electromagnética y su interacción con átomos y moléculas6
1.1 Absorción y emisión de radiación	
1.2 Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo	
1.3 El ancho de los picos	
1.3.1 Ensanchamiento natural	
1.3.2 Ensanchamiento Doppler	
1.3.3 Ensanchamiento por presión	
2. Modos normales de vibración, simetrías y teoría de grupos15
2.1 Modos normales de vibración	
2.2 Simetría molecular y teoría de grupos	
2.2.1 Elementos de simetría	
2.2.1.1 Eje de rotación de orden n , C_n	
2.2.1.2 Plano de simetría, σ	
2.2.1.3 Centro de simetría, i	
2.2.1.4 Eje de rotación con reflexión, S_n	
2.2.1.5 Elemento identidad, I	
2.2.2 Generación de elementos	
2.2.3 Grupos puntuales	
2.2.4 Tablas de caracteres de grupos puntuales	
2.2.5 Simetrías y momentos dipolares	
3. Dispositivos y técnicas experimentales26
3.1 Espectrómetros infrarrojos	
3.1.1 Espectrómetros dispersivos	
3.1.2 Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier	
3.1.3 Algunas características adicionales del espectrómetro utilizado	
3.1.3.1 La fuente de radiación	
3.1.3.2 El detector	
3.2 Metodologías de obtención de espectros	
3.2.1 Identificación de una sustancia	
3.2.2 Técnicas de transmisión	
3.2.3 Técnicas por reflexión	
3.2.3.1 Reflectancia especular	
3.2.3.2 Reflectancia total atenuada	
3.2.3.3 Reflectancia difusa	

4. Resultados experimentales36
4.1 Presentación de los espectrogramas	
4.2 Análisis por grupos funcionales de un pigmento puro	
4.3 Identificación por medio de restas de espectrogramas	
Conclusiones51
Bibliografía52

FALTAN PAGINAS

De la:

1

a la:

3

Introducción

La espectroscopía infrarroja tiene poco más de un siglo de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing, quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano hasta 1200 nm y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Abney y Festing encontraron bandas características en estos espectros las cuales asociaron a la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen el grupo metilo (CH_3) exhiben una banda de absorción a 3.45 μm y llegó a la conclusión de que la absorción de 'ondas caloríficas' se debe a movimientos intramoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción. También encontró que el efecto no es 'aditivo'; es decir, que no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir del conocimiento de los espectros de los átomos constituyentes.

En los años treinta se empezó a reconocer la importancia de la espectroscopía infrarroja para fines industriales. Gracias al desarrollo de las técnicas de servomecanismos desarrollados durante la Segunda Guerra Mundial, se comercializaron en los Estados Unidos los primeros espectrómetros infrarrojos automáticos. Desde los años sesenta la espectroscopía infrarroja se utiliza en gran parte del mundo como una herramienta de análisis rutinario en laboratorios industriales, así como en muchos campos de la investigación científica.

En la actualidad la espectroscopía infrarroja se emplea para la determinación de la estructura molecular de las sustancias estudiadas, así como para la caracterización e identificación de las mismas. Además de su utilización en el estudio de las propiedades vibracionales en sólidos, es de fundamental importancia sobre todo por el impresionante avance que ha tenido la física de la materia condensada en los últimos años.

En el primer capítulo del presente trabajo abordo el fenómeno de la interacción de la radiación con la materia. En esta sección se destaca la *teoría de perturbaciones dependiente del tiempo*, la cual permite dar una explicación del fenómeno antes mencionado desde un punto de vista cuántico. Una de las manifestaciones de tal interacción es el espectro de absorción o emisión que exhiben todas las sustancias ante la presencia de una fuente de radiación. De esta forma el capítulo primero constituye una base teórica para entender la espectroscopía infrarroja.

Dado que la banda infrarroja de un espectro está relacionada con las vibraciones que experimentan las moléculas de la sustancia estudiada, es útil contar con herramientas matemáticas que nos permitan establecer una correspondencia entre la estructura de las moléculas y el tipo de vibraciones y frecuencias que se manifiestan en ellas. Por esta razón en el capítulo dos se hace un análisis general de los modos normales de vibración de una molécula, y se pone de manifiesto que al considerar los elementos de simetría de la molécula estudiada se puede lograr una simplificación matemática en el análisis de los modos de vibración.

En el capítulo tres hago una exposición de los diversos dispositivos y técnicas para el análisis de muestras mediante espectroscopía infrarroja. Ellas se dividen en dos grandes grupos: Las de *transmisión* y las de *reflectancia*. En este último grupo se encuentra la técnica de *reflectancia difusa*, la cual fue utilizada en el desarrollo experimental del presente trabajo. Ésta es una técnica que ha despertado gran interés, ya que muchas sustancias naturales se comportan como reflectores difusos y tienen superficies que presentan dificultades si se les quiere estudiar con otros métodos. Además los espectros de la mayoría de las muestras sólidas pueden ser medidas sin ningún tipo de preparación. Esto significa que al no tener que hacer modificaciones a la muestra, la espectroscopía por *reflectancia difusa* es una técnica de análisis directa y *no destructiva*.

El propósito del presente trabajo ha sido, en primer lugar, la caracterización de distintos pigmentos mediante el uso de la técnica antes mencionada y, en segundo lugar, a partir de la caracterización, desarrollar un método para la identificación de tales pigmentos cuando se encuentran combinados con otras sustancias, tales como aglutinantes, solventes y substratos, en la superficie de algún objeto. De acuerdo a esto, en el

cuarto y último capítulo de mi tesis presento estos dos resultados experimentales. Cabe mencionar que además el trabajo realizado ha dado lugar a la conformación de una biblioteca electrónica de espectros de veintidós de los pigmentos más utilizados en la actualidad.

Aunque los resultados no son definitivos, representan un primer paso en el desarrollo de una metodología que, eventualmente, servirá para identificar de manera inequívoca los diferentes constituyentes de cualquier material que se encuentre impreso o coloreado. Si esto se logra, se contará con un procedimiento de autenticación objetivo que, además, podría emplearse como herramienta en el estudio de obras pictóricas, vasijas y murales precolombinos, análisis de papel moneda y cualquier otro objeto sobre el cual se haya aplicado algún tipo de pigmento.

También es importante señalar que existe muy poca información publicada sobre espectroscopía infrarroja en pigmentos y, hasta donde tengo conocimiento, el presente trabajo será el primero en el que se utilice la técnica de reflectancia difusa para el estudio de este tipo de sustancias.

1. La radiación electromagnética y su interacción con átomos y moléculas

1.1 Absorción y emisión de radiación

En la figura 1.1 se encuentran representados dos estados estacionarios m y n de un sistema cuántico. En el caso de una molécula, estos estados pueden ser electrónicos, vibracionales o rotacionales. De aquí en adelante supondremos que el sistema estudiado corresponde a una molécula. A continuación se describen tres procesos que pueden ocurrir cuando un sistema de dos estados es perturbado por radiación de frecuencia ν correspondiente a la energía ΔE , en donde

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu \quad (1.1)$$

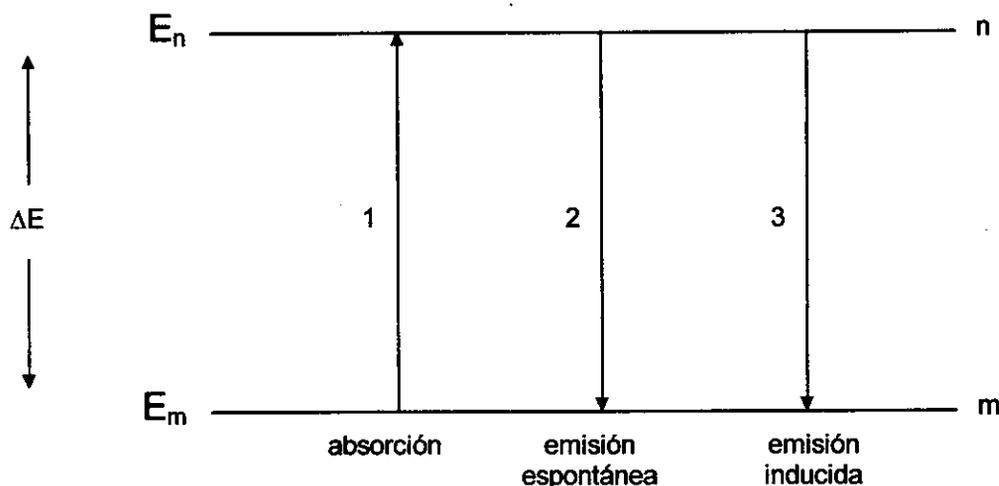


Figura 1.1. Absorción y emisión entre dos estados m y n .

Estos procesos son:

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

$$E_m + h\nu \rightarrow E_n \quad (1.2)$$

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

$$E_n \rightarrow E_m + h\nu \quad (1.3)$$

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

$$E_n + h\nu \rightarrow E_m + 2h\nu \quad (1.4)$$

La rapidez de cambio de una población de moléculas N_n en el estado n debido a una absorción inducida es proporcional al número de moléculas N_m en el estado m , que son las que pueden absorber energía, y a la cantidad de radiación recibida (densidad de radiación espectral ρ).

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\nu), \quad (1.5)$$

en donde B_{mn} es uno de los coeficientes de Einstein y representa la probabilidad, por unidad de tiempo y por unidad de densidad de radiación espectral, de que ocurra una absorción. De esta forma $B_{mn}\rho(\nu)$ es la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra la transición. En el caso de que la fuente de radiación sea un cuerpo negro,

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3 / c}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.6)$$

De forma similar, el cambio de N_n debido a una emisión inducida está dado por

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} \rho(\nu). \quad (1.7)$$

Por último, para la emisión espontánea se tiene que

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm}, \quad (1.8)$$

en donde A_{nm} es otro coeficiente de Einstein y la ausencia de $\rho(\nu)$ indica que el proceso es espontáneo.

Los tres procesos ocurren en presencia de radiación que contenga la frecuencia ν y, cuando se alcanza el estado estacionario, se tiene que

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\nu) - N_n (B_{nm} \rho(\nu) + A_{nm}) = 0, \quad (1.9)$$

así que

$$N_m B_{mn} \rho(\nu) = N_n (B_{nm} \rho(\nu) + A_{nm}), \quad (1.10)$$

o bien

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{B_{mn} \rho(\nu)}{B_{nm} \rho(\nu) + A_{nm}}. \quad (1.11)$$

Por otro lado, la relación entre N_n y N_m en estado de equilibrio está determinada por la distribución de Boltzman,

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (1.12)$$

en donde g_n y g_m son las degeneraciones de los estados m y n , respectivamente.

Iguando las expresiones (1.11) y (1.12) se obtiene que

$$\frac{g_n}{g_m} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \frac{B_{nm}\rho(\nu)}{B_{nm}\rho(\nu) + A_{nm}}, \quad (1.13)$$

de donde

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{g_n}{g_m} A_{nm}}{B_{nm} e^{\frac{\Delta E}{kT}} - \frac{g_n}{g_m} B_{nm}}. \quad (1.14)$$

Iguando (1.6) con (1.14) y recordando que $\Delta E = h\nu$, se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{8\pi h \nu^3 / c}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1} = \frac{\frac{g_n}{g_m} A_{nm}}{B_{nm} e^{\frac{\Delta E}{kT}} - \frac{g_n}{g_m} B_{nm}}. \quad (1.15)$$

Esta última ecuación sólo se puede cumplir si

$$B_{mn} = \frac{g_n}{g_m} B_{nm} \quad (1.16)$$

y si

$$A_{nm} = (8\pi h \nu^3 / c) B_{nm}. \quad (1.17)$$

La ecuación (1.17) indica que la emisión espontánea se incrementa más rápidamente en relación con la emisión inducida cuando ν aumenta. Nótese que al tomar en cuenta la degeneración de estados $B_{nm} \neq B_{mn}$, entonces la relación de A_{nm} con B_{nm} es

$$A_{nm} = (8\pi h \nu^3 / c) B_{nm} \frac{g_n}{g_m}, \quad (1.18)$$

1.2 Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

Consideremos el caso de un sistema cuántico en algún estado inicial definido, sujeto a algún potencial externo dependiente del tiempo $V(t)$. Uno de estos casos es el de una molécula (o átomo) sometida a un potencial oscilatorio debido a una onda de radiación electromagnética.

Sean H_0 y $|\psi_0\rangle$ el hamiltoniano (independiente del tiempo) y su correspondiente eigenfunción que describe el estado inicial del sistema no perturbado, es decir, en ausencia del potencial $V(t)$.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_0\rangle = H_0 |\psi_0\rangle. \quad (1.19)$$

Supondremos que mientras el potencial externo aplicado $V(t)$ sea pequeño comparado con las energías características del sistema, su efecto modificará poco su comportamiento. Es decir, esperaremos que los niveles de energía y las eigenfunciones de $H=H_0+V(t)$ se aproximen mucho a los de H_0 , con correcciones pequeñas debido a la perturbación $V(t)$. Esta es la idea que maneja la teoría de perturbaciones, y que será desarrollada a continuación.

La ecuación completa de Schrödinger para el sistema perturbado será¹

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H|\psi\rangle = (H_0 + V(t))|\psi\rangle, \quad (1.20)$$

en donde

$$|\psi\rangle = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} |k\rangle = \sum_k C_k(t) e^{-i\omega_k t} |k\rangle = \sum_k C_k(t) |k, t\rangle \quad (1.21)$$

y $\{|k\rangle\}$ es el conjunto de eigenfunciones ortonormales de H_0 , y $\{E_k\}$ son los eigenvalores correspondientes.

Como el potencial perturbativo depende del tiempo, los coeficientes C_k también son funciones del tiempo, y quedan determinados por:

$$\langle j, t | \psi \rangle = \sum_k C_k(t) e^{-i\omega_k t} \langle j, t | k \rangle = \sum_k C_k(t) e^{i(\omega_j - \omega_k)t} \langle j | k \rangle = C_j(t), \quad (1.22)$$

ya que

$$\langle j | k \rangle = \delta_{jk}. \quad (1.23)$$

Sustituimos la ecuación (1.21) en la ecuación (1.20) y obtenemos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k C_k(t) |k, t\rangle = (H_0 + V(t)) \sum_k C_k(t) |k, t\rangle, \quad (1.24)$$

entonces

$$i\hbar \sum_k \frac{dC_k(t)}{dt} |k, t\rangle + i\hbar \sum_k C_k(t) \frac{\partial}{\partial t} |k, t\rangle = \sum_k C_k(t) H_0 |k, t\rangle + \sum_k C_k(t) V(t) |k, t\rangle. \quad (1.25)$$

Pero, por (1.19),

$$i\hbar \sum_k C_k(t) \frac{\partial}{\partial t} |k, t\rangle = \sum_k C_k(t) H_0 |k, t\rangle, \quad (1.26)$$

entonces

¹ Se utilizará la notación de Dirac para designar a los estados cuánticos del sistema.

$$i\hbar \sum_k \frac{dC_k(t)}{dt} |k, t\rangle = \sum_k C_k(t) V(t) |k, t\rangle. \quad (1.27)$$

Multiplicando por $\langle j, t|$ se tiene que

$$i\hbar \sum_k \frac{dC_k(t)}{dt} \langle j, t|k, t\rangle = \sum_k C_k(t) \langle j, t|V(t)|k, t\rangle, \quad (1.28)$$

o bien

$$i\hbar \sum_k \frac{dC_k(t)}{dt} e^{i(\omega_j - \omega_k)t} \langle j|k\rangle = \sum_k C_k(t) e^{i(\omega_j - \omega_k)t} \langle j|V(t)|k\rangle. \quad (1.29)$$

Entonces

$$i\hbar \frac{dC_j(t)}{dt} = \sum_k C_k(t) e^{i(\omega_j - \omega_k)t} \langle j|V(t)|k\rangle, \quad (1.30)$$

y de acuerdo con la siguiente notación

$$\omega_{jk} = \omega_j - \omega_k \quad (1.31)$$

$$V_{jk} = \langle j|V|k\rangle \quad (1.32)$$

la ecuación (1.30) puede escribirse como

$$i\hbar \frac{dC_j(t)}{dt} = \sum_k C_k(t) e^{i\omega_{jk}t} V_{jk}, \quad (1.33)$$

o bien

$$\frac{dC_j(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k C_k(t) e^{i\omega_{jk}t} V_{jk}. \quad (1.34)$$

Suponiendo que la perturbación se inicia en el tiempo $t=0$, el valor $C_j(t)$ para $t \geq 0$ estará dado por

$$C_j(t) - C_j(0) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t C_k(t') e^{i\omega_{jk}t'} V_{jk}(t') dt'. \quad (1.35)$$

Se escoge el conjunto $\{|k\rangle\}$ de tal forma que el estado inicial $|\psi_0\rangle$ pueda describirse como

$$|\psi_0\rangle = C_n(0) |n\rangle, \text{ con } C_n(0) = 1, \quad (1.36)$$

entonces se tendrá que para $k \neq n$, $C_k(0) = 0$, o bien

$$C_k(0) = \delta_{nk}. \quad (1.37)$$

Dado lo anterior, la ecuación (1.35) puede escribirse como

$$C_j(t) - \delta_{nj} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t C_k(t') e^{i\omega_{jk}t'} V_{jk}(t') dt'. \quad (1.38)$$

El problema con la ecuación anterior es que se quiere conocer $C_j(t)$ en términos de una integral que involucra esta misma función. Una forma de obtener una solución aproximada es considerar que $C_j(t)$ varía poco con respecto a $C_j(0)$, de tal manera que

$$C_j(t) - \delta_{nj} \approx C_j^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t \delta_{nk} e^{i\omega_{jk}t'} V_{jk}(t') dt'. \quad (1.39)$$

Eliminando todos los términos nulos de la suma obtenemos

$$C_j(t) - \delta_{nj} \approx C_j^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{jn}t'} V_{jn}(t') dt', \quad (1.40)$$

de donde la aproximación a primer orden de $C_j(t)$ está dada por

$$C_j(t) \approx \delta_{nj} + C_j^{(1)}(t). \quad (1.41)$$

Utilizando un método recursivo se obtendrán mejores aproximaciones para $C_j(t)$. La aproximación de orden $l+1$ será

$$C_j(t) \cong \delta_{nj} + C_j^{(1)}(t) + C_j^{(2)}(t) + \dots + C_j^{(l)}(t) + C_j^{(l+1)}(t), \quad (1.42)$$

en donde

$$C_j^{(l+1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t C_j^{(l)}(t') e^{i\omega_{jk}t'} V_{jk}(t') dt'. \quad (1.43)$$

La mayoría de los casos pueden ser tratados de una forma adecuada con una aproximación a primer orden.

Regresando a la ecuación (1.40), vemos que la probabilidad de que ocurra una transición del estado inicial $|n\rangle$ al $|j\rangle$ al tiempo t , debido a la perturbación, está dada por

$$P_{nj} = |C_j^{(1)}(t)|^2 \approx |C_j(t) - \delta_{nj}|^2 = |C_j^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{jn}t'} V_{jn}(t') dt' \right|^2. \quad (1.44)$$

Ahora bien, obtengamos la transformada de Fourier de $V_{jk}(t)$ (recordemos que $V_{jk}(t)$ está definida en la ecuación (1.32) y que $|j\rangle$ y $|k\rangle$ dependen sólo de la posición).

$$V_{jk}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V_{jk}(t') e^{i\omega t'} dt'. \quad (1.45)$$

De aquí se tiene que

$$\sqrt{2\pi} V_{jk}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} V_{jk}(t') e^{i\omega t'} dt'. \quad (1.46)$$

Si la perturbación se aplica del tiempo $t=0$ al tiempo $t=T$ (es decir $V(t)=0$ cuando $t \notin [0, T]$), la probabilidad de que al finalizar la perturbación haya ocurrido una transición de $|n\rangle$ a $|j\rangle$ será, de acuerdo a la expresión (1.44)

$$P_{nj} \approx \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^T e^{i\omega_{jn} t'} V_{jn}(t') dt' \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_{jn} t'} V_{jn}(t') dt' \right|^2, \quad (1.47)$$

y sustituyendo en esta última ecuación la expresión (1.45), obtenemos

$$P_{nj} \approx \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{jn}(\omega_{jn})|^2. \quad (1.48)$$

Recordemos que para el caso de radiación electromagnética

$$|V_{jn}(\omega_{jn})|^2 \propto \rho(\omega_{jn}), \quad (1.49)$$

en donde $\rho(\omega_{jn})$ es la densidad espectral a la frecuencia ω_{jn} ; es decir,

$$P_{nj} \propto \rho(\omega_{jn}). \quad (1.50)$$

Esto significa que la probabilidad de que ocurra una transición de $|n\rangle$ a $|j\rangle$ es proporcional a la cantidad de radiación con energía

$$\Delta E = E_j - E_n = h\nu = \hbar\omega_{jn} \quad (1.51)$$

que interactúa con el sistema cuántico.

Para el caso particular de la espectroscopía infrarroja, la interacción de radiación con una molécula sólo es posible si el vector eléctrico del campo de radiación oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar de la molécula. Una vibración es activa en el infrarrojo sólo si el momento dipolar eléctrico es modulado por la vibración de la molécula; para ello se requiere que dicha molécula tenga un momento dipolar permanente.

1.3 El ancho de los picos

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

1.3.1 Ensanchamiento natural

Si el estado n de la figura 1.1 se encuentra sobrepoblado, entonces las moléculas excitadas decaerán al estado m hasta que se alcance nuevamente la distribución de Boltzman. El proceso de decaimiento puede ser descrito a primer orden como

$$-\frac{dN_n}{dt} = \beta N_n, \quad (1.52)$$

cuya solución es

$$N_n = N_{n,0} e^{-\beta t} \quad (1.53)$$

en donde β es la constante de cambio a primer orden y $\tau = \frac{1}{\beta}$ es la vida media² del estado n . Si el único proceso por el cual el átomo o molécula decae es la emisión espontánea, entonces de acuerdo a la ecuación (1.8) tenemos que

$$\beta = A_{nm}. \quad (1.54)$$

El principio de incertidumbre de Heisenberg,

$$\tau \Delta E \geq \hbar, \quad (1.55)$$

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

1.3.2 Ensanchamiento Doppler

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

$$\nu_a = \nu \left(1 - \frac{V_a}{c} \right)^{-1}, \quad (1.56)$$

² La vida media τ del estado n se define como el tiempo necesario para que $N_n(t)$ decaiga al valor $N_n(0)/e$; es decir, $\tau = 1/\beta$.

en donde c es la velocidad de la luz. De acuerdo a la distribución de Maxwell existe una dispersión en los valores de V_a y en consecuencia un ensanchamiento en los picos observados. Cuando la distribución de las velocidades moleculares es de Maxwell-Boltzman, este ensanchamiento está dado por³

$$\Delta\nu = \frac{v}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}, \quad (1.57)$$

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

1.3.3 Ensanchamiento por presión

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

$$\Delta\nu = \left(2\pi t_m \right)^{-1}. \quad (1.58)$$

Esta última ecuación se deriva a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg.

Los espectros de sustancias sólidas no presentan ensanchamiento Doppler, ni tampoco ensanchamiento por presión; tal es el caso de las muestras estudiadas en el presente trabajo.

³ Tolman: *The Principles of Statistical Mechanics*

2. Modos normales de vibración, simetrías y teoría de grupos

2.1 Modos normales de vibración

Consideremos una molécula formada por N átomos. Si asignamos coordenadas x, y, z para describir la posición de cada átomo en el espacio, tendremos que toda la molécula queda descrita por $3N$ coordenadas. Debido a que la molécula puede presentar movimiento traslacional, rotacional y vibracional las $3N$ coordenadas para describir al sistema pueden asociarse a cada tipo de movimiento tal como se muestra en la tabla 2.1.

movimiento	grados de libertad ¹ asociados con cada tipo de movimiento
traslación (centro de masas)	3
rotación (en torno al centro de masas)	2 (para moléculas lineales) ² 3 (para moléculas no lineales)
vibración	3N-5 (para moléculas lineales) 3N-6 (para moléculas no lineales)

Tabla 2.1. Grados de libertad asociados con cada tipo de movimiento de una molécula.

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

Análisis de los modos normales de vibración

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

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (2.1)$$

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

¹ El número de grados de libertad de una molécula es el número de coordenadas necesarias para describir de forma completa la posición de los núcleos.

² Se requieren 3 grados de libertad para describir el movimiento del centro de masas y los restantes $3N-3$ grados de libertad están asociados con las rotaciones y vibraciones de la molécula. Si consideráramos la molécula como un cuerpo rígido, se necesitarían 3 grados de libertad para describir su rotación en torno al centro de masas si la molécula no es lineal y dos si es lineal (ya que no es necesario considerar las rotaciones en torno al eje interatómico). De esta forma, sólo restan $3N-5$ grados de libertad para describir las vibraciones de las moléculas lineales y $3N-6$ para las moléculas no lineales.

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j b_{ij} q_i q_j, \quad (2.2)$$

en donde

$$b_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2.3)$$

De forma similar, como la energía cinética $T = T(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_i, \dots)$ de la molécula, puede ser escrita como una serie,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (2.4)$$

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

Las ecuaciones (2.2) y (2.4) pueden ser usadas para construir el hamiltoniano del sistema, pero los productos cruzados $q_i q_j$ y $\dot{q}_i \dot{q}_j$ impiden la separación de variables necesaria para resolver la ecuación de Schrödinger. Este problema puede ser solucionado si se utilizan coordenadas normales Q , de tal forma que

$$\begin{aligned} q_1 &= C_{11}Q_1 + C_{12}Q_2 + \dots + C_{1k}Q_k + \dots \\ q_2 &= C_{21}Q_1 + C_{22}Q_2 + \dots + C_{2k}Q_k + \dots \\ &\dots \\ q_i &= C_{i1}Q_1 + C_{i2}Q_2 + \dots + C_{ik}Q_k + \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

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

$$T = \frac{1}{2} (\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \dots + \dot{Q}_{3N}^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad (2.6)$$

y

$$V = \frac{1}{2} (\lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2 + \dots + \lambda_{3N} Q_{3N}^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i Q_i^2, \quad (2.7)$$

en donde $\{\lambda_i\}$ son los coeficientes que resultan de la transformación.

La ecuación de Schrödinger del sistema es entonces

$$H\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i Q_i^2 \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = E\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}), \quad (2.8)$$

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

$$\frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 \psi(Q_i) + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \psi(Q_i) = E_i \psi(Q_i). \quad (2.9)$$

Asociando \dot{Q}_i con su operador cuántico

$$\dot{Q}_i = i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_i}, \quad (2.10)$$

la expresión (2.9) puede escribirse como

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \psi(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \psi(Q_i) = E_i \psi(Q_i). \quad (2.11)$$

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

$$E_{vib} = E_1 + E_2 + \dots + E_{3N-5,6} = \sum_{i=1}^{3N-5,6} E_i, \quad (2.12)$$

en donde se han excluido los términos energéticos asociados con la traslación del centro de masas y la rotación en torno al centro de masas. Los términos que restan tienen la forma

$$E_i = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu_i. \quad (2.13)$$

La función de onda total está dada por

$$\psi_{vib} = \psi_n(Q_1) \psi_n(Q_2) \dots \psi_n(Q_{3N-5,6}) = \prod_{i=1}^{3N-5,6} \psi_n(Q_i), \quad (2.14)$$

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

La función de onda que es solución de la ecuación (2.11) está dada por

$$\psi_n(Q_i) = N_n e^{-(\alpha_i/2)Q_i^2} H_n(\sqrt{\alpha_i} Q_i), \quad (2.15)$$

en donde N_n es una constante de normalización dada por $N_n = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2}$, $\alpha_i = \frac{4\pi^2 i}{h} = \frac{2\pi \nu_i}{h}$ y

$H_n(\sqrt{\alpha_i} Q_i)$ es el polinomio de Hermite de orden n . El número n es el número cuántico vibracional, el cual es cero para el estado básico, uno para el primer estado excitado, etc..

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

2.2 Simetría molecular y teoría de grupos

El único sistema para el cual la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de forma exacta es el átomo de hidrógeno. En general, el tratamiento cuántico de átomos y moléculas puede ser muy complejo aún empleando métodos aproximados. Sin embargo, a partir de las propiedades de simetría de las moléculas es posible obtener información concerniente a las funciones de onda y las energías sin necesidad de resolver la ecuación de Schrödinger. Además, a partir de la simetría de las funciones de onda se puede predecir la probabilidad de las transiciones espectrales. Todas estas simplificaciones son posibles gracias a la *teoría de grupos* con las cuales se representan las propiedades de simetría.

Un grupo es un conjunto de elementos que cumplen con las siguientes condiciones:

1. Existe una regla de combinación (operación) tal que dos elementos cualesquiera A y B se puedan combinar para producir un tercer elemento C que también pertenece al grupo: $AB = C$.
2. Si A y B son elementos del grupo, entonces $AB = BA$.
3. El grupo contiene un elemento I, tal que $IA = AI = A$.
4. Todo elemento A en el grupo tiene un inverso A^{-1} que también pertenece al grupo, tal que $AA^{-1} = A^{-1}A = I$.
5. Las operaciones entre elementos de un grupo son asociativas: $A(BC) = (AB)C$.

2.2.1 Elementos de simetría

Un elemento de simetría es una entidad geométrica, tal como un punto, un plano o una línea, con respecto de la cual se desarrolla una operación de simetría. A continuación se definen cinco tipos de elementos de simetría.

2.2.1.1 Eje de rotación de orden n, C_n

Una molécula posee un eje de rotación de orden n, si una rotación de $2\pi/n$ radianes en torno al eje deja a la molécula en una configuración indistinguible de la inicial. Un ejemplo de esto es la rotación de la molécula de cloruro de boro (BCl_3), tal como se muestra en la figura 2.1.

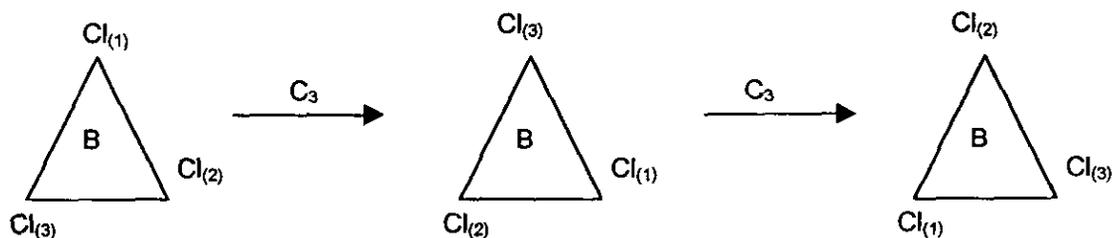


Figura 2.1. Ejemplo de un eje de rotación de orden 3, C_3 .

2.2.1.2 Plano de simetría, σ

Una molécula posee un plano de simetría si la reflexión con respecto al plano deja a la molécula invariante. Por ejemplo, el cloruro de boro (BCl_3) posee dos planos de simetría, σ_v y σ_h ; el subíndice v indica que el plano contiene al eje de rotación de mayor orden (en el caso de que haya varios); el subíndice h indica que el plano es perpendicular al eje de rotación de mayor orden (véase figura 2.2).

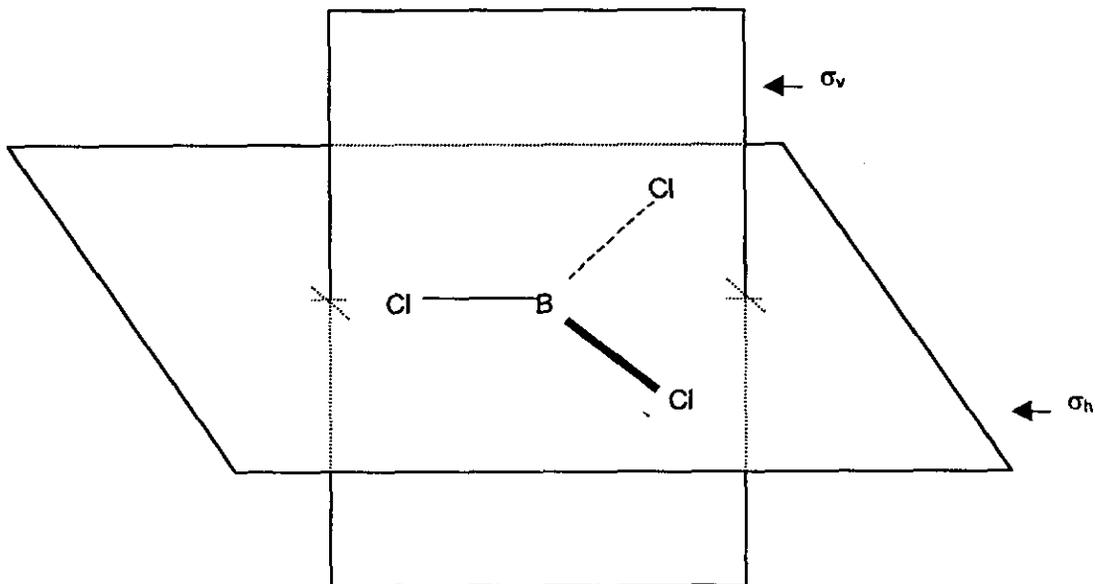


Figura 2.2. Ejemplo de planos de simetría σ_v y σ_h .

2.2.1.3 Centro de inversión, i

Si las coordenadas (x, y, z) de cada átomo en una molécula son cambiadas por $(-x, -y, -z)$ y la molécula queda en una configuración indistinguible con respecto a la original, entonces el origen $(0, 0, 0)$ es un centro de simetría de la molécula. Por ejemplo, el *trans*-1,2-dicloroetileno posee un centro de inversión tal como se muestra en la figura 2.3.

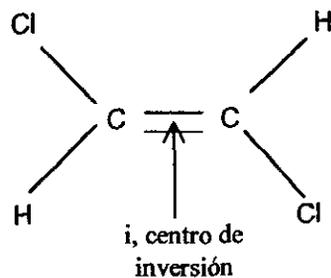


Figura 2.3. Centro de inversión de la molécula *trans*-1,2-dicloroetileno.

2.2.1.4 Eje de rotación con reflexión, S_n

Una molécula posee un eje de rotación con reflexión de orden n , si una rotación de $2\pi/n$ en torno al eje seguida de una reflexión con respecto a un plano perpendicular al eje deja a la molécula en una posición indistinguible de la original. Un ejemplo de esto es la molécula de aleno (ver figura 2.4).

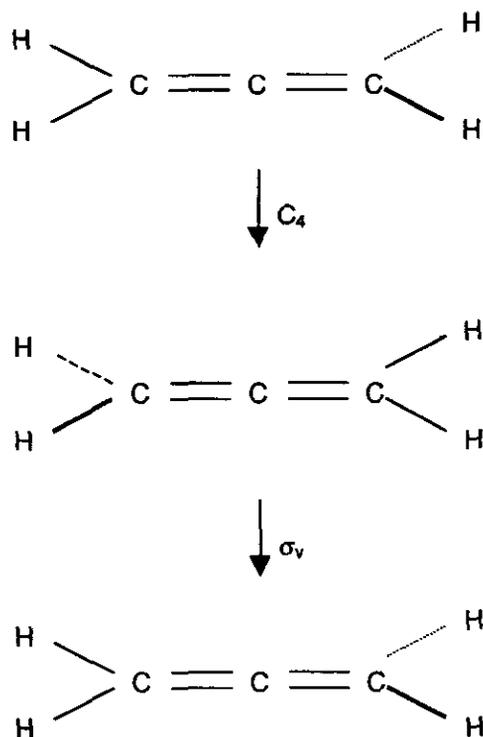


Figura 2.4. Rotación y reflexión aplicados a la molécula de aleno.

2.2.1.5 El elemento identidad, I

Todas las moléculas poseen el elemento de simetría identidad, cuyo símbolo es I (algunos autores lo representan con la letra E). Este elemento de simetría parece muy trivial, pero es un elemento necesario de acuerdo con las reglas de la teoría de grupos. Nótese que la operación C_1 es una rotación de 2π radianes, así que $C_1 = I$, y el símbolo C_1 no se utiliza.

2.2.2 Generación de elementos

Consideremos ahora todos los elementos de simetría de una molécula en particular, el agua (véase figura 2.5).

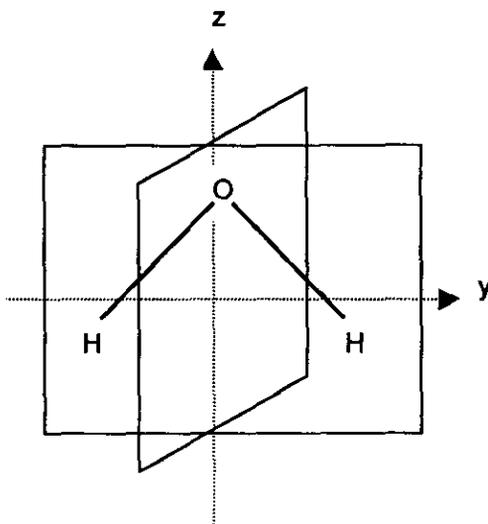


Figura 2.5. Planos de simetría de la molécula del agua.

Estos elementos de simetría son I, C_2^z , σ_v^{xz} y σ_v^{yz} . El producto³ de dos de estos elementos de simetría cualquiera siempre da lugar a uno de los cuatro elementos. De esta manera es posible construir una tabla de productos tal como se muestra en la tabla 2.2.

	I	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
I	I	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
C_2^z	C_2^z	I	σ_v^{yz}	σ_v^{xz}
σ_v^{xz}	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	I	C_2^z
σ_v^{yz}	σ_v^{yz}	σ_v^{xz}	C_2^z	I

Tabla 2.2. Productos de los elementos de simetría de la molécula del agua (H_2O).

Se puede apreciar que todo el conjunto de estas cuatro operaciones forma un grupo matemático.

³ Producto, en este caso, significa la aplicación sucesiva de dos operaciones.

2.2.3 Grupos puntuales

Todos los elementos de simetría que una molécula posee constituyen un grupo puntual. Se les da este nombre debido a que cuando se aplican todas las operaciones del grupo se tiene que por lo menos un punto de la molécula no resulta afectado. Este punto corresponde, al menos, al centro de la molécula. En otras moléculas, como la del agua, todos los puntos sobre el eje C_2 quedan invariantes⁴.

Se necesitan 32 grupos puntuales para cubrir todas las posibles moléculas, de los cuales en la tabla 2.3 se listan aquellos que son de especial interés para la espectroscopía.

Grupos puntuales ⁵	Elementos de simetría	Ejemplos
C_1	I	CHFCIBr
C_2	I, C_2	H_2O_2
C_3	I, C_3	C_2H_6
C_{1v}	I, σ_v	NOCl
C_{2v}	I, C_2 , $2\sigma_v$	H_2O
C_{3v}	I, C_3 , $3\sigma_v$	NH_3
$C_{\infty v}$	I, C_{∞} , $\infty\sigma_v$	HCl
C_{2h}	I, C_2 , σ_h , i	<i>Trans</i> -CHF=CHF
D_{2h}	I, $3C_2$, 3σ , i	$CH_2=CH_2$
D_{3h}	I, C_3 , $3C_2$ (\perp a C_3), $3\sigma_v$, σ_h	BCl_3
D_{4h}	I, C_4 , $4C_2$ (\perp a C_4), $4\sigma_v$, $4\sigma_h$, C_2 , S_4 (coincide con C_4), i	$PtCl_4^{--}$
D_{6h}	I, C_6 , $6C_2$ (\perp a C_6), $6\sigma_v$, σ_h , C_2 , C_3 , y S_6 (todos coinciden con C_6), i	C_6H_6
$D_{\infty h}$	I, C_{∞} , C_2 (\perp a C_{∞}), $\infty\sigma_v$, σ_h , i,	F_2
O_h	I, $3C_4$, $4C_3$, $3S_4$ y $3C_2$ (ambos coinciden con el eje C_4), $6C_2$, 9σ , $4S_6$ (coincide con C_3), i	SF_6
T_d	I, $3C_2$, $4C_3$, 6σ , $3S_4$ (coincide con C_2)	CH_4

Tabla 2.3. Grupos puntuales de interés especial para la espectroscopía.

2.2.4 Tablas de caracteres de grupos puntuales

Las moléculas pueden presentar modos de vibración degenerados⁶ y no degenerados. Una molécula con modos de vibración degenerados pertenecerá a un grupo puntual que contenga un eje C_n , con $n > 2$, o un eje S_4 . Por otro lado, una molécula que no pertenece a un grupo puntual con tales ejes no puede tener propiedades de degeneración.

Ya se ha mencionado que las propiedades de simetría de cualquier molécula (considerando que todos los núcleos se encuentran en reposo en sus posiciones de equilibrio) pueden ser clasificadas y, de acuerdo a esto, a la molécula se le asigna un grupo puntual. Sin embargo, las moléculas pueden tener propiedades, como funciones de onda vibracionales o electrónicas, que no conservan todos los elementos de simetría: Las tablas de caracteres muestran la clasificación desde el punto de vista de la simetría de dichas propiedades.

⁴ También existen 'grupos espaciales', los cuales contienen operaciones de traslación. Se utilizan para describir las propiedades de simetría de arreglos regulares de moléculas en el espacio, como las que se encuentran en los cristales.

⁵ La primera columna se refiere al nombre común del grupo puntual y la segunda a las operaciones de simetría que los caracterizan. La tercera columna se refiere a moléculas que tienen estas simetrías.

⁶ Se dice que una molécula presenta modos de vibración degenerados cuando tiene funciones de onda vibracionales diferentes con energías asociadas idénticas.

A continuación se discutirá, a modo de ejemplo, la tabla correspondiente al grupo no degenerado C_{2v} .

2.2.4.1 Tabla de caracteres del grupo C_{2v}

Una propiedad de una molécula, como lo es una función de onda, puede o no conservarse ante una operación de simetría. Cuando ésta permanece invariante ante la operación (por ejemplo σ_v), la forma de expresarlo es

$$\psi_v \xrightarrow{\sigma_v} (+1)\psi_v, \quad (2.16)$$

y decimos que ψ_v es simétrica con respecto a σ_v . La otra posibilidad en un grupo puntual, es que la función de onda cambie de signo, lo cual se expresa de la siguiente manera,

$$\psi_v \xrightarrow{\sigma_v} (-1)\psi_v, \quad (2.17)$$

y decimos que ψ_v es antisimétrica con respecto a σ_v . El +1 de la ecuación (2.16) y el -1 de la ecuación (2.17) son conocidos como los caracteres de ψ_v con respecto a σ_v . Existen cuatro posibles combinaciones de caracteres +1 o -1 con respecto a las operaciones C_2 y σ_v^{xy} : +1 y +1, +1 y -1, -1 y +1, -1 y -1. Estas combinaciones están listadas en la tercera y cuarta columnas de la tabla 2.4. El caracter con respecto a I siempre será +1 y, dado que⁷ $\sigma_v^{yz} = C_2 \times \sigma_v^{xy}$, el caracter con respecto a σ_v^{yz} es el producto de los caracteres con respecto a C_2 y σ_v^{xy} .

C_{2v}	I	C_2	σ_v^{xy}	σ_v^{yz}	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x

Tabla 2.4. Tabla de caracteres del grupo puntual C_{2v}

A cada uno de los cuatro renglones de la tabla 2.4 se le llama *representación irreducible* del grupo y, por conveniencia, son representados por las clases de simetría A_1 , A_2 , B_1 y B_2 . A la clase A_1 se le llama totalmente simétrica ya que todas los caracteres son +1; las otras tres clases no son totalmente simétricas.

La nomenclatura de las clases es sencilla: A y B indican simetría o antisimetría con respecto a C_2 y los subíndices 1 y 2 indican simetría o antisimetría con respecto a σ_v^{xy} .

En la sexta columna de la tabla de caracteres se indica la clase de simetría de traslación (T) de la molécula a lo largo de los ejes cartesianos y la clase de rotación (R) en torno a dichos ejes. En la figura 2.6 se representan estos movimientos aplicados a la molécula del agua (H_2O) y sus respectivos comportamientos bajo las operaciones C_2 y σ_v^{xy} . A partir de la figura se aprecia que⁸

$$\Gamma(T_x) = B_1; \quad \Gamma(T_y) = B_2; \quad \Gamma(T_z) = A_1 \quad (2.18)$$

y

$$\Gamma(R_x) = B_2; \quad \Gamma(R_y) = B_1; \quad \Gamma(R_z) = A_2. \quad (2.19)$$

⁷ Véase tabla 2.2.

⁸ El símbolo Γ , en este caso, significa 'representación de...'

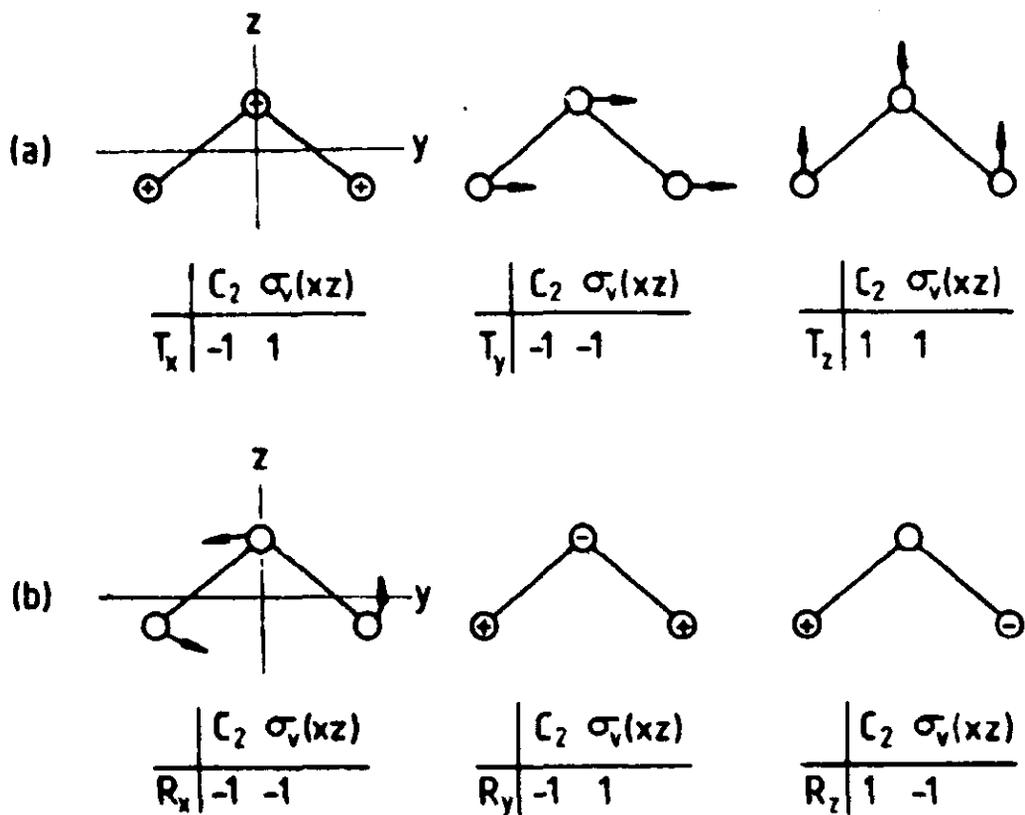


Figura 2.6. (a) Traslaciones y (b) rotaciones en la molécula de H_2O .

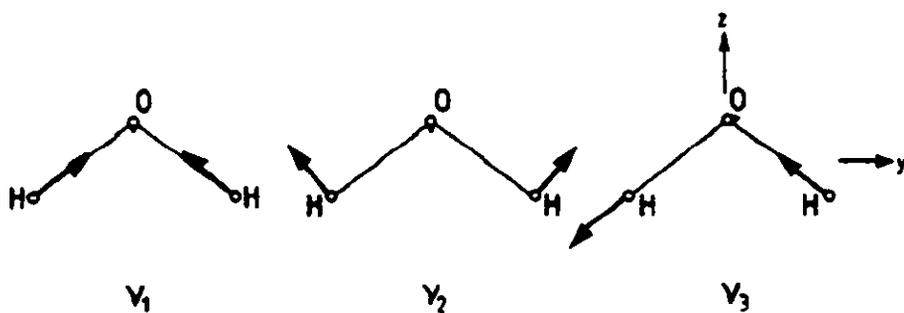


Figura 2.7. Vibraciones normales de la molécula de H_2O .

La molécula de H_2O tiene tres modos normales de vibración, los cuales se ilustran en la figura 2.7. Usando la tabla de caracteres del grupo C_{2v} , es posible asignar a las funciones de onda sus respectivas clases de simetría. Los caracteres de las tres vibraciones, bajo las operaciones C_2 y σ_v^{xy} , son respectivamente +1 y +1 para ν_1 , +1 y +1 para ν_2 , y -1 y -1 para ν_3 . Por lo tanto

$$\Gamma(\psi_{\nu_1}) = A_1; \quad \Gamma(\psi_{\nu_2}) = A_1; \quad \Gamma(\psi_{\nu_3}) = B_2. \quad (2.20)$$

2.2.5 Simetrías y momentos dipolares

El momento dipolar eléctrico de una molécula es una medida de la asimetría en la distribución de carga. Esta distribución asimétrica puede estar relacionada con un enlace particular de la molécula y se le conoce como momento dipolar de enlace o, simplemente, momento de enlace. De esta forma, el momento dipolar eléctrico de una molécula puede ser estimado a partir de la suma vectorial de todos momentos de enlace.

Una molécula tiene un momento dipolar permanente si cualquiera de las clases de simetría traslacional del grupo puntual al cual la molécula pertenece es totalmente simétrica. A partir de la tabla de caracteres correspondiente a una molécula dada, se puede averiguar si alguna de sus clases de simetría traslacional es totalmente simétrica.

Aunque las propiedades de simetría nos pueden decir cuando una molécula tiene un momento dipolar permanente, no nos pueden dar información acerca de su magnitud. Sin embargo basta con saber cuando existe un momento dipolar permanente en la molécula, ya que cuando éste existe puede ser modulado por la radiación infrarroja incidente, de esta forma tenemos una vibración activa en el infrarrojo.

3. Dispositivos y técnicas experimentales

3.1 Espectrómetros infrarrojos

Existen dos tipos de espectrómetros, los dispersivos y los de transformada de Fourier. A continuación se describen las propiedades más importantes de cada uno de ellos. Se hace una descripción más amplia de los espectrómetros por transformada de Fourier, dado que el espectrómetro utilizado en este trabajo es de tal tipo.

3.1.1 Espectrómetros dispersivos

En los espectrómetros dispersivos (véase figura 3.1), la radiación proveniente de una fuente pasa a través de la muestra y luego es dispersada por algún elemento óptico (un prisma o una rejilla de difracción). A continuación, la luz ya dispersada pasa a través de una rendija (monocromador), la cual bloquea la mayor parte de la luz y sólo deja pasar una pequeña parte correspondiente a un ancho de banda $\Delta\lambda$. El ancho de la rendija, así como la distancia entre el elemento dispersivo y la rendija, determinan *que tan monocromática* será la luz recibida por el detector, es decir, qué tan grande será $\Delta\lambda$. Entre más estrecha sea la rendija, mayor será la resolución ($R=\lambda/\Delta\lambda$); sin embargo existe un límite para el ancho de la misma si es que se quieren evitar efectos de difracción.

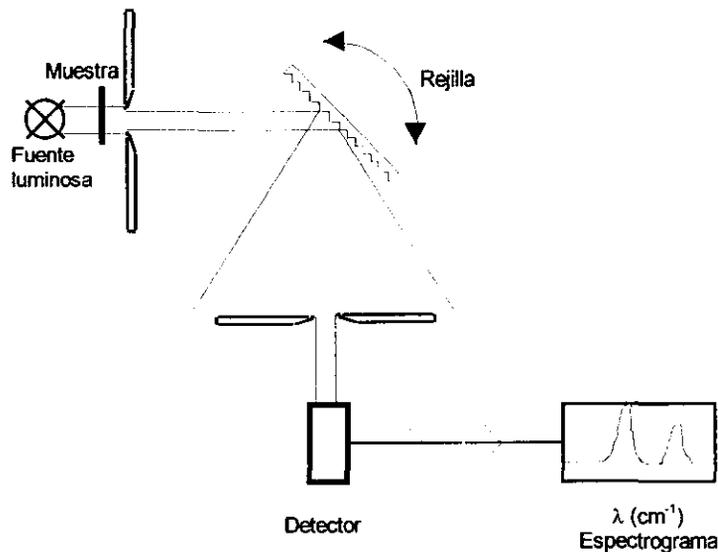


Figura 3.1. Diagrama simplificado de un espectrómetro dispersivo.

Existen algunos inconvenientes en este tipo de espectrómetros:

- El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy grande. Esto se debe a que el detector hace una lectura por cada elemento espectral $\Delta\lambda$. Entre mayor sea la resolución del espectrograma, menor será $\Delta\lambda$, y con esto será mayor el número de lecturas.

- b) La rendija (monocromador) bloquea la mayor parte de la luz que es emitida por la fuente. Entre más estrecha sea la rendija y más lejos se encuentre del elemento dispersor, menor será la radiación recibida por el detector. Por lo tanto la resolución está limitada por la sensibilidad del detector.
- c) Generalmente la muestra se coloca cerca de la fuente, lo cual tiene como consecuencia que ésta se caliente; esto puede provocar daños en la muestra.
- d) Otra consecuencia del calentamiento de la muestra, es que ésta pueda emitir radiación. El espectrograma será entonces la superposición de dos espectros, uno de absorción y otro de emisión, lo que puede dificultar la interpretación de los datos.

3.1.2 El espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier

El espectrómetro por transformada de Fourier (véase figura 3.2) consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector.

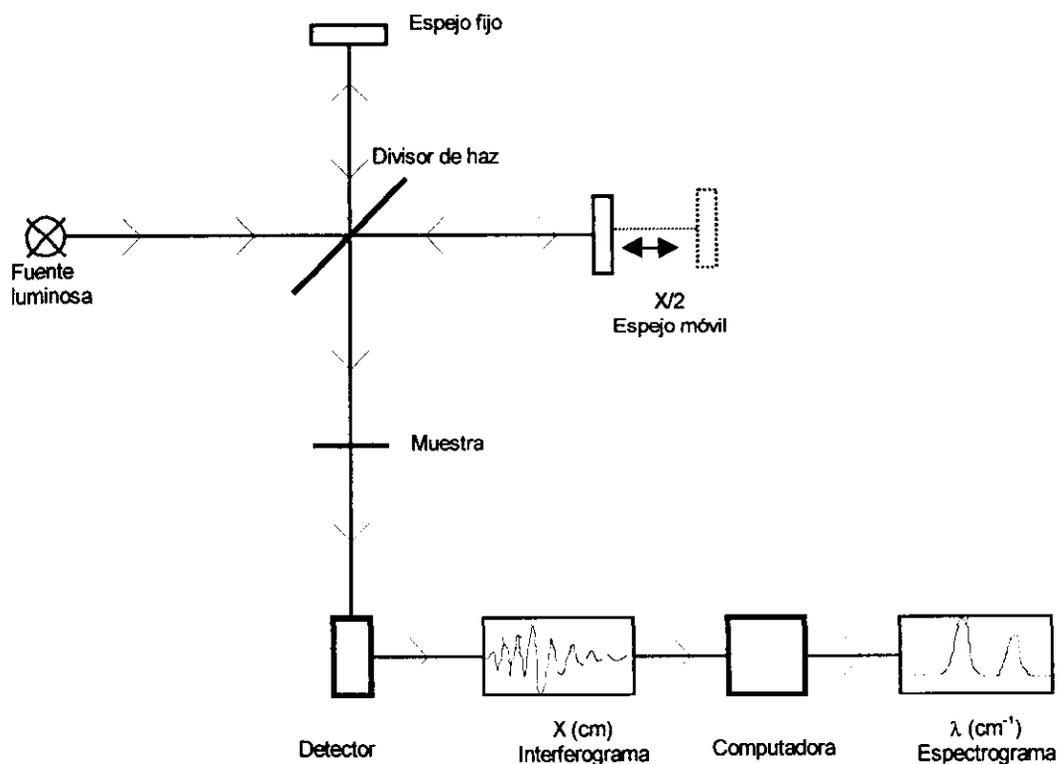


Figura 3.2. Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la banda infrarroja, incide sobre un divisor de haz (una película muy delgada de germanio). El haz incidente se divide en dos ramas de casi igual energía. Aproximadamente el 50% de la luz que es transmitida a través de la película incide sobre el espejo móvil del interferómetro. La luz restante es reflejada por la película e incide sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por los espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector.

Inicialmente el espejo móvil se encontrará en la posición en la que la diferencia de camino óptico de los dos haces es cero. Si el espejo se desplaza una distancia $x/2$ (lo cual corresponde a una diferencia de camino óptico x respecto al rayo que se refleja en el espejo fijo), entonces la intensidad registrada por el detector será

$$I(x) = I_0 \cos^2(\phi/2), \text{ en donde } \phi = \frac{2\pi x}{\lambda} = \frac{2\pi}{c} x\nu. \quad (3.1)$$

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

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos^2\left(\frac{\pi}{c} x\nu\right) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\nu) \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right)\right) d\nu \quad (3.2)$$

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

$$J(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\nu) \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right) d\nu. \quad (3.3)$$

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

$$B(\nu) \propto \int_0^{\infty} J(x) \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right) dx. \quad (3.4)$$

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

$$B(k\Delta \nu) = \sum_{n=0}^{N-1} J(n\Delta x) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{c} n\Delta x \cdot k\Delta \nu\right). \quad (3.5)$$

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

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

- a) El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal "multiplex" porque el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea. Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos de alrededor de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.
- b) No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los

espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mejora en la detección de la señal.

- c) La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.
- d) En el espectrograma no aparecen las contribuciones por emisión de la muestra. En un espectrómetro por transformada de Fourier, el detector responde a las frecuencias que son moduladas al pasar por el interferómetro. La muestra, casi siempre, se encuentra después del interferómetro y antes del detector. Por lo tanto la radiación que podría ser emitida por la muestra no es modulada y, en consecuencia, no es detectada. Como resultado, no aparecen bandas de emisión en el espectrograma. Tampoco se detecta luz parásita, de tal forma que no es necesario trabajar con condiciones de iluminación especiales.

3.1.3 Algunas características adicionales del espectrómetro utilizado

Los datos experimentales se recabaron en un espectrómetro por transformada de Fourier *Nicolet (System 800)*, cuya resolución normal es de 4cm^{-1} . Un diagrama de tal aparato aparece en la figura 3.3. A continuación se describen dos de sus características particulares más importantes.

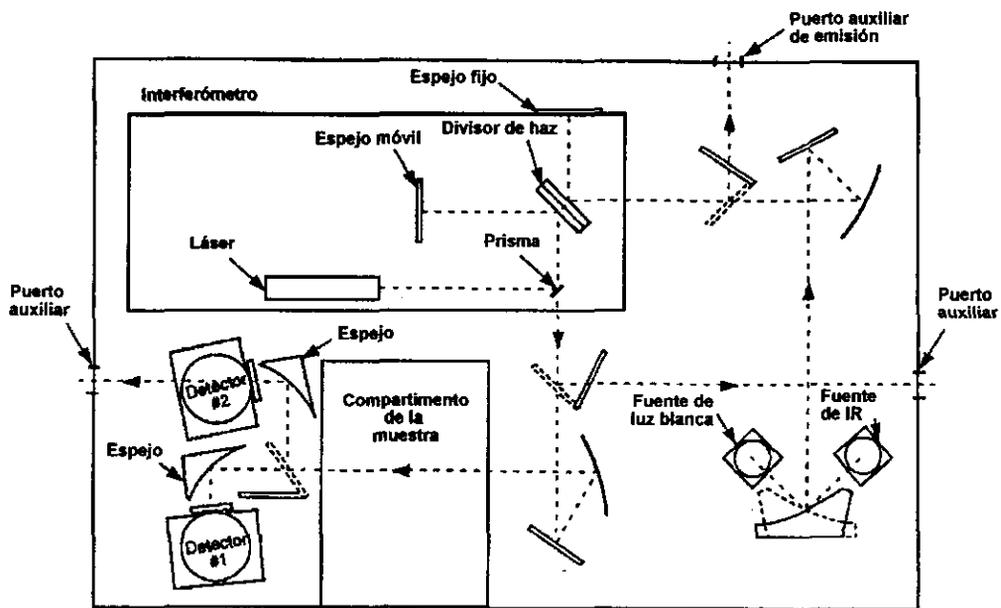


Figura 3.3 Diagrama óptico detallado del espectrómetro utilizado.

3.1.3.1 La fuente de radiación

La fuente utilizada por el espectrómetro es llamada *global* (glow bar). Consiste en un cilindro de carburo de silicio (SiC) de 6 a 8 mm de diámetro, el cual es conductor a temperatura ambiente. El global se calienta mediante una corriente eléctrica elevada. Su emisión corresponde a alrededor del 75 % de la de un cuerpo negro a 1400 K (Brügel, 1950). Esto significa, de acuerdo a la ley de desplazamiento de Wien ($\lambda T = 2.8978 \times 10^{-3} \text{ mK}$), que la densidad de energía monocromática $E(\lambda)$ es máxima en $\lambda = 2.1 \mu\text{m}$ ($\lambda^{-1} = 4800 \text{ cm}^{-1}$) que corresponde al infrarrojo cercano.

3.1.3.2 El detector

El detector, hecho de *sulfato de triglicina (TGS)*, convierte la radiación infrarroja en una señal eléctrica. Su funcionamiento es el siguiente:

El sulfato de triglicina es un cristal cuya estructura está compuesta de capas alternadas de iones negativos y positivos. En consecuencia, el material tiene una polarización intrínseca. Si se altera la temperatura del cristal (al recibir radiación infrarroja), el cambio en las posiciones atómicas lleva a una variación en la polarización (este efecto es conocido como *piezoelectricidad*). Como resultado de esto, la diferencia de potencial entre dos superficies opuestas del material también varía: Esta es la señal que, después de ser amplificada, se procesa para obtener el interferograma. En la figura 3.4 se presenta la gráfica de la razón señal a ruido del detector como función de la frecuencia en el movimiento del espejo del interferómetro.

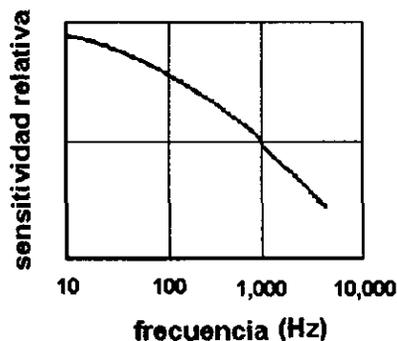


Figura 3.4. Sensibilidad (señal/ruido) del detector en función de la frecuencia del movimiento del espejo.

3.2 Metodologías de obtención de espectros

3.2.1 Identificación de una sustancia

El espectro infrarrojo de un compuesto es característico de dicha sustancia, y puede ser usado para identificarlo (o caracterizarlo). Por otro lado, las intensidades que son medidas en tales excitaciones, están relacionadas con la concentración del compuesto en la muestra utilizada. De esta manera se pueden determinar la presencia y concentración de un gran número de sustancias.

Ley de Beer-Lambert

Consideremos luz monocromática de intensidad P_0 que incide en una muestra de espesor b , tal como se ilustra en la figura 3.5.

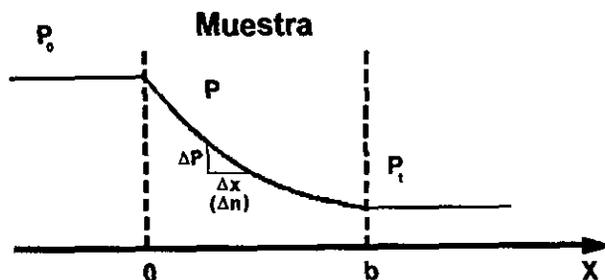


Figura 3.5. Ilustración de la ley de Beer-Lambert.

Después de atravesar la muestra, la intensidad de la luz saliente habrá disminuido a un valor P_t . Consideremos una pequeña sección de la muestra de grosor Δx . Supongamos que la intensidad de la luz que llega a esta sección es P y que después de pasar por tal sección la intensidad ha disminuido a un valor $P - \Delta P$. La razón $\frac{\Delta P}{P}$ correspondiente a la atenuación es proporcional al número de moléculas Δn que absorben esta radiación y que se encuentran dentro de la pequeña sección de longitud Δx .

$$\frac{\Delta P}{P} = -k\Delta n = -k_1 c \Delta x, \quad (3.6)$$

en donde k y k_1 son constantes y el último miembro de la ecuación es válido si existe una concentración uniforme c a través de toda la muestra. Consideremos que la muestra tiene un grosor total b y que el número total de moléculas que absorben radiación es N . Si expresamos la ecuación (3.6) en su forma diferencial y la integramos se obtiene que

$$\int_{P_0}^{P_t} \frac{dP}{P} = - \int_0^N k dn = - \int_0^b k_1 c dx, \quad (3.7)$$

así que

$$\ln \frac{P_0}{P_t} = kN = k_1 bc. \quad (3.8)$$

Si se define a la *absorbancia* A como

$$A = \log_{10} \frac{P_0}{P_t} = 0.434 \ln \frac{P_0}{P_t}, \quad (3.9)$$

y se sustituyen la ecuación (3.8) en la ecuación (3.9), se obtiene que

$$A = 0.434k_1bc . \quad (3.10)$$

Si definimos $k_2 = 0.434k_1b$, se tiene que

$$A = k_2c . \quad (3.11)$$

Esta última ecuación representa la ley de Beer-Lambert, la cual establece que la absorbancia es proporcional a la concentración de las partículas absorbentes en una muestra.

La razón $\frac{P_i}{P_0}$ se define como la *transmitancia* T, así se tiene, según la ecuación (3.9), que

$$A = \log_{10} T^{-1} = 0.434 \ln T^{-1} . \quad (3.12)$$

La figura 3.6 muestra una comparación entre las escalas de absorbancia y transmitancia.

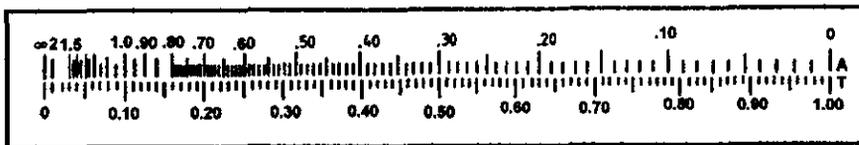


Figura 3.6. Escala lineal para la transmitancia y la correspondiente escala logarítmica para la absorbancia.

La preparación y el manejo de una muestra son parte importante para obtener un espectrograma útil. En este capítulo se mencionarán algunas técnicas para producir espectros de absorción infrarroja de muestras sólidas.

Existen dos tipos de técnicas principales: las de transmisión y las de reflectancia. Dentro de esta última categoría, se pondrá mayor atención a la técnica de *reflectancia difusa*, que es la que se ha empleado en el desarrollo experimental del presente trabajo.

3.2.2 Técnicas de transmisión

Los materiales sólidos generalmente presentan una absorción demasiado grande como para permitir la transmisión directa. Sólo en algunos casos se pueden lograr películas muy delgadas del material que permitan, sin mezclarlo con otros, obtener un espectro por transmisión. En los sólidos en forma de polvo, además del problema de absorción se presenta otro: gran parte de la radiación transmitida es dispersada. Como la dispersión es proporcional a la diferencia entre los índices de refracción, se obtiene alguna mejoría poniendo el sólido finamente pulverizado en un medio líquido cuyo índice de refracción coincida con el de la sustancia. El medio sirve al mismo tiempo como diluyente. Con frecuencia se usa para este fin aceite de hidrocarburo (nujol), o aceite de un polímero de fluorocarburo (fluorolube); ambos tienen sus propias bandas de absorción. Para preparar esta muestra *pulverizada en aceite*, se muelen unos miligramos del polvo en una

gota de aceite hasta que se obtiene una pasta muy fina, que entonces se extiende en una capa delgada entre dos capas de cloruro de sodio (NaCl)¹.

Otra técnica para preparar muestras sólidas diluidas es el método del comprimido de bromuro de potasio (KBr). La muestra se muele con bromuro de potasio pulverizado y luego se comprime en un troquel, a una presión de 700 kg/cm² aproximadamente (7×10^7 Pa), en una prensa. El delgado disco así formado es suficientemente transparente y sólo muestra dispersión apreciable en longitudes de onda más cortas que 10 μm . Como el bromuro de potasio es higroscópico, y casi es imposible eliminar el agua atmosférica, en las muestras preparadas por este método se observa siempre la banda de OH. Se pueden utilizar otros materiales aparte del bromuro de potasio; a veces el polietileno en polvo ofrece ventajas.

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

3.2.3 Técnicas por reflexión

Debido a las dificultades para medir espectros de transmisión de materiales altamente absorbentes, se han desarrollado las técnicas de reflexión.

3.2.3.1 Reflectancia especular

A pesar de su nombre se trata de una técnica de transmisión. La muestra se deposita en forma de una capa muy delgada sobre la superficie de un espejo plano. El haz infrarrojo se enfoca sobre el espejo y de esta forma pasa a través de la muestra. Al ser reflejado el haz, éste pasa a través de la muestra por segunda vez (figura 3.7). Al igual que en las técnicas descritas en la sección anterior, se presentan problemas de baja transmisión con muestras muy opacas, y de dispersión de la radiación. Por último, hay que señalar que ésta también es una técnica destructiva.

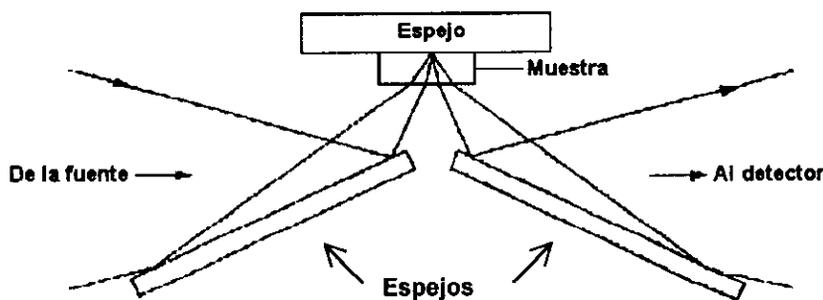


Figura 3.7. Camino óptico a través de un accesorio para reflectancia especular.

3.2.3.2 Reflectancia total atenuada

En este método, en el camino óptico se intercala un pequeño prisma, o un semicilindro de un material de alto índice de refracción, y el ángulo de incidencia de la luz se ajusta de modo que ocurra

¹ El cloruro de sodio (NaCl) y el bromuro de potasio (KBr) son materiales transparentes a bandas muy amplias de radiación infrarroja.

reflexión total en la cara posterior del prisma (figura 3.8). Ahora, al colocar la muestra en contacto óptico con la cara posterior del prisma, se destruye en parte la reflexión total en aquellas longitudes de onda en las cuales el índice de la muestra coincide con el del prisma. El grado en que la reflexión se atenúa queda determinado por el coeficiente de absorción del sólido. A medida que varía la longitud de onda, la reflexión se reduce al llegar a cada banda de absorción y así se obtiene un espectro similar a un espectro de absorción normal.

El problema que presenta este método es que la superficie de la muestra se tiene que hacer coincidir con la superficie del prisma. Si para ello se alisa o se pule la superficie de la muestra, entonces la técnica se vuelve destructiva.

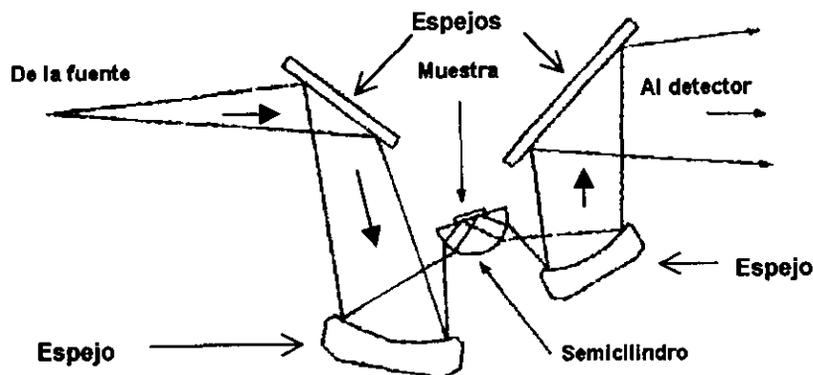


Figura 3.8. Camino óptico a través de un accesorio para reflectancia total atenuada.

3.2.3.3 Reflectancia difusa

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

Existen diferentes accesorios que se acoplan al espectrómetro, generalmente en el lugar del portamuestras, y que permiten obtener espectros por reflexión difusa. El diagrama óptico del aditamento utilizado se muestra en la figura 3.9. Consta de dos espejos elipsoidales; uno de los elipsoides enfoca el haz utilizado sobre la muestra, mientras que el segundo recoge la radiación que es reflejada de manera difusa.

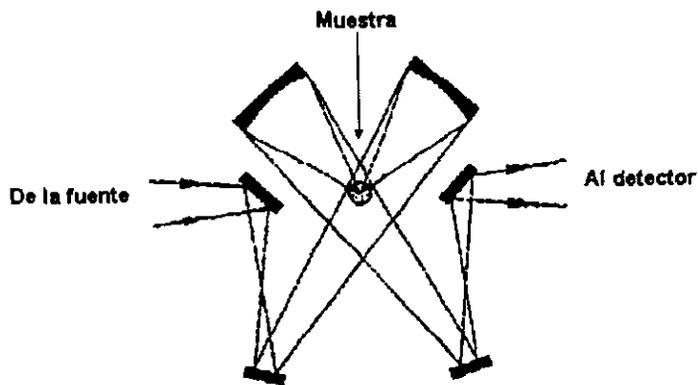


Figura 3.9. Esquema óptico del accesorio para reflectancia difusa utilizado.

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

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

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Presentación de los espectrogramas

En esta sección se presentan y se discuten de forma general los espectrogramas correspondientes a los 22 pigmentos caracterizados y que se encuentran entre los más utilizados por los artistas gráficos. En la tabla 4.1 se da la lista de ellos en el orden en que se examinarán. Cabe mencionar que en la siguiente sección de este capítulo se hará un análisis más profundo del pigmento aureolina que se encuentra marcado con el número 11 en la lista antes señalada.

Lista de pigmentos

	Blanco
1.	Blanco de titanio
2.	Blanco de zinc
	Rojo
3.	Rojo de cadmio claro
4.	Rojo indio (marca Winsor & Newton)
5.	Rojo indio (marca Serra)
	Naranja
6.	Naranja de cadmio (marca Winsor & Newton)
7.	Naranja de cadmio (marca Demco)
	Amarillo
8.	Amarillo de cadmio pálido
9.	Amarillo de cadmio fuerte
10.	Amarillo de cromo claro
11.	Aureolina
12.	Amarillo ocre
	Verde
13.	Verde (marca Winsor & Newton)
14.	Verde (marca Demco)
15.	Verde Winsor
	Azul
16.	Azul Winsor
17.	Azul Prusia
18.	Azul ultramarino francés
19.	Azul cobalto
20.	Azul oscuro
	Violeta
21.	Violeta cobalto
	Negro
22.	Negro marfil

Tabla 4.1. Lista de los pigmentos analizados.

Blancos

El blanco de titanio o blanco de rutilo es un dióxido de titanio (TiO_2). Es muy opaco y además tiene la ventaja de no ser venenoso. Del blanco de titanio existen dos diferentes formas de cristalización. Los pigmentos de blanco de titanio más modernos contienen el dióxido de titanio en forma de rutilo, mientras que los anteriores contenían la forma de anastasa. La forma de anastasa, que no es estable, es la causa del amarilleo del pigmento con el paso del tiempo. En este caso, el pigmento que se ha analizado es el de rutilo

El blanco de zinc (también conocido como blanco de China) es óxido de zinc (ZnO) casi químicamente puro. No se vuelve amarillo con el tiempo. El hidrógeno sulfurado actúa sobre él, pero formando el sulfuro de zinc, igualmente blanco. Al aire libre se vuelve granuloso, por lo cual hay que conservarlo en frascos cerrados

En la figura 4.1. se aprecian los espectrogramas correspondientes a los pigmentos *blanco de titanio* y *blanco de zinc*. Alrededor de los 940 números de onda se observa, en el espectro del blanco de titanio, una fuerte absorción causada por una vibración de tijera¹, característica de este compuesto. La absorción localizada entre los 3000 y 3700 números de onda es debida a la presencia de humedad en la muestra utilizada. Por otro lado, en el espectro del blanco de zinc se presentan absorciones importantes alrededor de los 650 números de onda. Como en la mayoría de los óxidos metálicos simples, no se aprecia absorción importante en la región entre 1000 y 4000 números de onda.

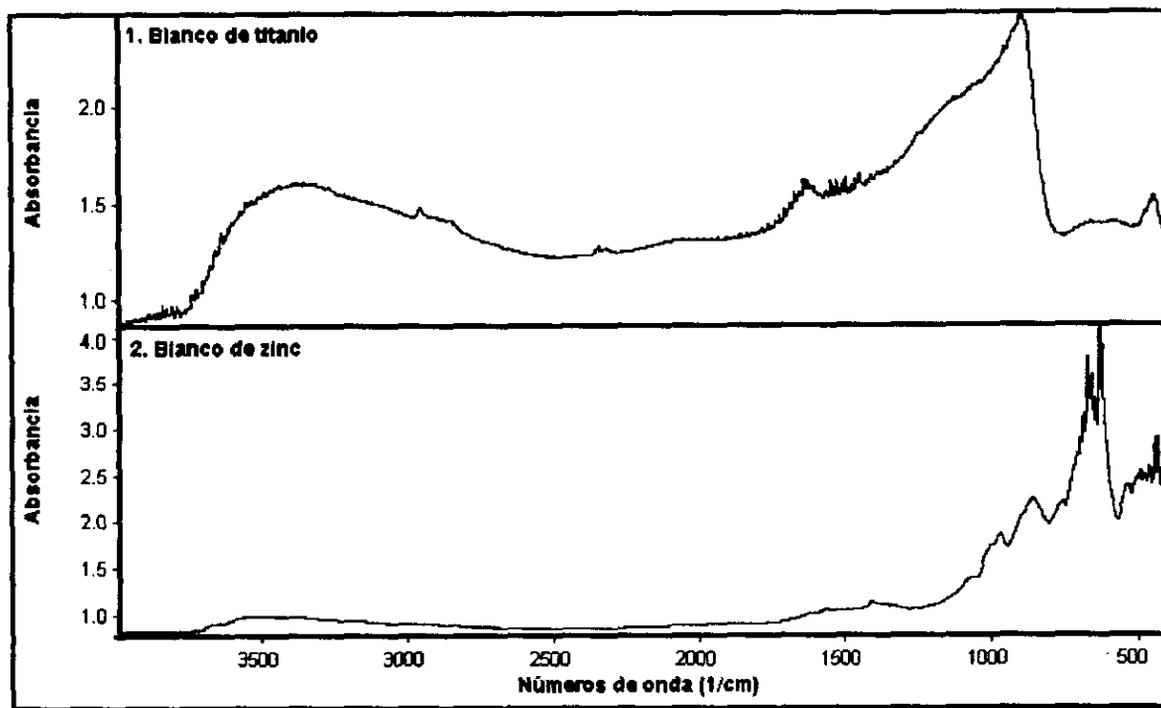


Figura 4.1. Espectrogramas del blanco de titanio y del blanco de zinc.

En una primera aproximación, es imposible encontrar semejanzas entre ambos espectros, salvo que no hay absorciones importantes entre los 700 y 4000 números de onda. Aunque ambos compuestos son óxidos, su estructura es muy distinta: El blanco de titanio es un dióxido, mientras que el blanco de zinc es un monóxido.

Rojos

El rojo de cadmio es una mezcla de dos compuestos distintos: El seleniuro de cadmio y el sulfuro de cadmio. Por esta razón el espectrograma obtenido es, en realidad, la superposición de dos. De esta forma, en la figura 4.2, es posible apreciar un gran número de absorciones entre los 400 y 1600 números de onda. En la

¹ Todos los tipos de vibraciones moleculares mencionadas en este capítulo y sus correspondientes asignaciones a una determinada frecuencia se consultaron del libro *Practical Infra-Red Spectroscopy*, salvo en los casos en que se mencione lo contrario.

última sección de este capítulo se ejemplificará un método para analizar espectrogramas correspondientes a dos o más sustancias que se encuentran mezcladas.

El rojo indio o rojo de óxido de hierro es un color producido artificialmente de minerales de hierro o de residuos de industrias químicas como el barro de alumbre. Por esta razón es difícil conseguir el pigmento (óxido de hierro) en estado puro. Además, el tono del pigmento depende del grado de calcinación del mismo. Por estas razones el espectro entre uno y otro pigmento variará de acuerdo a su procedencia y a su tonalidad.

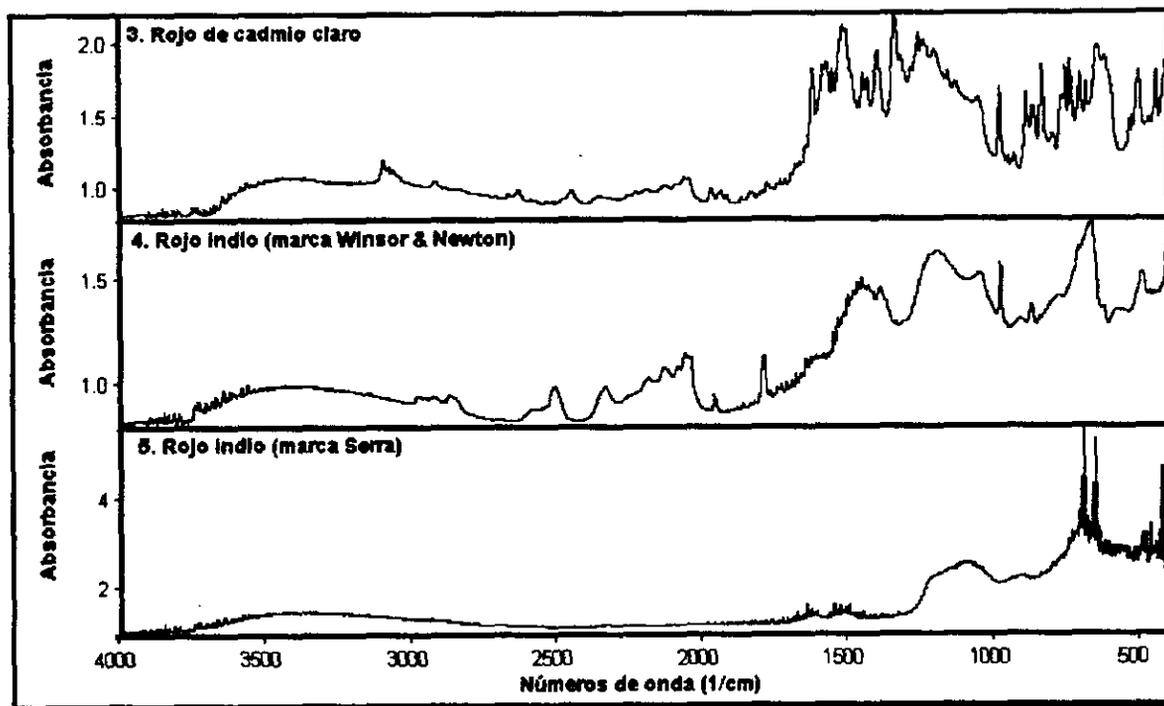


Figura 4.2.

En la figura 4.2 se observan los espectrogramas correspondientes a dos pigmentos de rojo indio de idéntica tonalidad, pero de distinta marca. Al parecer el único rasgo común es la banda de absorción correspondiente a la presencia de humedad en ambas muestras (localizada entre 3000 y 3700 números de onda). No se observa coincidencia entre los picos de ambos espectrogramas, esto es debido a la gran cantidad de impurezas (de distintos tipos) que hay en ambas muestras.

Naranjas

El naranja de cadmio está hecho, al igual que el rojo de cadmio, de una mezcla de sulfuro de cadmio y seleniuro de cadmio. Solamente que este último compuesto se encuentra presente en menor proporción². En la figura 4.3 se pueden apreciar los espectrogramas, prácticamente idénticos, de dos pigmentos de naranja de cadmio de marcas distintas³. La gran semejanza entre los espectros es consecuencia de la altísima pureza de ambos pigmentos.

² El amarillo de cadmio, que será tratado en el siguiente apartado, contiene solamente sulfuro de cadmio. Así que se puede concluir que la coloración anaranjada (en el caso del naranja de cadmio) o rojiza (en el caso del rojo de cadmio) está dada por la proporción en la que se añade el seleniuro de cadmio.

³ Compárese la figura 4.3 con la figura 4.4; ésta última, correspondiente a dos pigmentos distintos de amarillo de cadmio. Existe gran similitud entre los cuatro espectrogramas de estas dos figuras.

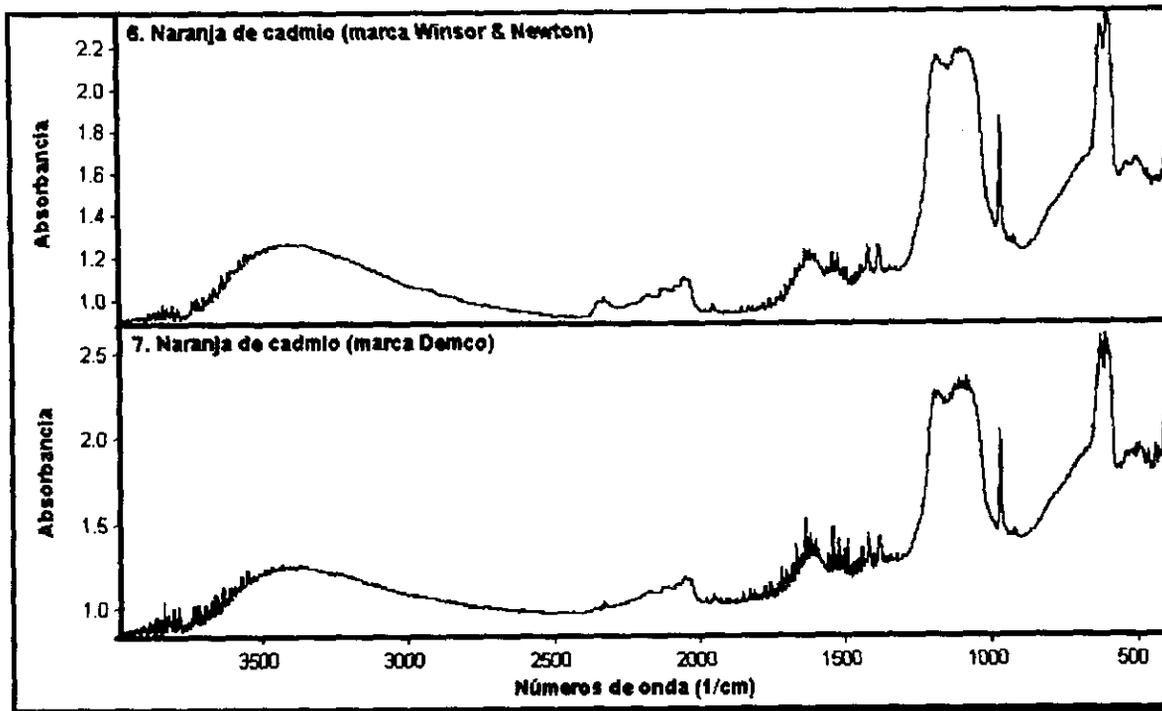


Figura 4.3.

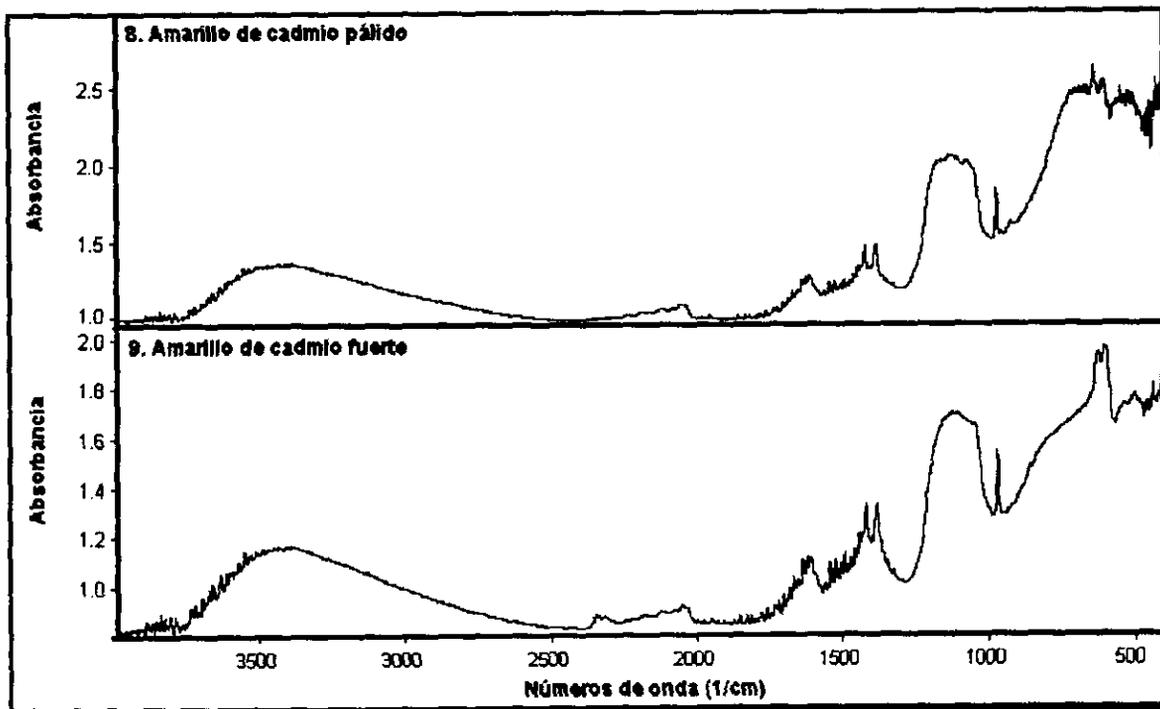


Figura 4.4.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Amarillos

En la figura 4.4 se presentan los espectrogramas del pigmento amarillo de cadmio pálido y del pigmento amarillo de cadmio fuerte. Ambos están hechos a base de sulfuro de cadmio. Desconozco cuáles sean las sustancias con las que se mezcla el compuesto antes mencionado, con el fin lograr las dos distintas tonalidades (pálido y fuerte); sin embargo la concentración de las mezclas no es significativa, ya que ambos espectrogramas son muy semejantes entre sí. De la misma manera, se puede concluir que en el caso de los pigmentos naranja de cadmio, la concentración de seleniuro de cadmio es muy baja y lo que predomina es el sulfuro de cadmio; no así en el caso del rojo de cadmio (espectrograma 3 de la figura 4.2).

El amarillo de cromo está hecho de cromato de plomo, es venenoso y se encuentra en el comercio con matices distintos, desde muy claro limón, pasando por los claros, medio y oscuro, hasta el naranja, según sea el método de preparación. No es un pigmento resistente a la luz, pronto se vuelve de un color pardo verdoso. En el espectrograma número 10 de la figura 4.5 se aprecia que la absorción más intensa se encuentra alrededor de los 900 números de onda. Dicha absorción corresponde a una vibración del ion cromato (CrO_4^{2-}).

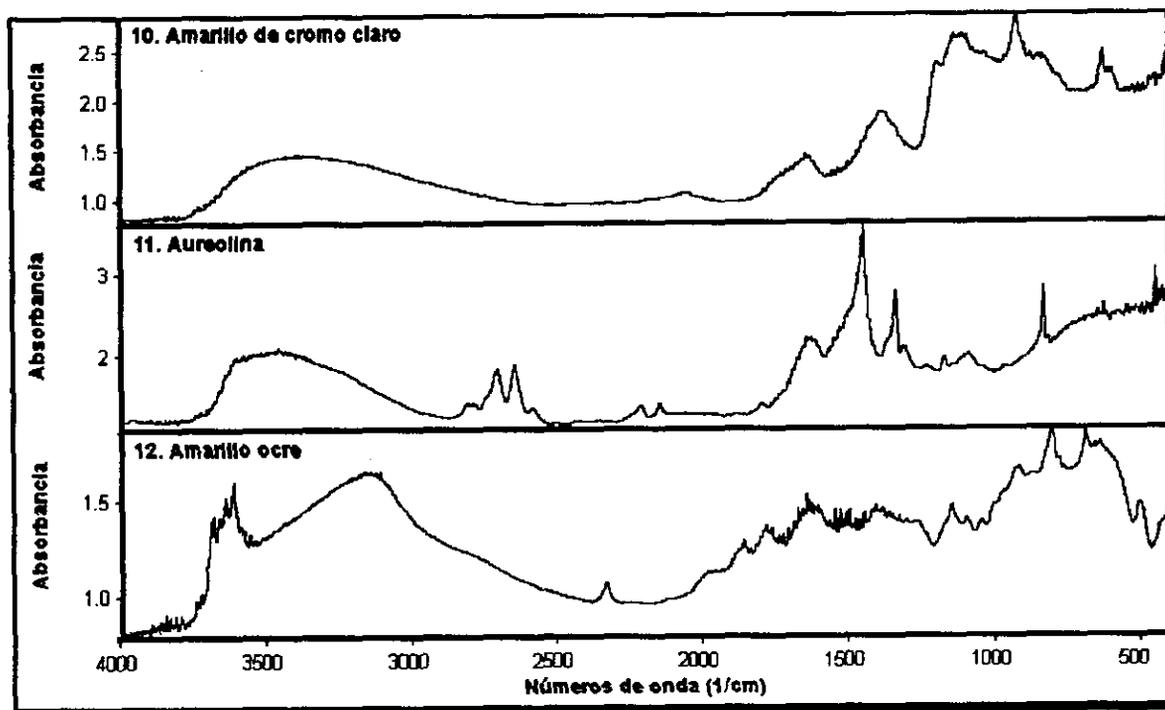


Figura 4.5.

El pigmento marcado con el número 11 en la lista de la tabla 4.1, y cuyo espectrograma se muestra en la figura 4.5 no será discutido en esta sección, ya que será objeto de un análisis más amplio dentro del apartado 4.2 de este mismo capítulo.

El amarillo ocre es un color térreo, cuyo tinte es debido al hidróxido férrico. Contiene un gran número de impurezas (entre ellas sustancias orgánicas) que son las responsables de su tono brillante. La absorción observada alrededor de los 3600 números de onda en el espectrograma 12 de la figura 4.5 corresponde a una vibración de estiramiento de un enlace O-H que pertenece a un complejo del tipo Fe-OH. La absorción alrededor de los 800 números de onda se debe a una vibración de deformación de los enlaces Fe-O-H y la absorción alrededor de los 650 números de onda se debe a una vibración de estiramiento del enlace Fe-O.

Verdes

En la figura 4.6 aparecen los espectrogramas (13 y 14) de dos pigmentos verdes de distinta marca, pero idénticos en su composición. Se trata de óxido de cromo. La fuerte absorción localizada alrededor de los 800 números de onda corresponde a una vibración de estiramiento en el compuesto. En la misma figura aparece el espectrograma correspondiente al pigmento verde Winsor (patentado por la marca Winsor & Newton). Desconozco las sustancias utilizadas en la elaboración del pigmento, el propio fabricante no hace referencia alguna a la composición. Sin embargo es muy posible que se trate básicamente de óxido de cromo mezclado con algunas otras sustancias. La absorción más fuerte del óxido de cromo puro (espectrogramas 13 y 14), se vuelve a repetir en el espectro del verde de Winsor. De la misma manera hay algunas absorciones débiles alrededor de los 1600 y 3750 números de onda que parecen repetirse en el espectro del pigmento verde de Winsor.

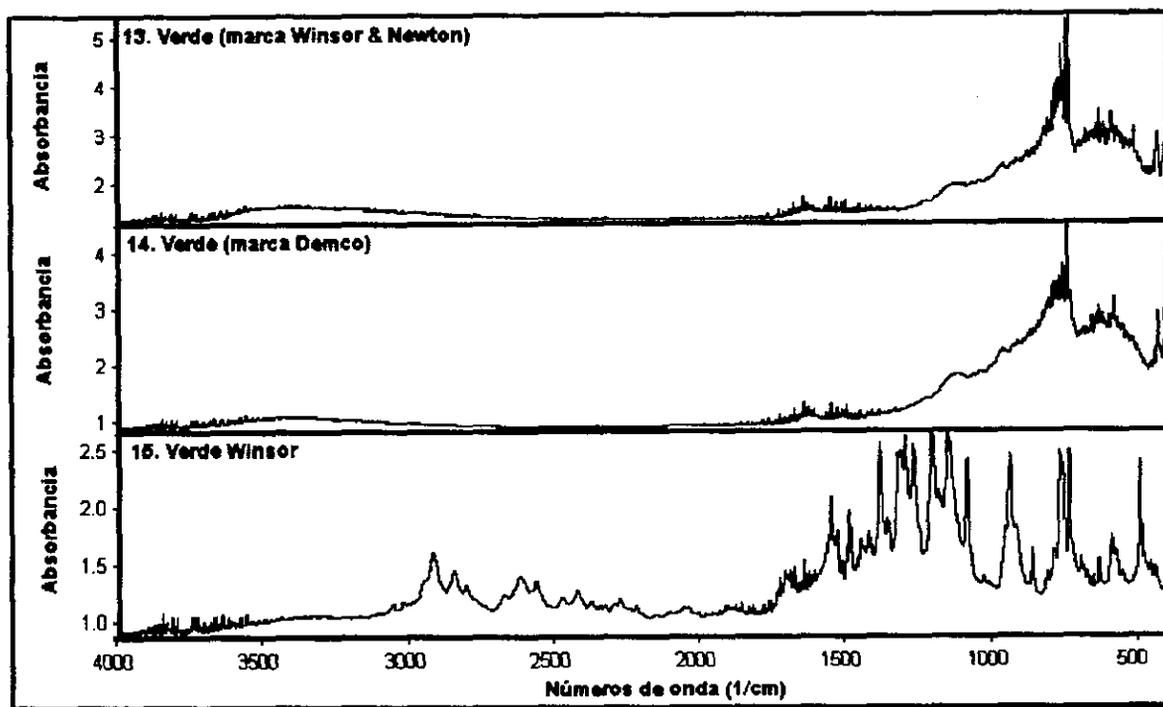


Figura 4.6.

Azules

En la figura 4.7 se aprecia en primer lugar el espectrograma correspondiente al pigmento azul Winsor (patentado por la marca Winsor & Newton). Al igual que en el caso del pigmento verde Winsor, desconozco las sustancias que lo componen. Sin embargo se puede presumir que se trata básicamente de un pigmento azul más convencional al cual se le añadieron las mismas sustancias que al pigmento verde de Winsor; esto con el fin de cambiar un poco la tonalidad y el brillo del pigmento puro convencional. Obsérvese las semejanzas entre el espectrograma número 15 de la figura 4.6 y el número 16 de la figura 4.7.

También en la figura 4.7 y marcado con el número 17 aparece el espectrograma del pigmento azul Prusia, también conocido como azul de París, azul de Berlín o azul de hierro. Se trata de ferrocianuro férrico ($\text{Fe}_2(\text{CN})_6$). Los complejos del cianuro pueden ser identificados fácilmente ya que exhiben una fuerte banda de absorción entre los 2000 y 2200 números de onda. De hecho la absorción más fuerte de este pigmento se da dentro de esta banda.

El azul ultramarino francés natural se obtiene del lapislázuli, una piedra semipreciosa. Como esta piedra es muy dura, el color resulta muy difícil de separar de los otros componentes y los antiguos tratados de

pintura describen largamente las fatigosas operaciones de trituración y lavado. El pigmento artificial, que es el que he estudiado, se obtiene calentando la arcilla de porcelana con azufre, sosa, carbón y sulfato de sosa, por distintos procedimientos. El color puro es un silicato de aluminio y sodio que contiene azufre. Según se encuentra reportado, los silicatos presentan dos fuertes bandas de absorción entre los 500 a 660 números de onda y entre los 900 a 1250 números de onda. En el espectrograma 18 de la figura 4.8 se puede apreciar estas dos absorciones.

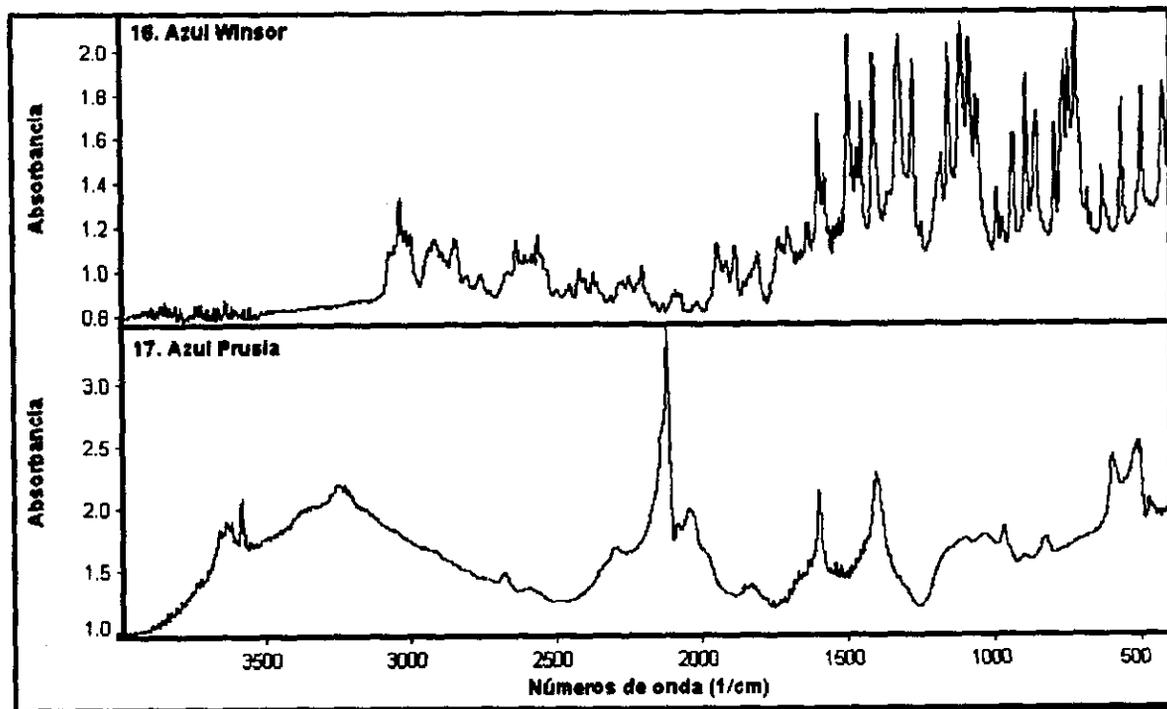


Figura 4.7.

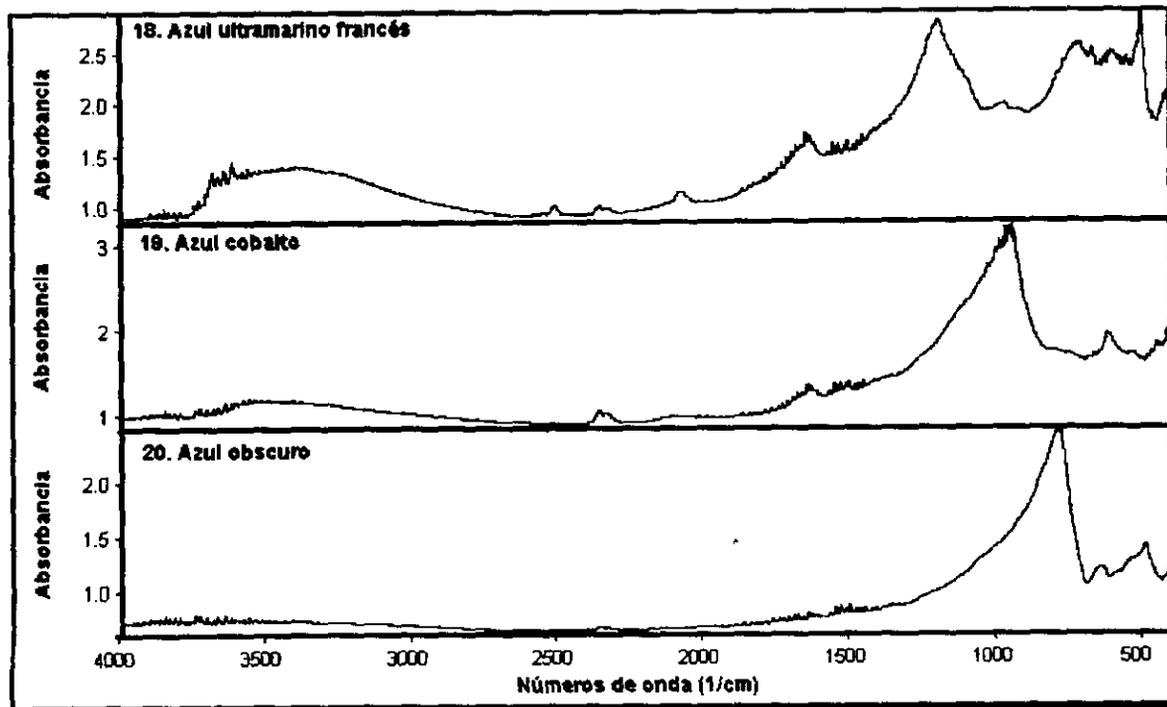


Figura 4.8.

El azul cobalto es un compuesto de óxido cobaltoso y alúmina. Es un color metálico, no venenoso. En el espectrograma 19 de la figura 4.8 se puede apreciar una banda de absorción alrededor de los 950 números de onda que corresponde a una vibración del óxido cobaltoso.

El pigmento denominado azul oscuro, también es conocido como cerúleo. Es una combinación de cobalto y estaño, que contiene yeso. La absorción intensa, que se observa en el espectrograma 20 de la figura 4.8, puede ser debida a la presencia de óxido de cobalto. Sólo que esta banda podría estar corrida, con respecto a la que aparece en el espectrograma anterior (correspondiente al azul cobalto), por la presencia de otros elementos que estén en el compuesto, como por ejemplo el estaño.

Violeta

El pigmento violeta de cobalto es fosfato de cobalto. La absorción más intensa que se puede apreciar en el espectrograma 21 de la figura 4.9, se encuentra alrededor de los 1050 números de onda. Corresponde a una vibración de estiramiento asimétrica del ion fosfato (PO_3^{2-}).

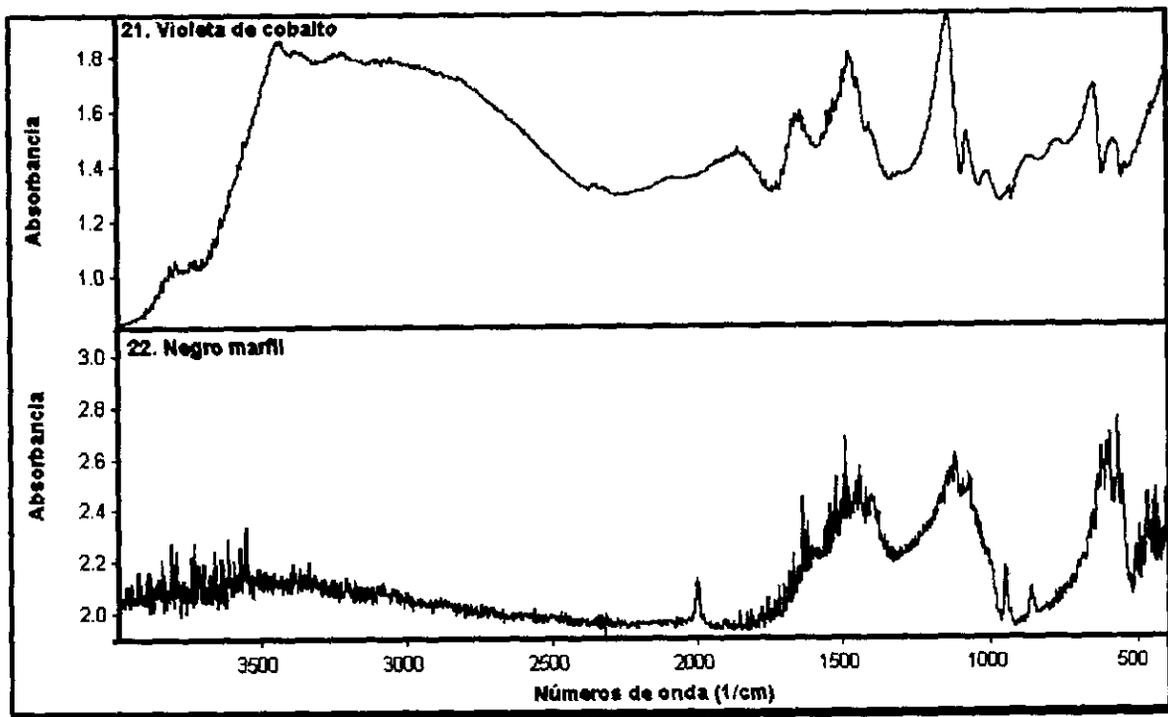


Figura 4.9.

Negro

El negro marfil se obtiene por la calcinación de huesos, cuerno de ciervo, etc., en vasijas cerradas, y es el negro más puro e intenso. Debido a las sustancias de las cuales se obtiene y del procedimiento para su elaboración no se trata de un compuesto puro. Sin embargo es factible suponer que debe haber una presencia importante de compuestos que contengan carbono y oxígeno. Por ejemplo, el ion carbonato (CO_3^{2-}) presenta cuatro bandas de absorción localizadas alrededor de los 1450, 1100, 850 y 700 números de onda. Obsérvese que las bandas antes citadas parecen concordar con las presentadas en el espectrograma número 22 de la figura 4.9.

Como se ha podido observar a lo largo de esta sección, en muchos casos, debido al procedimiento para obtener un determinado pigmento, éste contiene una gran cantidad de impurezas y de sustancias

desconocidas. En otros casos, dado el proceso para su elaboración, los pigmentos son casi puros y no se presentan diferencias observables entre dos productos equivalentes de distintos fabricantes. En muchas ocasiones, circulan en el comercio pigmentos de baja calidad, que al poco tiempo de ser aplicados se amarillean o ennegrecen, sin embargo a la vista lucen igual que los de alta calidad. En el caso de los pigmentos que casi no tienen impurezas, la espectroscopia infrarroja puede ser un buen método para identificarlos.

4.2. Análisis por grupos funcionales de un pigmento puro

Las frecuencias de vibración de cada enlace en una molécula son afectadas por la estructura de toda la molécula. Sin embargo, existen ciertos enlaces, que tienen características que los distinguen, cuyas vibraciones son afectadas muy poco por el resto de la molécula. Por lo tanto las frecuencias de oscilación de estos enlaces específicos aparecen dentro de un rango característico. Estas bandas de absorción aparecen reportadas en diversas tablas de espectroscopía infrarroja.

A continuación se presenta el análisis del pigmento *aureolina*, también conocido como *amarillo de cobalto* o *amarillo de la India*. Se trata de un compuesto que contiene un anión complejo hexanitrito de cobalto $(\text{NO}_2)_6^{-3}\text{Co}$ que contiene cobalto trivalente. La fórmula completa de dicho compuesto es $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ (cobaltnitrito potásico).⁴ Tiene una estructura base plana⁵ formada por el anión hexanitrito de cobalto, la cual se representa en la figura 4.10; este anión pertenece al grupo de simetría T_h . El círculo oscuro del centro representa el cobalto, los seis círculos cruzados representan átomos de nitrógeno, y los 12 círculos claros del exterior representan átomos de oxígeno.

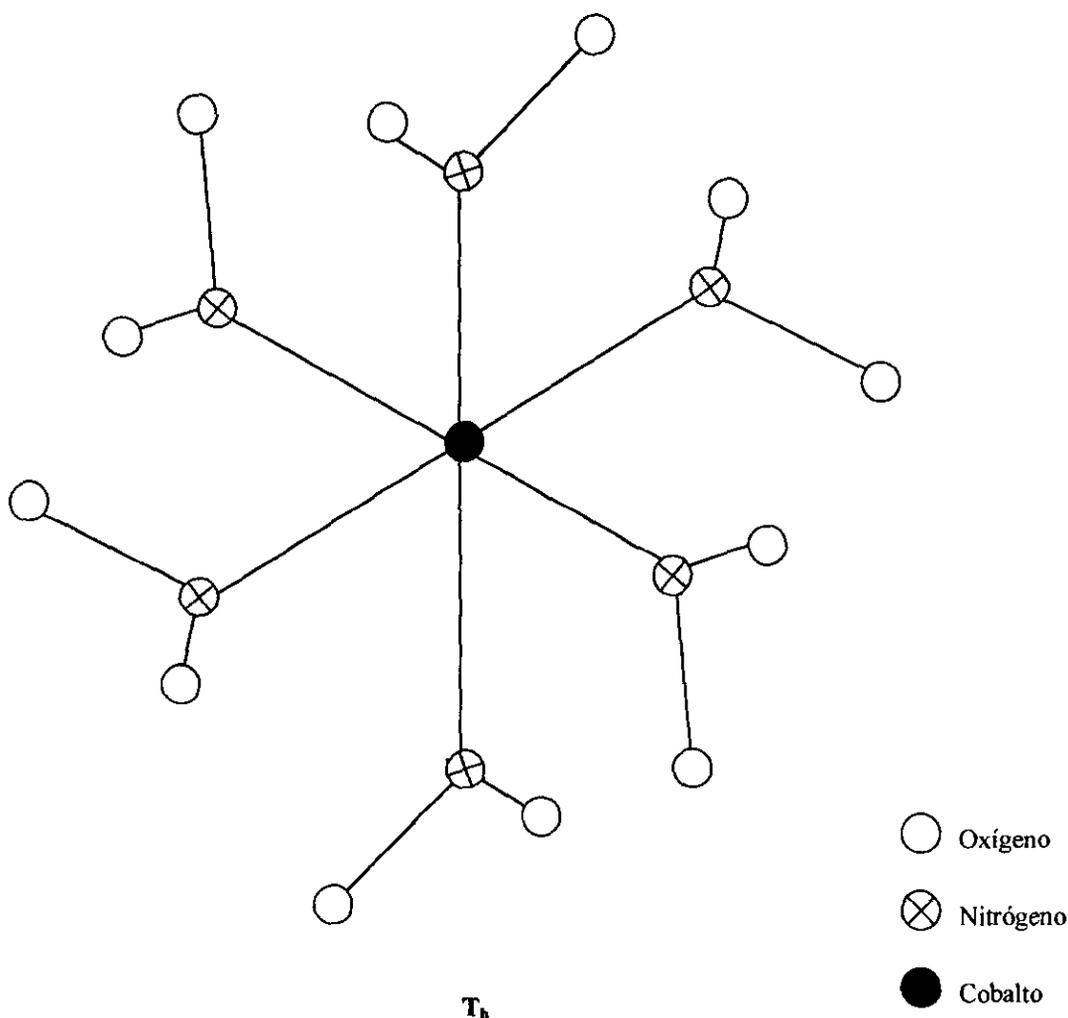


Figura 4.10. Estructura del ion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

⁴ J. R. Partington, *Tratado de Química Inorgánica* (1952).

⁵ Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (1978).

Dado que el enlace de los átomos de potasio con el anión es de carácter iónico, la estructura final del complejo será planar con los iones de potasio colocados simétricamente (formando un triángulo equilátero) en la molécula

En el espectrograma del pigmento aureolina (figura 4.11) se han marcado los picos más destacados, indicándolos con el número de onda correspondiente a cada vibración que representan. Los picos marcados que se encuentran entre 4000 y 2500 cm^{-1} representan vibraciones de OH, esto se debe a la presencia de humedad, ya que el cobaltnitrito potásico es un compuesto higroscópico. Los demás picos se listan en la tabla 4.2, en donde se da una descripción del tipo de vibración al que corresponden.

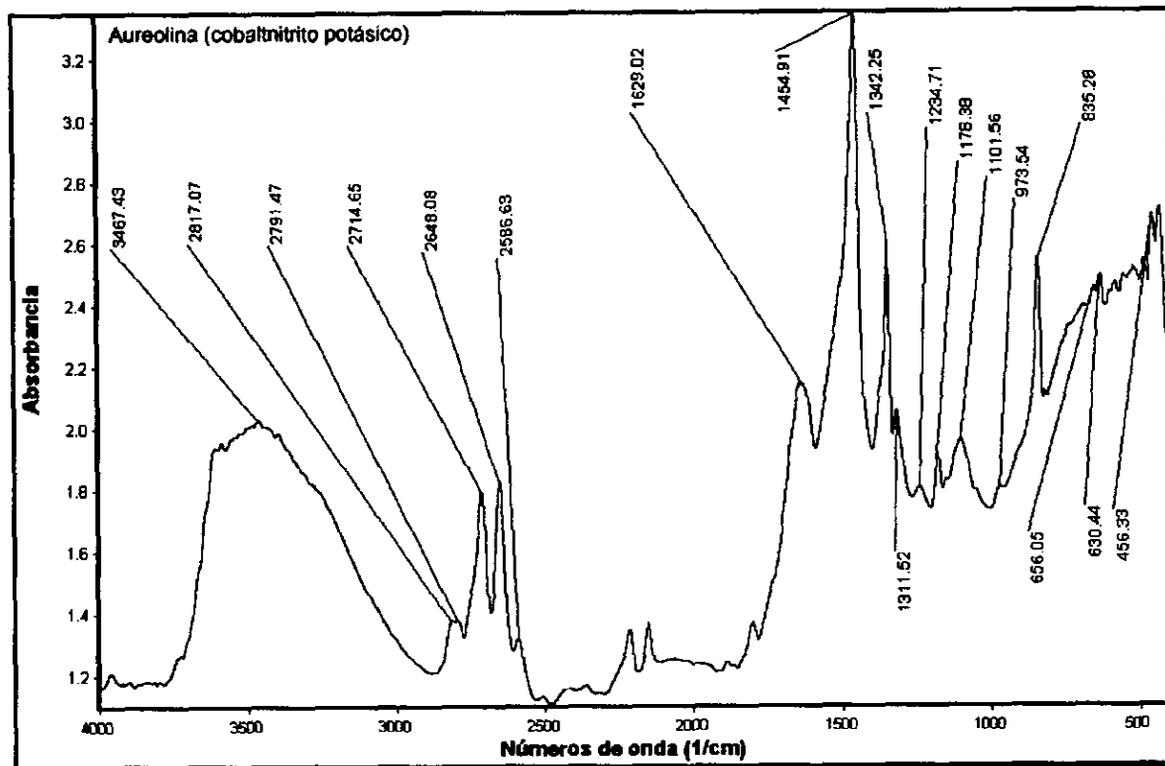


Figura 4.11. Espectrograma del pigmento aureolina compuesto de cobaltnitrito potásico.

	Número de onda en cm^{-1} ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$)	enlace	Tipo de vibración ⁶
1	1629	NO ₂	Asimétrica de estiramiento
2	1454	NO ₂	Asimétrica de estiramiento ⁷
3	1342	NO ₂	Simétrica de estiramiento
4	1311	NO ₂ -	Vibración asociada al anión $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$
5	1234	NO ₂ -	Vibración asociada al anión $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$
6	1178	NO ₂ -	Vibración asociada al anión $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$
7	1101	NO ₂	
8	973	NO ₂	Vibración de deformación fuera del plano
9	835	NO ₂ -	Vibración de tijera
10	656	Co-N	Vibración de estiramiento
11	630	NO ₂	
12	456	N-Co-N	Vibración de tijera

Tabla 4.2. Frecuencias de absorción del pigmento aureolina.

Los cuadros de la tabla 4.2 que aparecen en blanco corresponden a bandas de absorción en las que sólo se encontró reportada la frecuencia, pero no el tipo de vibración. Sin embargo, a partir del conocimiento de las constantes de fuerza asociadas es fácil determinar a qué tipo de vibración corresponde cada uno de los valores reportados.

4.3. Identificación por medio de restas de espectrogramas

En muchas ocasiones es conveniente contar con un método para la identificación de pigmentos. En el caso de los pigmentos puros sólo se necesitará obtener el espectro de la muestra y comparar pico a pico con los espectros de una biblioteca de pigmentos. De hecho, los veintidós espectrogramas mostrados al principio de este capítulo constituyen una pequeña biblioteca. Sin embargo las cosas se complican cuando se trata de pigmentos no puros.

Cualquier pieza de arte pictórico es susceptible de ser analizada (sin ser dañada) por medio de espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa. Sin embargo el pigmento que se encontrará en la superficie de dicha pieza estará mezclado con otros materiales. El espectro obtenido corresponderá a una combinación de por lo menos tres sustancias: 1) El sustrato (cerámica, papel, tela) 2) el aglutinante (óleo, acrílico, cera) que es el medio que da la consistencia característica a cada técnica pictórica y que sirve como vehículo al pigmento, y 3) el pigmento que es la sustancia que da la coloración. Éstas son las componentes mínimas que se encontrarán presentes en el espectrograma de una pieza pictórica, pero podría haber otras, como por ejemplo el espectro asociado a un barniz que pudiera estar cubriendo a la pieza, así como sustancias contaminantes.

El espectrograma asociado a la mezcla de todas estas componentes corresponde, en principio, a una combinación lineal de cada uno de los espectrogramas asociados a las componentes puras por separado. Si se conoce el espectro del sustrato y del aglutinante, entonces es posible restar éstos al espectro total de una pieza pictórica dada. El resultado de la sustracción será el espectro del pigmento más algunas impurezas (que en la mayoría de los casos se pueden despreñar). De esta forma es posible identificar un pigmento no puro. A continuación se da un ejemplo de esto.

⁶ Todos los tipos de vibraciones reportados en esta tabla fueron extraídos del libro de Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*.

⁷ Esta vibración aparece cuando el NO₂ es parte de un complejo como el cobaltnitrito potásico (Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1978).

Se desea identificar el pigmento que se utilizó para pintar una cajita de cartón de color rojo que sirve de empaque a un medicamento comercial. Para ello se siguen los siguiente pasos:

1. Se toma el espectro de una zona del cartón pintado.
2. Se toma un cartón sin pintar similar al utilizado para fabricar la caja y se cubre éste con una mano de acrílico (se presume que este es el aglutinante utilizado para pintar la caja). Entonces se toma el espectro.
3. Se restan los espectros antes mencionados y se obtiene el espectro que correspondería al pigmento más algunas otras sustancias no conocidas.
4. Se compara el espectrograma que resulta de la sustracción con los espectrogramas de la biblioteca de veintidós pigmentos, y se selecciona el más parecido. Si las diferencias entre ambos no son significativas, se puede concluir que se ha identificado el pigmento.

A continuación se muestran los distintos espectrogramas, los cuales fueron utilizados para la identificación antes señalada:

En la figura 4.12:

- A. Espectrograma de un cartón sin pintar
- B. Espectrograma del mismo cartón sin pintar cubierto con una mano de acrílico.

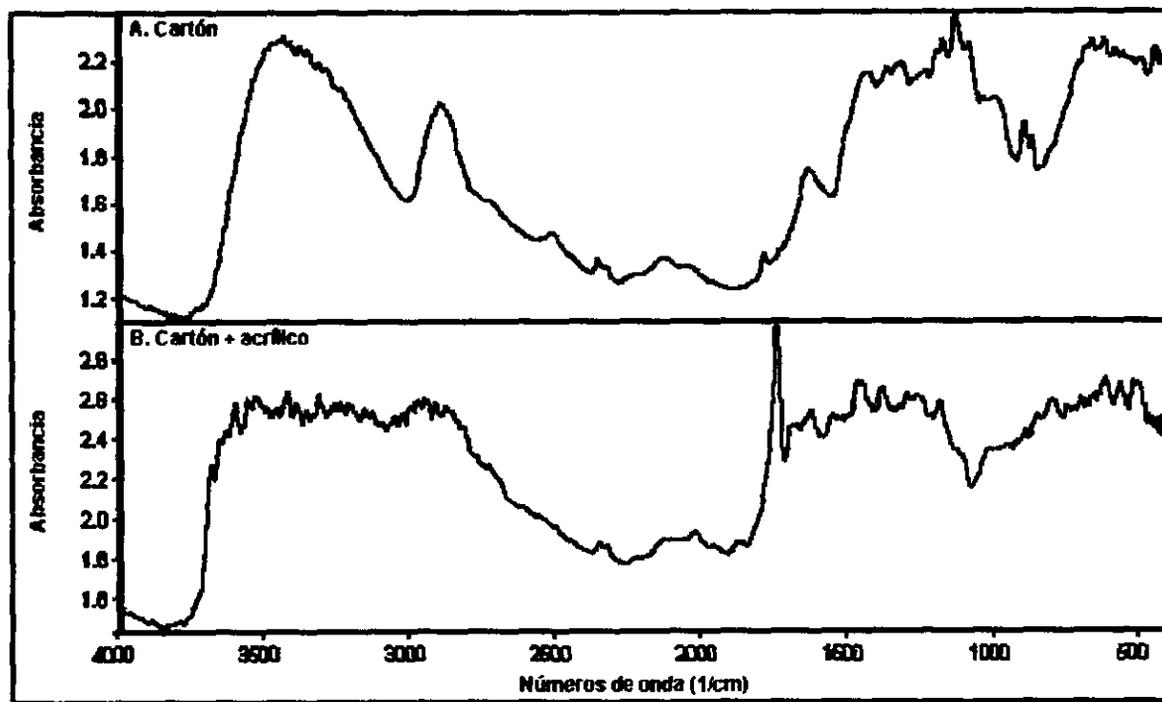


Figura 4.12.

En la figura 4.13:

- C. Espectrograma de la superficie de la cajita pintada de rojo (cartón + acrílico + pigmento + otras sustancias)
- D. Espectrograma B (cartón más acrílico).
- E. Resultado de la resta del espectrograma C con el D (Espectrograma C - Espectrograma D = pigmento + otras sustancias).

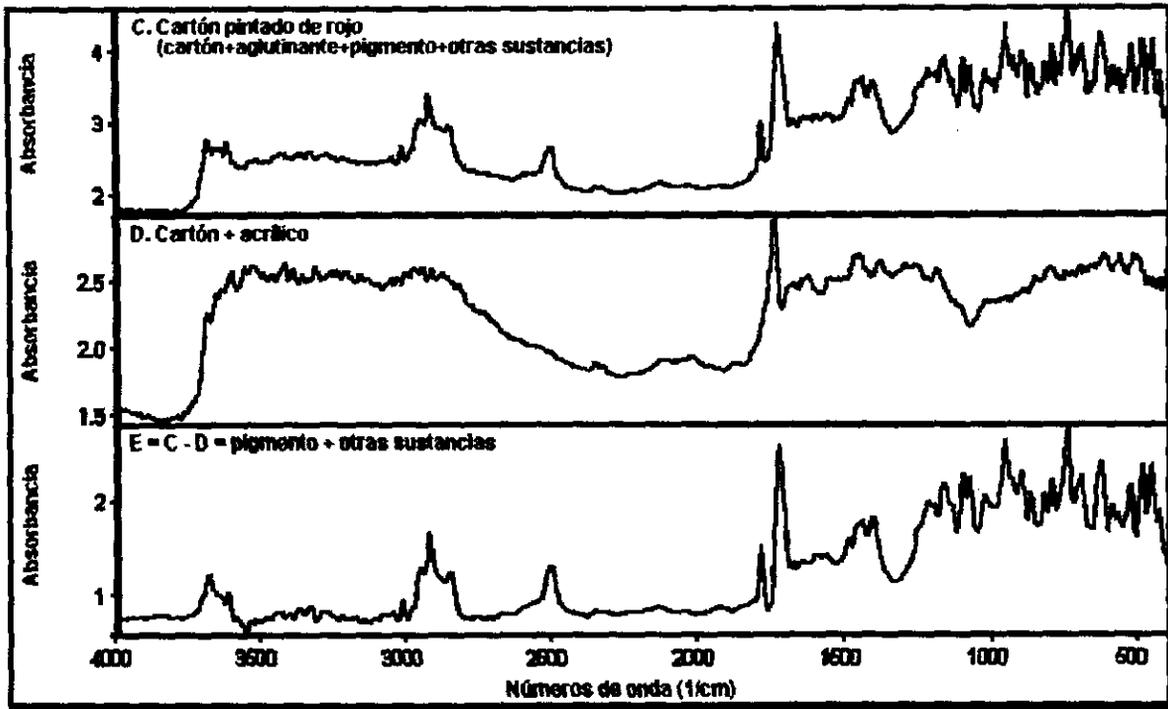


Figura 4.13.

En la figura 4.14:

F. Espectrograma E (pigmento + otras sustancias)

G. Espectrograma del pigmento puro Rojo Indio (marca Winsor & Newton).

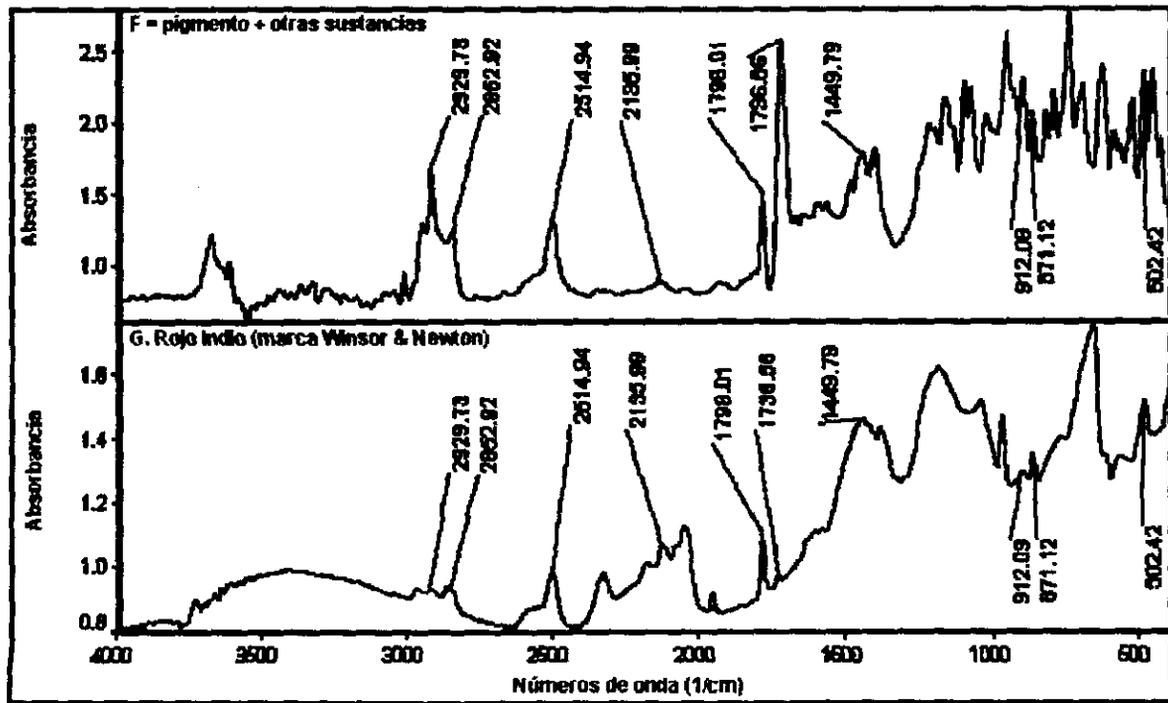


Figura 4.14.

En los espectrogramas F y G de la figura 4.14 se encuentran marcados varios picos que son comunes a los dos espectros y que son distintivos del pigmento Rojo Indio (óxido de fierro natural). Existen algunos otros picos prominentes en el espectrograma G que no aparecen en el espectrograma F. Al parecer la presencia de otras sustancias desconocidas en la muestra F hace que el espectro resultante no conserve los picos característicos del pigmento puro. En caso de que la proporción de las sustancias no conocidas fuera menor, entonces los otros picos característicos del pigmento puro serían claramente visibles en el espectrograma F. Por otro lado si se conociera el espectro de las sustancias distintas del pigmento y éste se restara al espectrograma F, entonces, en principio, se obtendría un nuevo espectrograma casi idéntico al del pigmento puro. Sin embargo, el número y la prominencia de los picos que sí se han identificado en el presente caso, hacen factible la conclusión de que el pigmento Rojo Indio, efectivamente, ha sido identificado como el responsable de la coloración de la caja de cartón que se utilizó como muestra.

Conclusiones

Hasta donde se sabe, en este trabajo se utiliza, por primera vez, la técnica de reflectancia difusa para obtener los espectros infrarrojos de los 22 pigmentos más utilizados en las artes pictóricas. Como en esta técnica el material estudiado no requiere de preparación alguna, su utilización en el estudio y caracterización de otros pigmentos y materiales asociados con todas las artes gráficas es inmediata. Más aun, no sólo se han caracterizado estos pigmentos, sino que se ha iniciado una biblioteca electrónica con ellos y con algunos aglutinantes y substratos comunes. Una vez que esta biblioteca se amplíe, se contará con una poderosa herramienta que podrá utilizarse en problemas de autenticación.

En este sentido, la caracterización se hizo con los pigmentos puros, ya que se parte de la suposición de que al mezclarlos con el aglutinante no sufren alteraciones. Aunque este parece ser el caso para la mayoría de los pigmentos y aglutinantes comunes, sin duda se requiere de un estudio más extenso para poder garantizarlo.

Como el objetivo de este trabajo era la identificación no destructiva de pigmentos en diferentes objetos, éstos se estudiaron en forma semejante a como se encontrarían en un caso real de autenticación. Aunque se pudo revelar, efectivamente, la presencia de pigmentos en el objeto seleccionado, también es cierto que existen factores que complican el procedimiento utilizado. Las dificultades para revelar la presencia de un pigmento en un objeto están asociadas al hecho de que la señal producida por los distintos materiales que constituyen al objeto pueden ser, en determinadas ocasiones, varios órdenes de magnitud mayores que la señal de los pigmentos, ocultando a éstos últimos en el espectrograma completo. Esto es particularmente cierto cuando el espesor de la capa de pintura es pequeño ($<2\text{mm}$). Sin embargo, creemos que es posible desarrollar una metodología confiable, complementándola con técnicas de análisis semejantes (como la espectroscopía Raman). Tal desarrollo forma parte de un programa más ambicioso y está actualmente en investigación en el Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Más aun, la caracterización de aglutinantes y substratos podría ser de igual o mayor importancia que la de los pigmentos mismos.

BIBLIOGRAFÍA

- **Alpert N.**, *IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*; Plenum/Roseta, New York (1973).
- **Brügel W.**, *Zeitschrift für Physik*, 127:400 (1950).
- **Chang R.**, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1971).
- **Cross A.**, *Practical Infra-Red Spectroscopy*, 3ª edición, Butterworths, Londres (1969).
- **Herzberg G.**, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1945).
- **Hollas M.**, *Modern Spectroscopy*, 3ª edición, John Wiley & Sons, New York (1996).
- **León E.**, *Física de los cristales*, Limusa, México (1984), pp. 114-115.
- **Meyer J.**, *Introduction to Classical and Modern Optics*; Prentice-Hall, Englewood, New Jersey (1972).
- **Nakamoto K.**, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3ª edición, John Wiley and Sons, New York (1978).
- **Nakanishi K.**, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Nankodo Company Limited, Tokyo (1962).
- **Schrader B.**, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Weinheim, Alemania (1995).
- **Simon I.**, *Radiación infrarroja*; Reverté, México (1968).
- **Socrates G.**, *Infrared Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*, 2ª edición, John Wiley & Sons, New York (1994).
- **Steinfeld J.**, *Molecules and radiation, An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, 2ª edición, MIT Press, Londres (1989).
- **Svanberg S.**, *Atomic and Molecular Spectroscopy*; 2ª edición., Springer-Verlag, Berlín (1992).
- **Tolman R.**, *The Principles of Statistical Mechanics*, Dover, New York (1980).
- *FT-IR Theory*; Nicolet, Madison, Wisconsin (1986).
- *Sampling Techniques Manual*, Harrick Scientific Corporation, Ossining, New York (1987).