

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

MONOGRAFIA SOBRE ESPECTROSCOPIA
DE LASER RAMAN APLICADA A
COMPUESTOS INORGANICOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

MARIA DEL CARMEN CANALES FAJER

MEXICO, D. F.

1973

11781



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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN

EL TEMA

PRESIDENTE: FRANCISCO ESPARZA HERRADA

VOCAL: HECTOR SOBOL ZASLAV

SECRETARIO: GRACIELA CHAVEZ BELTRAN

1er. SUPLENTE: EDUARDO DIAZ TORRES

2do. SUPLENTE: VICTOR M. CORONADO BRAVO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: U.N.A.M.

SUSTENTANTE: MARIA DEL CARMEN CANALES FAJER

ASESOR DEL TEMA: DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA

Dedico a mis Padres con cariño y gratitud este trabajo , y todo lo que representa el haberlo llevado a su término.

Con afecto para mi Maestro y Amigo Dr. Francisco Esparza.

Con estimación a todas aquellas personas que de una manera u otra me han ayudado, alentado ó dirigido en mi vida.

I N T R O D U C C I O N

Este trabajo tiene por objeto revisar algunos de los últimos desarrollos que ha tenido la espectroscopia de Raman en su renacimiento en los últimos años como resultado directo de la aplicación de rayos laser como fuentes de luz.

El espectro vibracional de un compuesto se convierte cada vez más en una excelente guía para determinar u orientar sobre la estructura y química general de una sustancia determinada.

La espectroscopia vibracional de Infrarrojo, es en la actualidad un método físico ampliamente aceptado y aplicado en análisis cuantitativo y cualitativo, sin embargo, anterior al desarrollo de detectores de infrarrojo de alta velocidad y de doble rayo, el método principal de estudio de las características vibracionales de un sistema molecular fué el usado por el efecto Raman.

Antes de la última Guerra Mundial de 1939-1945 se examinaron un número muy grande de compuestos usando el efecto Raman, el cual fué descubierto en 1928, contribuyendo enormemente al conocimiento de vibraciones moleculares y en el estudio de rotaciones.

El efecto Raman había sido predicho aún antes de 1928, por Smekal, pero Raman lo descubrió cuando examinaba la luz esparcida por los cristales.

Con el advenimiento de espectrómetros más convenientes de infrarrojo, como son los de alta velocidad ó de doble rayo, la espectroscopia Raman tendió a caer en una etapa de estancamiento.

La razón de este estancamiento fué básicamente de tipo experimental. Como el efecto es una forma de luz esparcida y las fuentes hasta entonces usadas eran de tipo de arco ó descarga de mercurio que operan en el visible, las limitaciones en las muestras eran mucho más estrictas de lo que la teoría indicaba.

La muestra entonces debía tener las siguientes características:

- a) No Ser turbia.
- b) Debía de ser de alta transmisión cerca de la línea de excitación.
- c) No ser fluorescente.

Por las condiciones anteriores las muestras fotosensitivas quedaban excluidas.

Esta serie de condiciones limitaba claramente la espectroscopia Raman como instrumento analítico de valor comercial ó de desarrollo en comparación con las técnicas de infrarrojo.

En los últimos 20 años, se continuaron los estudios tratando de evitar algunas de estas dificultades; - - Stammreich y Woodward investigaron el espectro vibracional de especies muy coloridas usando fuentes de excitación rojas ó cercanas al infrarrojo.

El cloruro de Cromo, el Acido Cloroplatínico y el Dicromato de potasio, fueron algunos de los compuestos estudiados con éxito, sin embargo, la técnica continuaba siendo difícil, requiriendo mucho tiempo y cuidado.

La Cary Instrument Co., por el año de 1951 introdujo el uso de monocromadores dobles, con el objeto de mejorar la selección de las emisiones fuertes y débiles cercanas, examinándose de este modo polvos, cristales incoloros, blancos y aún débilmente coloridos con la fuente convencional - de arco de mercurio.

A principios de la década de 1960, se aplicaron - fuentes de laser (predominantemente de ondas continuas de Helio Neón) a la espectroscopia de Raman. Rápidamente quedó demostrado que muchas de las limitaciones experimentales (como el tipo de muestra) quedaron eliminadas, aumentando rápidamente su versatilidad.

En la actualidad un espectro Raman puede hacerse - y repetirse tan fácilmente como cualquier espectro de infrarrojo.

A S P E C T O S T E O R I C O S

La espectroscopia de Raman, como se mencionó antes, es un proceso de luz esparcida, y se puede describir de la forma siguiente:

Si a una muestra no turbia con moléculas en el estado basal (E_0) y un estado excitado posible (E_1) se deja pasar una radiación monocromática de frecuencia ν_0 (generalmente de 15 000 a 25,000 cm^{-1} o 700.0 a 400.0 nm), se observan radiaciones dispersas de frecuencia ν_0 (Dispersión Raleigh) y otras de frecuencia: (2)

$$\nu_0 \pm \left(\frac{E_1 - E_0}{h} \right) \quad (\text{Dispersión Raman})$$

En donde h es la constante de Plank.

En la mayoría de los estudios de dispersión Raman, los cambios de energía interna, resultan de los cambios de energía vibracional de las moléculas, aunque también es posible estudiar cambios de energía rotacional y electrónica de la molécula.

En el diagrama No. 1 - b se esquematizan los cambios de energía vibracional en el choque entre una molécula y un fotón.

La frecuencia de la molécula diatómica se designa ν_1 , la molécula tiene energía vibracional ($\nu + 1/2$) $h \nu_1$ en donde ν es el número cuántico vibracional.

Según la ilustración, se observan fotones cuya frecuencia se ha disminuido por ν_1 , así como otros han aumentado su frecuencia por ν_1 . Si analizamos la luz esparcida por un espectrómetro se observarán las frecuencias siguientes:

$$\nu_0 \text{ y } \nu_0 \pm \nu_1$$

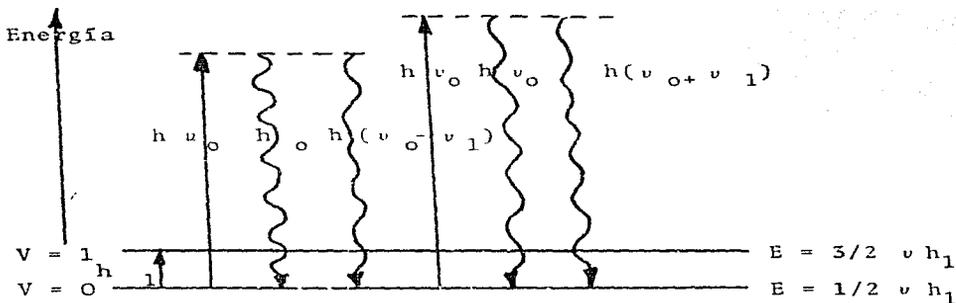
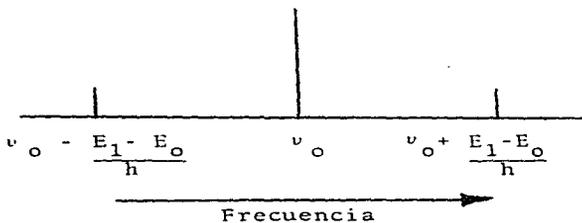


Figura No. 1.- Esquema del origen de la vibración del efecto Raman



Experimento Raman

El número de moléculas n_1 en el primer estado vibracional con ν_1 y con una energía vibracional de $3/2 h \nu_1$ relativa al número de moléculas en el estado vibracional basal n_0 con una energía $1/2 h \nu_1$, se determina con la distribución de Boltzmann:

$$n_1 = n_0 \exp. (- (3/2 h \nu_1 - 1/2 h \nu_1 / k T))$$

Como $h \nu_1$ es mayor que $k T$ la mayoría de las moléculas tendrán el mínimo de energía: $1/2 h \nu_1$.

De lo anterior se intuye que habrá más fotones con energía $h(\nu_0 - \nu_1)$ que con $h(\nu_0 + \nu_1)$.

Esto se puede generalizar para moléculas poliatómicas con n módulos de vibraciones (3), observándose en éstas más de n pares de nuevas frecuencias en la luz esparcida. Sin embargo, por la naturaleza de algunas vibraciones la molécula no siempre podrá ganar o perder energía con un módulo vibracional en particular. Esto lleva a la conclusión de que las vibraciones fundamentales presentan menos pares que n de líneas Raman en un espectro de una molécula poliatómica.

Deben hacerse notar que irradiaciones con fotones de una energía $h \nu_1$ darán como resultado una absorción de energía resonante (3). Este tipo de fotones generalmente corresponden a la radiación de infrarrojo y de hecho es así como se obtiene el espectro de absorción de infrarrojo.

La espectroscopia de Raman se basa en la habilidad de polarizarse que tenga una ligadura o unión sensitiva a orientarse (para rotaciones) o a alargamientos (vibraciones) o transiciones electrónicas. (2)

De éstos los efectos vibracionales son los de más utilidad para la química analista.

La espectroscopia Raman trata con transiciones vibracionales y rotacionales, y en este aspecto es similar a la espectroscopia de infrarrojo. La información obtenida de un espectro Raman a menudo completa la obtenida de infrarrojo debido a que las reglas de selección son diferentes, dando información muy valiosa de tipo estructural.

Para que una vibración Raman sea activa, el cambio de polaridad de la molécula con respecto a su movimiento vibracional no debe ser cero en la posición de equilibrio de la vibración normal . (4)

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{r_e} \neq 0$$

Donde alfa (α) es la capacidad de polarizarse y r representa la distancia a lo largo de la coordenada normal.

Si el diagrama de la capacidad de polarizarse contra la distancia se representa en la Figura No. II- a , la vibración será activa en Raman. En cambio si el diagrama es representado por las curvas 1 y 2 de la figura II-b; $\partial \alpha / \partial r$ será igual a cero, en ó cerca de la distancia de equilibrio r_e y por tanto la vibración será inactiva en Raman.

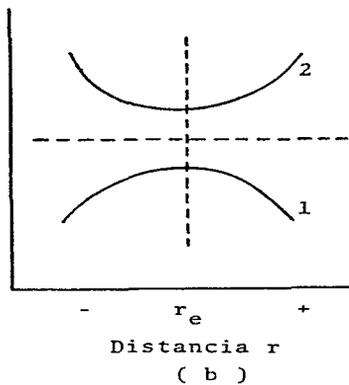
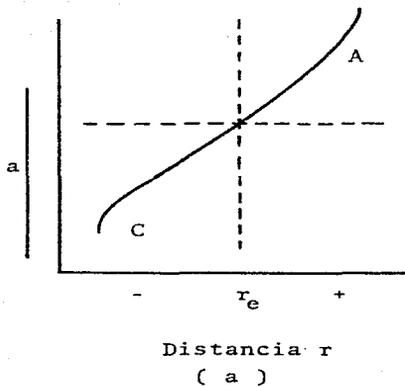


Figura No. II.- Capacidad de Polarizarse como una función de la distancia para algunas moléculas hipotéticas.

Pequeñas amplitudes de vibración (como se encuentran normalmente en un módulo de vibración) se indican por la región en el eje de distancias de cada lado del centro y entre las líneas punteadas. Como se puede apreciar, al observar el diagrama, la vibración en (a) corresponde a un cambio apreciable en la polaridad en esta región, mientras que en la (b) prácticamente no corresponde a ningún cambio

Por lo tanto la regla de selección :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{r_e} \neq 0$$

para la espectroscopia de Raman se confirma de la siguiente manera: (4) " Para que una vibración sea activa en Raman , debe haber un cambio en la polarizabilidad durante la vibración " .

La intensidad de una línea vibracional Raman está relacionada a la velocidad de cambio de su capacidad de polarizarse (α) como función de la longitud de la ligadura (r) .

Una absorción de infrarrojo está relacionada con el cambio de dipolo:

$$\frac{\partial \mu}{\partial r}$$

de donde resulta obvio que los dos efectos están relacionados para cualquier compuesto dado. De hecho la teoría demuestra que una substancia que tiene centro de simetría en ninguna de sus vibraciones tiene actividad dualista, en

otras palabras una vibración que dá origen a una línea Raman, no producirá absorción en infrarrojo y al contrario.

Lo anterior, se comprende mejor tomando como ejemplo a la molécula de bióxido de carbono (CO₂).

		$\frac{\partial \mu}{\partial r}$	Actividad Infrarrojo	$\frac{\partial a}{\partial r}$	Actividad Raman
ν_1	O ← C → O	Cero	Ninguna	Finita	Banda = 1286 cm ⁻¹
ν_2	O ↔ C ↔ O	Finito	Absorción 2349 cm ⁻¹	Cero	Ninguna
ν_3	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \quad \uparrow \\ \text{O} - \text{C} - \text{O} \\ \downarrow \end{array} \xi$	Finito	Absorción 667 cm ⁻¹	Cero	Ninguna
ν_4	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{C} - \text{O} \\ + \quad - \quad + \end{array} \xi$				

ξ ν_3 y ν_4 son vibraciones idénticas (degeneradas) y por lo tanto dan solo una frecuencia.

Sus funciones se esquematizan en la figura número III, (2) donde se observa claramente que ν_1 dará origen a una línea Raman, pero los otros dos módulos tienen un valor de cero para ($\partial a / \partial r$) .

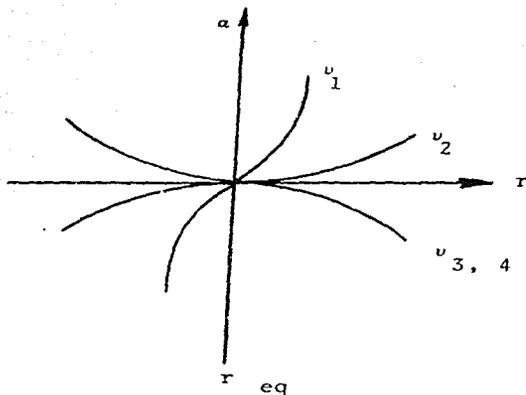


Figura No. III.- Polarizabilidades para los módulos fundamen-
tales del dióxido de carbono.

En general para cualquier molécula que tiene un -
centro de simetría no habrá líneas fundamentales en común en
los espectros Raman e infrarrojo. (4 y 2)

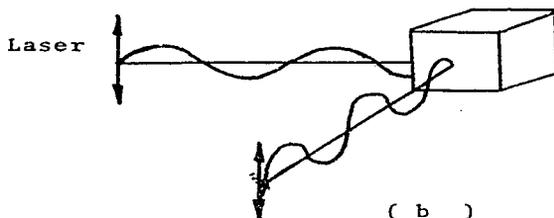
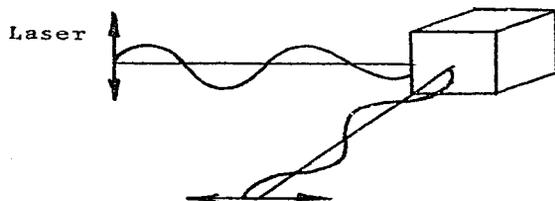
Esta es una generalización muy valiosa, para la de-
terminación de estructuras. Si la misma banda de absorción -
se encuentra en ambos espectros infrarrojo y Raman, es razo-
nablemente cierto que la molécula no tiene centro de simetría
Pero también es posible que una molécula que no tenga centro
de simetría , no aparezcan líneas idénticas - - - -

debido a la baja intensidad de una de las líneas correspondientes en uno de los espectros.

Otro aspecto de importancia en el efecto Raman, es el que se refiere a las líneas polarizadas y depolarizadas, de las cuales se puede obtener valiosa información.

Si consideramos como eje "y", la dirección de la radiación incidente, la luz esparcida se observa en ángulos rectos en el eje "x". Utilizando un analizador, la luz esparcida sobre el eje "x" se puede separar en dos componentes polarizadas; la radiación polarizada en la dirección "y" y otra en la dirección "z"

(a)

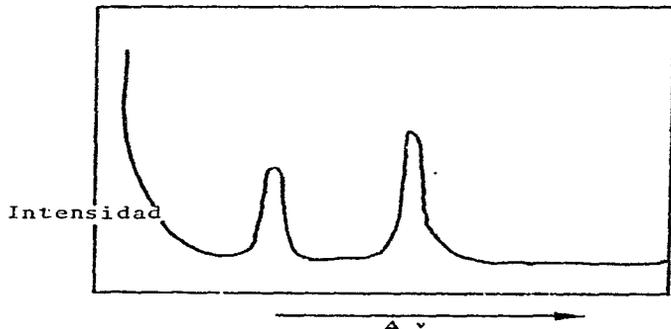


(b)

Figura No. IV.- Espectro Raman del tetracloruro de Carbono arriba de $\Delta \nu = 500 \text{ cm}^{-1}$.

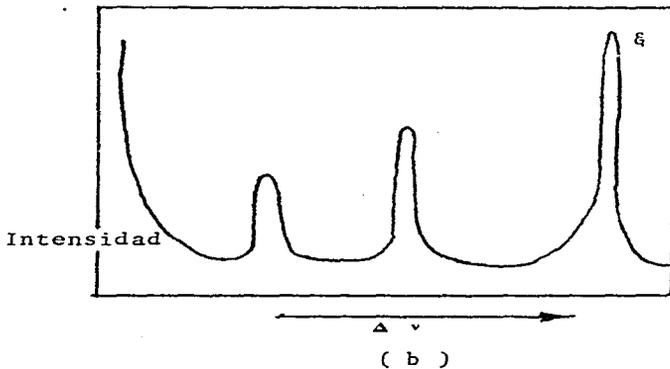
Figura No. IV.- El espectro (a) se registró con un polarizador colocado perpendicular al vector eléctrico de la fuente.

(a)



En el espectro (b) el arreglo es paralelo.

ξ : Indica una línea polarizada debido al módulo simétrico.



La radiación polarizada en la dirección "y" es una polarización paralela a la dirección de la luz incidente y el otro componente está polarizado perpendicularmente al rayo de incidencia.

El Grado de Depolarización rho (ρ) para cada línea se puede definir:

$$\rho_s = \frac{\text{Banda de intensidad con polarización paralela}}{\text{Banda de intensidad con polarización perpendicular}}$$

$$\rho_s = \frac{I(\parallel)}{I(\perp)}$$

Si el valor de rho (ρ_s) es menor que 3/4, se refiere a "Líneas Polarizadas" y corresponden a vibraciones de las moléculas que son totalmente simétricas; si su valor es igual a 3/4 indica "Líneas Depolarizadas", correspondiendo éstas a vibraciones de moléculas que no son totalmente simétricas. (1 y 4)

Entonces sí se logra tener un conocimiento lo más completo posible de las características vibracionales de una molécula (por medio de coordenadas normales y computación de constantes de fuerza) , se puede llevar un registro de los espectros Raman de las especies. Un análisis cuidadoso del número y posición de líneas que aparecen en cada espectro y del efecto de polarización en la intensidad de las líneas Raman ayudarán a la determinación de la estructura de una molécula (en forma semejante a como se hace en infrarrojo).

Así por ejemplo una molécula que tenga una estructura de simetría D_{3h} , debe tener: una línea Raman - polarizada + una línea I R + dos líneas concurrentes - I R / Raman (depolarizadas). Mientras que un sistema piramidal C_{3v} , sólo presentará dos líneas polarizadas Raman que también se presentan en el infrarrojo + dos líneas concurrentes I R / Raman depolarizadas.

Sus módulos serían entonces : (2)



(clase planar)
 D_{3h}

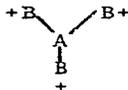
MODULOS



ν_1



ν_3



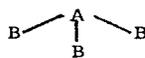
ν_2



ν_4

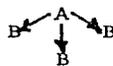
Raman ν_1 (polarizada) + ν_3
+ ν_4

Infrarrojo $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$

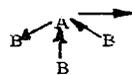


(clase piramidal)
 C_{3v}

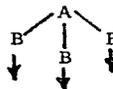
MODULOS



ν_1



ν_3



ν_2



ν_4

Raman ν_1 (polarizada) +
 ν_2 (polarizada) + $\nu_3 + \nu_4$

Infrarrojo $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$
+ 4

Resultando de este modo fácil distinguir las dos estructuras.

Haciendo un examen informal de los espectros obtenidos en Raman, también pueden indicarnos la presencia ó ausencia de grupos funcionales como sucede con los espectros de infrarrojo.

Los siguientes grupos son de fácil identificación en los espectros de Raman: $C \equiv C$; $C = C$; $C - S$ y bandas de metal-metal; otras como son : $C = O$, $C - OH$ y $C - X$ presentan bandas fuertes en ambos efectos de Raman e infrarrojo.

Si se usa para calcular el valor de la capacidad de polarizarse (α) la derivada de la Unión:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q}$$

Siendo la coordenada normal "q" ; los científicos Yoshino y Bernstein (5) , han demostrado como regla general, que este valor está relacionado al tipo de unión.

Parece que hay una relación lineal entre la derivada de la capacidad de polarizarse y el orden de unión.

Este comportamiento se puede ilustrar en la curva (α) contra q_i de la Figura No. V .

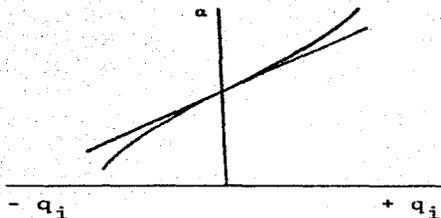


Figura No. V .- Curva de Alfa (α) contra q_i

La forma de la curva de la capacidad de polarizarse contra la coordenada normal de la curva para una vibración simétrica cambia en tal forma que a medida que aumenta Alfa (α) también lo hace la pendiente y en forma semejante la pendiente se reduce con (α).

La relación entre intensidad y el orden de -- unión se explica porque (α) está directamente relacionado con la fuerza de unión y por tanto al orden de unión.

La espectroscopia vibracional es entonces una - de las técnicas más usadas para análisis rápidos cualitativos y determinaciones de estructuras moleculares. El hecho de que grupos funcionales tengan frecuencias vibracionales características es la base para gran número de aplicaciones químicas.

De los dos métodos para determinar vibraciones moleculares: absorción en infrarrojo y dispersión Raman, es obvio que el infrarrojo ha sido la técnica experimental - predominante debido a los avances instrumentales y es la - que frecuentemente se emplea para la identificación de gru - pos funcionales.

La espectroscopia Raman puede aplicarse en for - ma similar, sin embargo deben mencionarse ciertas diferen - cias importantes con respecto al infrarrojo. (6)

1.- En el análisis cualitativo de moléculas - que tengan un alto grado de simetría, ciertas frecuencias - pueden desaparecer en el espectro de infrarrojo. Esto se - debe a que estos sistemas carecen de dipolo y por tanto - el valor es de cero para $\partial \mu / \partial r$; sin embargo, estos - módulos son activos en Raman, se pueden polarizar y por - tanto identificar.

2.- Al trazar la curva de momento dipolo (μ) - contra r se observa en la curva que ($\partial \mu / \partial r$) puede - variar en función de los valores relativos de r^+ y r_{eq} . - Las vibraciones de grupos polares altos no necesariamente - dan lugar a absorciones intensas y se pueden presentar di - ferentes intensidades de absorción para módulos similares - en series homólogas de moléculas. Por otro lado ($\partial \alpha / \partial r$) - y (α) están relacionados y la intensidad de la línea Ra - man asignada a un grupo será aproximadamente la misma para - cada miembro de la serie.

3.- En infrarrojo algunas vibraciones fundamentales dan lugar a bandas de gran intensidad, las cuales -
tienden a tapar parte de los espectros (ejem. C - F, -O - H;
C - O -) cosa que no ha presentado problema en la espec--
troscopia Raman.

4.- La espectroscopia Raman es ideal para identificar ciertos grupos como son: - S - H , - C = C - , - C
= S , C = C , en cambio es muy deficiente con otros (O-H,
N - H)

5.- En Raman el solvente ideal es el agua.

Se puede considerar que el espectro Raman, dá-
información predominantemente sobre estructura y el infra-
rojo sobre grupos funcionales (1 , 2 y 6) .

DESARROLLO INSTRUMENTAL

Históricamente, el tipo de espectrómetro laser Raman más importante usó una fuente de rubí, analizándose la radiación esparcida con un espectrógrafo convencional - de rejilla abierta. Con el advenimiento del rayo laser se resolvió uno de los principales problemas, que era el de no contar con una fuente eficiente de excitación.

Con la introducción del rayo laser como una - fuente de excitación Raman se han simplificado desde entonces el arreglo instrumental de los aparatos, además se ha mejorado la calidad de los espectros y la rapidez de registrarlos.

En 1964 apareció el primer espectrómetro comercial de laser, el cual utilizó una fuente continua de Helio-Neón y detección fotoeléctrica.

En las primeras generaciones de espectrómetros laser Raman, los instrumentos fueron bastante caros, necesitándose entrenamiento especial para operarlos, y fueron usados casi exclusivamente en laboratorios de investigación.

Como el factor económico es un factor determinante, para generalizar su uso varias firmas de Estados Unidos y Francia principalmente, produjeron una serie de espectrómetros, usando en su mayoría una fuente de excitación continua de laser (Helio-Neón o de argón) seguida de un monocromador doble y un detector fotomultiplicador ,

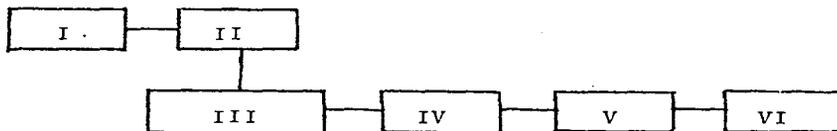
todos ellos con la mira de hacerlos cada vez más baratos y sencillos para poderse usar como cualquier aparato de trabajo de rutina, pero conservando su capacidad de investigación (1 y 6) .

Actualmente se ha logrado producir en masa un espectrómetro cuyo costo es de menos de U.S. \$ 25,000. Que dando con esto superado el obstáculo económico entre los instrumentos de Raman e Infrarrojo.

COMPONENTES DE UN ESPECTROMETRO LASER RAMAN

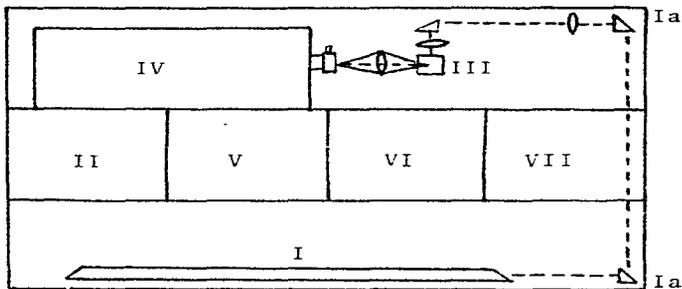
En los experimentos de espectroscopia Raman, una fuente de luz monocromática (el rayo laser) es dirigida a una muestra y la luz esparcida difusamente es captada y analizada por un monocromador.

Los componentes básicos de un espectrómetro con registro continuo de la dispersión se indican esquemática - mente en la figura No. VI y VII (6) .



- I.- Fuente
- II.- Muestra
- III.- Monocromador
- IV.- Detector
- V.- Amplificador
- VI.- Registrador

Figura No. VI.- Esquema de los componentes básicos de un espectrómetro.



- I.- Laser
 - II.- Suministro de poder del laser
 - III.- Celda de la Muestra
 - IV.- Monocromador doble
 - V.- Suministro de poder del fotomultiplicador
 - VI.- Detector de " conteo de fotones" , amp.
 - VII.- Registrador.
- (Ia Prismas angulares Brester).

Figura No. VII.- Arreglo experimental simplificado para un espectrómetro Laser-Raman.

F U E N T E S D E E X C I T A C I O N

Los laser más comunmente usados como fuentes de excitación en los espectrómetros Raman son los de Helio-Neón y de Argón.

Los aparatos con emisión Helio-Neón, emiten a - 632.8 nm (rojo), mientras que el laser de iones Argón emiten a 488.0 nm (azul-verde) y 514.5 nm (verde).

Se considera que el laser es una fuente ideal para la espectroscopia de Raman, comparadas con las de arco de mercurio (cuya emisión es de 435.8 y 546.1 nm), que se usaba anteriormente porque presenta las siguientes ventajas:

1.- Sus rendimientos netos de poder luminoso son típicamente de 100 mW para los lasers de tipo Helio-Neón y de 250 mW para los de tipo iones Argón en un rayo alineado de tal manera que la eficiencia transferida de la fuente a la muestra puede ser muy alta debido a que fácilmente se obtiene un rayo de 3mm de diámetro.

2.- La potencia neta se puede limitar en una línea de laser Raman (mediante el uso de espejos adecuados en el resonador óptico o en el caso del laser iones argón usando un prisma en el interior de la cavidad).

Las líneas de descarga producidas por una emisión laser común son de más baja intensidad que la emisión principal y se pueden filtrar fácilmente.

3.- Lo anterior unido a la falta de una continui

dad espectral, dá un espectro de fondo de la fuente "limpio" a longitudes de onda que no sean aquellas de la emisión laser. Esto es una ventaja muy de desear para estudios de materiales fotosensitivos y fluorescentes.

4.- El Ancho de la línea del laser es realmente muy angosto (de 0.005nm para un laser Helio-Neón y de aproximadamente 0.25 cm^{-1} para el de iones Argón, comparado con el arco de mercurio que es de 0.025 nm).

Permitiendo esto una mayor resolución en el trabajo.

5.- La naturaleza de la cavidad del laser dá por resultado la alineación automática y la intensidad de la luz del rayo dá una iluminación muy eficiente. Un flujo efectivo luminoso de cerca de cientos de watts cm^{-2} se puede obtener con un laser de poder relativamente bajo.

6.- La emisión laser de todos los de tipo gaseoso comerciales es polarizada en el plano, lo que facilita completar las velocidades de depolarización Raman con exactitud.

7.- El área tan pequeña de la sección transversal del rayo permite iluminar pequeñas muestras en forma muy eficiente.

La emisión de un arco de mercurio, contaminada con líneas indeseables y una alta continuidad, es omnidireccional trayendo como consecuencia una eficiencia pobre en la iluminación.

8.- A pesar de que la entrada de poder para un laser Helio-Neón es menor que 100 W , para iluminar una misma muestra, con arco de mercurio se necesita 5 kW, mucha de esta energía se disipa como calor necesitándose enfriar el sistema del arco, la muestra y aún el personal que manipula el espectrómetro.

9.- La propiedad de dirección del rayo laser - permite examinar muestras muy pequeñas, más pequeñas aún, - que un micrólitro en volumen; mientras que en el espectró - mento de arco se necesitan varios mililitros de muestra líquida.

El mínimo de tamaño de la muestra para espectros copia Raman es mucho más pequeño que el necesario para in - frarrojo, lo que favorece que las técnicas de Raman reemplacen la medidas de absorción en la identificación de fases - condensadas en columnas cromatográficas.

Se han hecho numerosos estudios, (7) con el ob jeto de comparar las guentes de laser y las lámparas de des carga de arco. Entre otras están los hechos por los autores Evans Hard y Murphy quienes usaron registradores fotoeléc - tricos y un espectrómetro-espectrógrafo de rejilla para com parar la descarga de la lámpara (aproximadamente 2 kW, de vapores de mercurio, a 4358 Å y 5461 Å), con un laser Helio-Neón (con capacidad de aproximadamente 30 mW), llegando a la conclusión de que fuera de una diferencia de $\Delta \mu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ había poco donde escoger entre ellas. A longitud de ondas mayores, la sensibilidad del detector falla haciendo una fuente azul mejor que una roja.

S I S T E M A D E M U E S T R A S

En este punto es necesario enfatizar que la espectroscopia laser Raman se ha convertido en un método de análisis común, tan fácil de manipular como puede serlo la espectroscopia de infrarrojo y la de absorción de ultravioleta. Aún más como técnica es frecuentemente más conveniente ya que no hay necesidad de usar materiales ópticos especiales de construcción para las celdas de las muestras. Esta ventaja también es aplicable a instrumentos con fuentes de descarga.

El método clásico de iluminar una muestra Raman es irradiándola a un ángulo recto de la dirección de enfoque. Muchos espectrómetros de laser Raman conservan este carácter, pero se han hecho varias modificaciones a su favor .

Antes de considerar los sistemas de muestras de instrumentos comerciales, es de importancia tomar en cuenta el sistema óptico conocido como "pre-slit" (pre-abertura). Esta unidad es necesaria para intensificar la emisión Raman antes de afocar la radiación al monocromador. El sistema más comunmente usado, es sencillo y consiste básicamente de un espejo y un sistema de lentes, afocándose el rayo laser cerca de la muestra.

Este sistema se usa en los instrumentos Coderg, Spex y J.E.O.L. (2) .

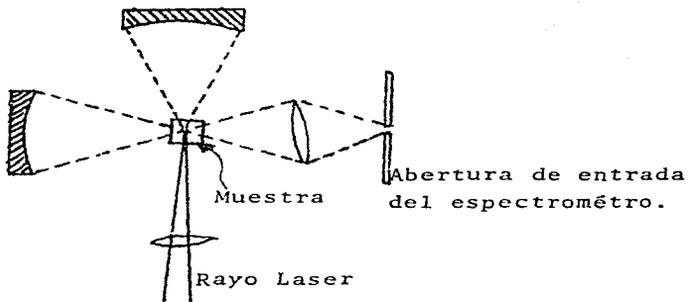


Figura No. VIII.- Sistema Optico " Pre-Slit " (pre-Abertura).
Sistema de 90°.

Para medidas de polarización se usa una placa para rotar el plano del vector eléctrico del rayo incidente, -- con un analizador después de la muestra y un prisma polarizador de cuarzo que se coloca antes de la abertura del monocromador.

En El espectrómetro Cary 81 L se usa un sistema nuevo de pre-slit (pre-abertura). El diagrama de la figura número IX muestra el sistema aplicado a una muestra cristalina.

El rayo laser ilumina la muestra por medio de un

prisma reflector minúsculo . La radiación reflejada y espar
cida se recoge por lentes hemiesféricas y se pasa al espec-
trómetro a través de una "abertura de imagen" (instrumento-
que convierte una imagen redonda en una de forma alargada -
como la de la abertura). Usando este sistema se obtiene una
recolección de radiación muy eficiente.

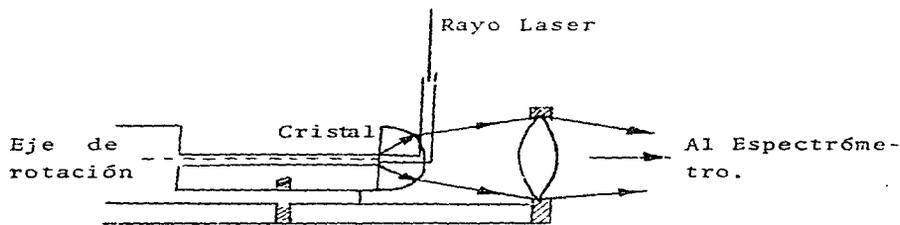


Figura No. IX.- Sistema Optico "Pre-Slit" (pre-abertura)
aplicado a una muestra cristalina (sistema-
Cary 81° - 180°).

En cuanto a las celdas de la muestra, los fabri-
cantes de instrumentos han hecho variaciones especiales, se-
gún sea la muestra por analizar: polvo, líquido, cristales
aislados, etc. .

En la figura No. X se esquematizan un número de sistemas convencionales de iluminación de muestras.

En el primer esquema (X-a) se muestra un sistema de perspectiva de ángulo recto, acrecentado por pasos múltiples del rayo laser. Este primer sistema es probablemente el más satisfactorio para determinaciones de relaciones de depolarización en líquidos, ya que se combina una transferencia de energía radiante eficiente con un sistema muy efectivo para mantener la polarización del rayo laser dentro de la muestra.

En la figura No. X-b se muestra uno similar al anterior pero menos favorable; en éste último la muestra se examina a un ángulo de 180° de la dirección de la iluminación. La radiación dispersada y reflejada alcanzan al espectrómetro y por tanto la discriminación de estas radiaciones es esencial.

La ventaja de este método es su versatilidad y la posibilidad de estudiar muestras líquidas extremadamente pequeñas usando celdas capilares. El rayo laser se enfoca abajo del eje del tubo y la radiación Raman multiplicada se refleja de regreso dentro de la lente hemisférica.

El inconveniente con este método es que las relaciones de depolarización no dan datos muy seguros.

Por ejemplo: al estudiar la línea 459 cm^{-1} en el tetracloruro de carbono usando unos cuantos micrólitros en una celda capilar, M. Gall en Southampton -

encontró que la relación de depolarización (1), fué de - aproximadamente 0.6, sin embargo, si se usa una muestra más grande en una celda de diámetro mayor, en la cual las re - flecciones múltiples se pueden evitar, se encontró un valor menor de 0.02, que se aproxima mucho más al teórico que es de cero.

En El dibujo X-c se ilustra un sistema que a prime ra vista puede parecer muy inconveniente, pero es factible dirigiendo el rayo laser entrante a lo largo si la discrim inación del espectrómetro es suficientemente alta.

Se han encontrado aplicaciones en donde sólo es posible iluminar y examinar la muestra en la misma dirección teniendo el ejemplo en las celdas de alta presión.

En la cuarta ilustración (X-d), el rayo laser incidente es reflejado y dispersado de la muestra en posi - ción inclinada. Con este sistema se obtienen espectros exce lentes con muestras empastilladas o granuladas.

Por último en (X-e), el rayo laser se enfoca - deliberadamente en la muestra de tal manera que se obtenga una alta densidad de flujo en el punto enfocado del monocro mador.

Se han ideado inventos especiales para el uso - de espectrómetros comerciales, que tienden a aumentar sus - precios cuando que las celdas "comunes-caseras" dan en gene ral excelentes resultados; Beattie (8) describe varias de estas celdas para usarse en el sistema de 180°, mientras - que Bryant (9) hace una descripción de celdas para usarse

T A B L A I

ALGUNOS ESPECTROMETROS TIPIICOS PARA EXAMINAR MUESTRAS EN FASE CONDENSADA

<u>AUTORES</u>	<u>FUENTE</u>	<u>DETECTOR</u>	<u>D E S C R I P C I O N</u>
Porto y Wood (10) 1962	Pulsos Rubí 6943 A	Fotoplaca	Espectrográfo de rejilla, necesita aproximadamente 50 pulsos por exposición; se examinaron CCl_4 , CS_2 , y benceno.
Daniliheva et (11) al. 1963	Pulsos Rubí 6943 A	Fotoplaca	Espectrográfo de rejilla, 100 " flashes" de 1.0 -1.8 J, usados en campos coloridos.
Leite y Porto(12) 1964	Continua He- Ne 6328 A	Fotomultiplicador	Muestra en el interior de la cavidad, intensidad de iluminación aprox. 100 W/cm^2 , relación S/N ~ 3000 en la banda de $\nu = 992 \text{ cm}^{-1}$ en el benceno, monocromador de rejilla.
Koningstein y (13) Smith 1964	Continua He- Ne 6328 A	Fotomultiplicador	Muestra en el interior de la cavidad del laser, monocromador de rejilla
Schroeder y (14) Stockburger 1965	Pulsos Rubí 6943 A	Fotoplaca	Muestra iluminada y examinada en la misma dirección; filtro de interferencia para suprimir 6943 A; espectrográfo de prisma f/4 - Steinheil; se examinaron polvos coloridos e incoloros en gránulos.
Chantry, Gibbie(15) y Hilsaum 1964	Laser de inyec- ción Ga-As 8400 A	Fotoeléctrica	Usa un interferómetro y Transformación Fourier para producir un espectro
Delhaye y (16) Migeon 1965-1966	Pulson Rubí 0.1 J/pulso	Fotoplaca	Espectro registrado en ≥ 500 micro seg.

T A B L A I
(Continuación)

AUTORES	FUENTE	DETECTOR	DESCRIPCION
Brandmüller (17) et al 1967	Rubí casi - continuo, 50 cps., 6943 A	Fotomultiplicador	Comparado con el de He-Ne ($\sim 60mW$), se ha encontrado superior para algunos compuestos muy coloridos, dispersión del prisma con filtro de interferencia antes de la abertura.
Clarke, et al (18) 1967	Pulsos Rubí 6943 A	Film Polaroid Tipo 413	Aproximadamente 20 J/pulso; celda especial para estudios de sales fundidas, ángulo recto de vista; espectrógrafo Spex (rejilla tipo Czerny-Turner).

a bajas temperaturas también para el sistema de 180°. Con este sistema es posible estudiar muestras en polvo, bloques sólidos fundidos, o líquidos, microsólidos y microlíquidos. La muestra se coloca arriba contra la superficie plana de las lentes del colector hemiesférico y aún se puede dejar floja o contenida en un sobre de vidrio u otro material transparente.

Como también es conveniente estudiar muestras a temperaturas elevadas o reducidas (menores de 4°K), se pueden obtener accesorios del más especializado para los instrumentos Coderg y J.E.O.L.

A pesar de que se pueden obtener celdas especiales en las casas comerciales, las celdas convencionales de vidrio Pyrex son las mejores y las más convenientes. En la Universidad de Southampton se han hecho experimentos examinando líquidos en espectrómetros Cary y Spex usando tubos de punto de fusión ordinarios, y sólidos en pequeñas botellas de muestra. Se han registrado espectros en ampulas selladas de materiales sensitivos y aún de muestras en botellas de reactivos.

M O N O C R O M A D O R E S

Como el efecto Raman es esencialmente una serie de emisiones débiles rodeando una línea monocromática intensa a la longitud de onda de excitación, un monocromador para espectroscopia Raman debe tener una alta discriminación y una gran eficiencia para acumular la luz, es decir que la desviación de la luz originada por reflexiones indeseables

adentro del monocromador debe ser de baja magnitud.

El uso de rejillas en lugar de prismas tiene una gran aceptación en los instrumentos comerciales debido a su gran eficiencia.

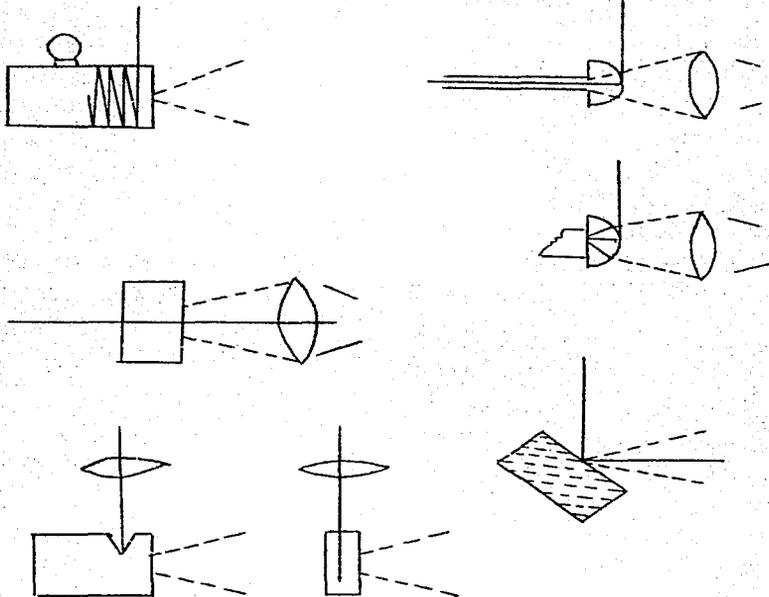
Una rejilla de un solo paso en un monocromador tiene típicamente una intensidad de luz desviada de aproximadamente $I_{\text{línea-fuente}} \times 10^{-5}$, a una distancia de 10 \AA de la longitud de onda de la línea.

Para satisfacer los primeros requisitos, la Perkin Elmer usa un espectrómetro de rejilla sencillo, incorporando un sistema de doble paso seguido de un monocromador de paso sencillo.

En el espectrómetro Huet se usa un monocromador sencillo; pero casi todos los demás instrumentos han incorporado monocromadores de rejillas dobles.

El espectrómetro Cary 81 usa 1 par de rejillas una tras otra de tipo Littrow y aberturas altas de cuatro pulgadas, mientras que los de Coderg, Jarrell-Ash, J.E.O.L. y Spex tienen aberturas cortas y monocromadores del tipo Czerny-Turner.

El monocromador doble tiene el propósito de asegurar que la luz difractada por el primero pase por medio de una abertura al segundo monocromador, reduciendo la intensidad de la luz desviada, en particular la cercana a la línea de excitación.



- Figura No. X.- Arreglos experimentales de posición de muestras.
- (a).- Celda de multi reflexión para líquidos transparentes.
 - (b).- Sistema Cary 81°- 180° aplicado a especímenes en bruto, y a líquidos en capilares.
 - (c).- Sólido en bruto enfocado a lo largo de la dirección de la iluminación.
 - (d).- Bloque enfocado a 45°. El rayo laser reflejado se "apunta" justo a no acertar en las rejillas del espectrómetro.
 - (e).- Un bloque de polímero y una varilla transparente ó un líquido en capilar en un sistema de 90°.

S I S T E M A S D E T E C T O R E S

En casi la totalidad de los espectrómetros Raman de tipo comercial usan sistemas de detección fotoeléctrica, consistentes en una cadena de fotomultiplicador-amplificador-registrador. Variando de instrumento a instrumento principalmente los sistemas de amplificación.

El sistema más comunmente usado es el de amplificación sincronizada. La señal es interrumpida a una frecuencia usualmente de varios cientos de ciclos por segundo; la señal "ac" se amplifica, pasa a través de un filtro malla, se sincroniza con la frecuencia de interrupción y se rectifica.

Los instrumentos Cary 81, Huet R 50 y Perkin Elmer LR₃ usan este método de interrupción de la señal óptica, pasándola por un amplificador sincronizado hasta la unidad del detector fotosensitivo. En el Cary la señal se compara con un estandar directo del laser para compensar fluctuaciones en la fuerza de salida del laser.

Otra técnica usada es la de conteo de fotones -- (photon-counting). Este sistema se basa en el hecho de que el ruido del fotomultiplicador consiste primeramente de pulsos de alta y baja energía que la señal se encuentra entre estos límites. Los circuitos de bloque tendrán por objeto el discriminar la señal del ruido y los pulsos restantes se cuentan y registran efectivamente. Los instrumentos Jarrell y J.E.O.L.usan esta técnica de conteo de fotones para dar una mayor sensibilidad a sus aparatos.

Coderg y Spex tienen aparatos de ambos sistemas.

Existe otro sistema usado por Jarrell-Ash y Spex, que incorpora un enfriador termoeléctrico para el fotomultiplicador que permite que la relación señal ruido (s/n) se aumente en 50 veces.

El profesor Delhaye ha llevado a cabo un interesante desarrollo experimental en lo que se refiere a la velocidad en espectroscopia Raman, usando dos métodos.

El Primero consiste en una fuente continua de la ser con una gran velocidad de examen del monocromador y del registro (el registro puede ser directo en un osciloscopio ó indirecto en una cinta magnética). El otro método que se puede emplear es colocar un tubo convertor de imagen en el plano focal de una gran abertura del espectrógrafo. De esta manera el espectro completo se enfoca al tubo convertor donde se puede registrar fotográficamente en forma instantánea. No es necesario ningún examen con esta técnica, que en conjunto con las fuentes de laser de pulsaciones, hace posible registrar un espectro completo en 10^{-3} seg., haciéndose posible las observaciones sobre las especies de transición.

Delhaye también usó un tubo de cámara de televisión en forma similar para detección y registro fotoeléctrico.

Debe hacerse notar que existe una extensa variedad en la complejidad de los espectrómetros, la que está directamente proporcional a los precios.

En la tabla I se enumeran algunos de los instrumentos construidos hasta entonces que han sido de cierta im-

portancia .

En cuanto a su capacidad comercial, se enlista - una serie de especificaciones en la tabla II, haciendo un resumen breve de datos de los competidores importantes en este campo de espectrómetros. Los precios incluidos son aproximados.

T A B L A II

E S P E C I F I C A T I O N E S I N S T R U M E N T A L E S

FUENTE	MUESTRA	MONOCROMADORES	CONDICIONES INSTRUMENTALES	REMARKS
			<u>CARY 91, INSTRUMENTOS CARY, MONROVIA, CALIFORNIA</u>	
Spectra Physics Tipo 125, 60 mW, He-Ne 6328 Å Laser de Ar ⁺ , disponible también.	Sistema 180°, puede usarse 90°		Rejilla doble Litow, abertura de 4 pulgadas de altura; se incorporan aberturas dobles.	Pa y ac
			<u>COLECO PH 1, SOC. DE CONVERSION DES ENERGIES, CLICHY, FRANCE.</u>	
Usa fuentes comerciales; He-Ne 6328 Å, Ar ⁺ 4880 Å ó continua de rubí 6943 Å.	Sistema de ángulo recto con ó sin enfoque en la muestra		Doble rejilla, sistema Czerny-Turner	Pa y ac
			<u>HUET R 30, SOC. GENERALE D'OPTIQUE, PARIS, FRANCE</u>	
Generale d'Electricite; He-Ne 50 mW, 6328 Å.	Sistema de ángulo recto.		Sistema de rejilla sencilla Czerny-Turner. Filtro de interferencia antes del detector	Pa y ac
			<u>JARRELL-ASH PH-300, 590 LINCOLN ST., WALTHAM, MASS.</u>	
Se recomiendan fuentes de: He-Ne, Ar ⁺ ó K ⁺ .	Sistema de ángulo recto ó a lo largo del rayo laser.		Sistema de rejilla doble Czerny-Turner, control de aberturas Servo.	Enfriado fotocel
			<u>PERKIN ELMER LR 1, NORWALK, CONN.</u>	
P.E. 211-0580; He-Ne 6 mW, 6328 Å. * Un modelo más reciente es el LR 3.	Sistema de ángulo recto		Tipo fila de rejillas doble paso Walsh-Litt.	Pa y ac no accop
			<u>SPEX, METUCHEN, N.C.</u>	
Spectra Physics Tipo 125, 60 mW He-Ne 6328 Å. Fuentes de Ar ⁺ y K ⁺ , también son posibles.	Sistema de ángulo recto, reflexión en sólidos inclinados; gases.		Sistema de rejilla doble Czerny-Turner.	Pa ó "o acoplado

T A B L A II

APLICACIONES INSTRUMENTALES
OPERADORES

DETECTOR

CARACTERISTICAS ESPECIALES

<u>CARY 51, INSTRUMENTOS CARY, MONROVIA, CALIFORNIA</u>	Pm y ac amp. Registro acoplado a Δ v.	El desdoblador del rayo incorporado para iluminar las rejillas altas, probada la versatilidad del aparato; cuesta aproximadamente \$ 40,000. (dólares).
de doble litow, abertura de 4 pulgadas de diámetro; se incorporan aberturas dobles.		
<u>CODERG EM 1, SOC. DE CONVERSION DES ENERGIES, CLICHY, FRANCE.</u>	Pm y de amp. registro no acoplado.	Numerosos "platos de transferencia", capaces de examinar muestras sólidas y líquidas y micro a bajas y altas temperaturas; costo aproximado de \$ 30,000. (dólares).
rejilla, sistema Czerny-Turner		
<u>HUET R 50, SOC. GENERALE D'OPTIQUE, PARIS, FRANCE</u>	Pm y ac amp. Registro no acoplado	Diseño muy sencillo; costo bajo.
de rejilla sencilla Czerny-Turner, filtro de referencias antes del detector		
<u>JARRELL-ASH JR-300, 590 LINCOLN ST., WALTHAM, MASS.</u>	Enfriado termoeléctrico Pm "conteo de fotones", registro no acoplado	Gabinete de muestras grande; costo aproximado de \$ 45,000. (dólares)
de rejilla doble Czerny-Turner, control de gases Servo.		
<u>PERKIN ELMER LR 1, NORWALK, CONN.</u>	Pm y ac amp. de baja frecuencia, Registro no acoplado	Primer espectrómetro comercial que apareció, número considerable en uso, se pueden adquirir varios sistemas de muestras; costo aproximado de \$ 25,000. (dólares)
de rejillas doble paso Walsh-Litt.		
<u>SPEN, BRITCHEM, N.C.</u>	De ó "conteo de fotones", registro no acoplado; enfriador Pm.	Probado que la resolución es muy buena; espectros rotacionales y rotacionales-vibracionales; costo aproximado de \$ 35,000. dólares
de rejilla doble Czerny-Turner.		

ESPECTROS EN COMPUESTOS INORGANICOS

En los años anteriores la espectroscopia de Raman había sido limitada a usarse en compuestos inorgánicos incoloros. Un número muy restringido de especies coloridas (como CrO_4^{-2} , cloruro de cromo y el bromuro y di-ioduro de fósforo) se habían examinado con éxito, usando lámparas de arco de mercurio, resultando un trabajo laborioso y difícil.

En 1966, se obtuvieron los primeros datos de mayor interés para los químicos, usando fuentes de laser; se examinaron: el catión $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{+3}$ en solución (19), catión de color amarillo además de las muestras en polvo de los aniones de tipo MX_4^{n-} (donde M puede ser: Platino, Paladio y Oro; y X: Cloruro, Bromuro ó Ioduro) todos muy coloridos el compuesto tetra iodoaurato (III) de potasio (KAuI_4) que en bruto es de color negro.

En química inorgánica es muy frecuente que se requiera información cualitativa de un estudio de espectroscopia que datos cuantitativos. Generalmente se está más interesado en la estructura del compuesto, deseando saber si es un compuesto de coordinación ó no, distinguir una estructura iónica de otras posibilidades o determinar si es un isomero estructural.

Otro aspecto que es importante recordar, es que el agua es el solvente ideal para muchos compuestos inorgánicos y en espectroscopia Raman el cambio de polarizabilidad de la molécula es muy pequeño durante la vibración, lo que produce una dispersión Raman muy pequeña. (20)

Por otro lado muchas vibraciones metal-ligando son a frecuencias menores que 650 cm^{-1} difíciles de obtener en el infrarrojo, mientras que en Raman se pueden obtener de 200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

A menudo no sólo es de interés sino que contribuve a comprobar los datos obtenidos, estudiar si es posible un mismo compuesto en estado cristalino y en solución. Muchos iones de complejos sufren cambios al disolverse, y la espectroscopia Raman se ofrece como un instrumento podroso para determinar si un ión conserva su estructura ó no en la forma cristalina y en solución.

Los resultados Raman en soluciones y las observaciones de las relaciones de depolarización en unión con los resultados de Infrarrojo, hace que las asignaciones de bandas sean mucho más significativas.

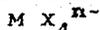
En el estudio de compuestos de coordinación y particularmente en aquellos de baja solubilidad, el uso del laser como fuente ha incrementado la versatilidad de las técnicas. Se han reportado espectros fotosensitivos de gran reactividad, lo que hubiera sido muy difícil, si no es que imposible hacer, usando fuentes de arco de descarga.

A continuación se dá una clasificación, si nó de lo más apropiada si de bastante utilidad para el estudio de compuestos inorgánicos por medio de la espectroscopia Laser Raman:

- I.- Estudios en Compuestos Coloridos
- II.- Estudios en Compuestos Fotosensitivos
- III.- Estudios de Compuestos en Soluciones Acuosas
- IV.- Estudios en Sales Fundidas
- V.- Estudios en Cristales Aislados.

I.- ESTUDIO DE COMPUESTOS COLORIDOS

De los estudios hechos a compuestos coloridos, es importante mencionar a los complejos de fórmula (19):



donde M: Platino (Pt), Paladio (Pd) u Oro (Au) y

X: Cloro (Cl), Bromo (Br) y Iodo (I).

Algunos de estos complejos habian sido examinados con anterioridad, sin embargo, recientemente se ha registrado los espectros del conjunto completo de nueve sales (con excepción del K_2PdI_4) en forma de polvos usando una fuente del tipo Helio-Neón.

Estos espectros fueron obtenidos con gran facilidad aún cuando algunas de estas sales son opacas en bruto. Los datos originales se obtenían fotográficamente manteniendo la muestra a exposiciones largas. En la Tabla número III se incluyen los datos obtenidos.

Uno de los problemas que se presenta cuando se comparan datos obtenidos en espectroscopia de Infrarrojo y Raman han sido las variaciones de frecuencia con los cambios de fase. En infrarrojo especies normalmente insolubles

T A B L A I I I

ESPECTROS LASER RAMAN DE ESPECIES PLANARES-CUADRADAS DE FORMULA MX_4^{n-} ($\Delta \nu$, cm^{-1})

FORMULA	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(B_{2g})$	$\nu_4(B_{1g})$	Módulos de Re- ticulación.	Constantes de fuerza Urey- Bradley			
					H	F	K	K_r^a
K_2PdCl_4	310 s	275 w	198 s	. . .	0.097	0.194	1.62	1.44
K_2PdBr_4	192 s	165 w	125 m	. . .	0.07	0.205	1.28	1.13
K_2PtCl_4	329 s	302 mw	194 mw	76 s	0.110	0.164	1.99	1.99
$PtCl_4$	332 s (p)	314 m	170 w
K_2PtBr_4	205 s	190 m	125 m	. . .	0.114	0.127	1.72	1.71
$PtBr_4^{2-b}$	208 s (p)	194 m
K_2PtI_4	142 m	126 s	0.135	1.19	0.9
$KAuCl_4$	349 s	324 m	183 mw	. . .	0.072	0.146	2.22	2.06
$AuCl_4^{-b}$	350 s (p)	326 ms	173 w	. . .	0.031	0.158	1.84	1.81
$KAuBr_4$	213 s	196 m	106 v	. . .	0.031	0.158	1.84	1.81
$AuBr_4^{-b}$	215 s (p)	197 m	104 w	. . .	-0.078	0.332	0.97	1.20
$KAuI_4$	148 m	110 s	75 m	. . .	-0.078	0.332	0.97	1.20

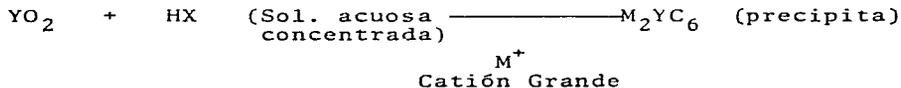
^a K_r = Constantes de fuerza "Stretch" según definición de Maccoll (21). Estudios previos usando fuentes de descarga en $(AuCl_4)$ y Stammreich y Forneris $(AuCl_4^{-}, AuBr_4^{-}$ y $PtCl_4^{-})$ (22).

en disolventes orgánicos, se registra su espectro con la técnica de Nujol. Por otra parte muchos compuestos eran examinados en espectroscopia Raman en soluciones.

Antes del laser como fuente de excitación, se carecía de técnicas apropiadas para hacer el estudio de un compuesto típico en la misma fase condensada y el significado e importancia de las variaciones de frecuencia con los cambios de fase se extrapolaban los datos o se basaban en la teoría.

Los autores Hiraishi y Shimanouchi (23) pudieron hacer pronósticos importantes sobre los cambios de este tipo en los módulos de deformación en las especies $M_2'PtCl_4$ y $M_2'PtCl_6$. Confirmándose posteriormente en forma amplia con el uso de técnicas de laser, concluyéndose que es necesario tener mucho cuidado al comparar resultados de sólidos en solución.

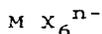
En otro artículo (24), se investigaron las especies SeX_6^{2-} y TeX_6^{2-} (X: Cloro, Bromo y Iodo) como sólidos y disueltos en disolventes orgánicos (usando cationes del tipo del piridinium y tetrametil amonio que permiten que se lleve a cabo la solubilidad). Los resultados obtenidos estuvieron de acuerdo con la estructura regular octaédrica de los aniones. Se aprovechó el agua como excelente disolvente y fué posible investigar el método de preparación de estos compuestos.



Y : Selenio (Se) o Telurio (Te)

Otros compuestos con fórmulas: $M_2' SeX_6$ y $M_2' TeX_6$ donde M : Potasio (K), Rubidio (Rb), Cesio (Cs), ión amonio (NH_4^+); y X : Cloro, Bromo y Iodo se estudiaron en fase sólida y en solución.

Entre otros compuestos que se han estudiado en fase sólida está la serie opaca de aniones halogenados hexacoordinados: (25)



M : Rhenio (Re), Osmio (Os), Iridio (Ir), Paladio (Pd) y Platino (Pt); y

X : Cloro (Cl) y Bromo (Br).

Como en los aniones MX_4^{n-} el espectro obtenido en espectroscopia Raman debe tener tres bandas en cada caso, mientras que en Infrarrojo debe esperarse la frecuencia de solo dos modas.

En la Tabla No. IV se dan datos obtenidos sobre especies halogenadas del tipo de haluros y complejos de haluros incluyendo los aniones : $Sn Cl_6^{2-}$, $PbCl_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$ y TeI_6^{2-} (26).

Los espectros vibracionales del bromito (Br_3^-) e hipobromito (Br_5^-) en soluciones acuosas de diversas sales se incluyeron en un estudio por Evans y Y-Slo (27). Se calcularon constantes de fuerza y junto con datos obtenidos anteriormente de la serie BrO_3^- y ClO_n^- ($n=1,2,3$) indicaron que los cambios en la unión química de estas dos series fueron semejantes.

T A B L A IV

ESPECTRO LASER RAMAN DE ESPECIES OCTAHEDRALES DE FORMULA

MX_6^{n-} ($\Delta \nu$, cm^{-1})

Fórmula	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_5(F_{2g})$	Comentarios
M_2SnCl_6	323-306	250-241	184-165	Muestras sólidas (26)
M_2PbCl_6	296-279	231-209	157-139	
$PbCl_6^{3-}$	202	. . .		(29)
$BiCl_6^{3-}$	259	222	108	
$SbCl_6^{3-}$	267	214	111	
$InCl_6^{3-}$	277	193	149	
$TlCl_6^{3-}$	264	192	135	
M_2SeCl_6	286-280	257-242	165-162	M = Iones orgánicos e inorgánicos, sólidos y soluciones. (24)
M_2TeCl_6	299-287	250-247	143-131	
M_2SeBr_6	179-166	157-151	105	
M_2TeBr_6	178-169	155-148	90-70	
M_2SeI_6	113	113	. . .	
M_2TeI_6	105	105	. . .	
M_2TeCl_6	302-280	263-243	150-137	(30)
M_2TeBr_6	180-167	160-144	96-73	
K_2OsCl_6	345	274	155	Resultados en muestras sólidas (25)
K_2IrCl_6	352	225	190	
K_2PdCl_6	317	292	164	
K_2PdBr_6	198	176	100	
K_2PtCl_6	344	320	162	

T A B L A IV
(Continuación)

Fórmula	v ₁ (A _{1g})	v ₂ (E _g)	v ₅ (F _{2g})	Comentarios
PtCl ₆ ²⁻	343 (p)	322	159	Sol. acuosas
K ₂ PtBr ₆	215	191	110	Sólidos (31)
M ^I ₂ PtCl ₆	353-335	328-312	186-160	Polvos
K ₂ PtBr ₆	217	195	115	Polvos (32)

Se propone una explicación para la inestabilidad del BrO_4^- . Se observaron caracteres vibracionales adicionales a los asignados a los oxo aniones bajo ciertas condiciones, los cuales se asignaron a Br_3^- y Br_5^- . Se demostró que el haloanión BrO_2^- presenta una estructura C_{2v} .

Otras especies halogenadas como $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4-}$ que son de alta simetría, se han estudiado usando fuentes de excitación Helio-Neón y los autores Hartley y Ware (28), pudieron asignar diez bandas Raman a las modas fundamentales observadas, y calcularon una constante de $1.6\text{mdyn A}^{\circ-1}$.

En cuanto a los iones trihaluro que son normalmente lineales, pueden ser deformados o falseados en la fase cristalina, por ejemplo el espectro oscuro de CsIBr_2^- indica una estructura del tipo C_{2v} para el anión.

Se han examinado algunos calcogenuros en forma de polvos incluyendo al CO_2 y N_2O (33). Se usó dispersión Raman en la región de reticulación (25 a 200 cm^{-1}) del CO_2 y N_2O usando la excitación del laser de un espectrómetro Cary 81.

Se observaron tres bandas de diferentes intensidades en ambos espectros, se asignaron a módulos llama dos de libración ó balance (librational) debido a la intensidad que presentaron. Las moléculas isoeléctricas N_2O y CO_2 son similares en sus propiedades moleculares, estructura cristalina y espectro de reticulación, lo que hace suponer que las bandas correspondientes se deben a movimientos similares, confirmándose esto con las asignaciones. En el espectro del N_2O aparecen unas bandas anchas, las cuales se creen que se puedan atribuir al desorden cristalino.

Otros de los calcógenos examinados son : -
 C_3S_2 (34) y CS_3^{2-} (35), los aniones tetrahedros: MnO_4^- (36)
 MoS_4^{2-} y WS_4^{2-} (37) , también se estudiaron. Estos tioanio
nes son amarillo y café respectivamente a diferencia del -
color tan familiar del ión permanganato. Todos estos com -
puestos tetrahedrales se estudiaron usando excitación laser
Helio-Neón irradiada sobre el eje.

El estudio Raman de sistemas simétricos no se
ha limitado a moléculas sencillas. Existen reportes de com
plejos aminos. Haas y hall (38), obtuvieron el espectro -
del catión octahedral ($Co(NH_3)_6$)³⁺ y confirmaron la fre -
cuencia de vibración "stretching" del metal-Nitrógeno que
es cerca de 500 cm^{-1} . Se obtuvieron conclusiones simila -
res relativas a las moléculas trans $Pd(NH_3)_2 X_2$ (X= Cl, -
Br. y I) y las moléculas planares $Pd(NH_3)_4 Cl_2$ (39).

El compuesto de hexafluoruro de Xenón (XeF_6)
se conoce en forma de tetrámeros en la fase condensada(40)
DEbido a las dificultades experimentales por la reactividad
del material y por algunas de sus propiedades de la molécul
la que parecen ser únicas, ha sido un problema determinar
su estructura.

En el estudio hecho, se mide el espectro Raman
del XeF_6 a las siguientes temperaturas: para el sólido a
aproximadamente $40^\circ C$, para el líquido a 54° y 92° y para
el vapor a $94^\circ C$ y a dos atmósferas de presión; se usó un -
laser modelo Spectra Physics 125 con una excitación de 6328
A .- La luz esparcida se analizó con un monocromador doble
Spex Modelo 1400. Se estudiaron quince muestras de moléculu

las de XeF_6 y se encontró que todas tenían moléculas de vapor octaédricas de simetría O_h ; presentando tres bandas fundamentales activas en Raman. El espectro del compuesto en fase de vapor es semejante a este patrón, pero difiere en las frecuencias más altas.

Después de una serie de observaciones se concluyó que las moléculas de vapor en el estado basal tienen una simetría más baja que O_h ó bien que tienen algunas propiedades electrónicas poco comunes que influyen marcadamente en la región del espectro que usualmente se considera como la región de vibraciones rotacionales.

La densidad de vapor del XeF_6 sugiere una estructura monómerica. Los resultados en espectroscopia Raman e Infrarrojo en la fase de vapor son:

Raman		Infrarrojo	
$\Delta \nu \dots$	609 (P)	$\nu \dots$	613
	520 (P)		520
	206 (?)		cm ⁻¹

De donde se concluyó que el monómero no debe ser centrosimétrico, ya que existe una actividad dualista. Cabe hacer notar que la estructura octaédrica distorsionada fué predicha antes de obtenerse los resultados.

Se han hecho estudios sobre un número considerable de complejos conteniendo moléculas donadoras de electrones orgánicas; en la Tabla No. V se dá un pequeño sumario de algunos datos acumulados. En la tabla se observa

que el esfuerzo principal se ha concentrado en un estudio serio de la unión ligando-metal, campo de gran interés para la química inorgánica. Existe una serie de proposiciones de frecuencias definidas para las vibraciones "stretching" de N, S, Se, Te, P, As, Sb. Para muchos de los compuestos con siderados, la adición de resultados Raman no ayuda a esclarecer, como se desearía, los datos obtenidos previamente en el Infrarrojo, aún más en otros casos tiende a complicar las asignaciones del problema.

También han sido estudiados un número considerable de sistemas asimétricos, frecuentemente muy coloridos, como por ejemplo los tetrahaleuros de calcógenos (de forma bipiramidal trigonal con una posición ecuatorial vacante), y los dihaluros de dicalcógenos (con simetría C_2 como el peróxido de hidrógeno). La estructura de los tetrahaleuros ha sido tema de algunas discusiones ya que les es posible adaptar:

- a) una estructura covalente
- b) una estructura iónica $MX_3^+X^-$, 6
- c) una estructura de carga transferida $MX_2 \cdot \cdot \cdot X_2$

Se hicieron estudios independientes de las especies del tipo X_2Y_2 ($Y = S, Se$; $X = Cl, Br$).

En el primer caso (41), se describe el espectro laser Raman obtenido del Monocloruro de Sulfuro (S_2Cl_2). - Se usó una fuente laser del tipo Helio-Neón, 6-m, de 6328 Å, obteniéndose velocidades de depolarización Raman nuevas. Se comprobó que la banda en Raman a 449 cm^{-1} reportada anteriormente por otros autores, corresponde a dos fundamentales, una del tipo A y otra del Tipo B, a 446 cm^{-1} y 434 cm^{-1} respectivamente.

La banda a 102 cm^{-1} , correspondiente al módulo de torsión, se encontró que está polarizada y que es activa en lejano Infrarrojo a 106 cm^{-1} . Los datos Raman e Infrarrojo se correlacionaron con el ángulo recto de la configuración de simetría C_2 y se calcularon propiedades termodinámicas para el estado líquido.

En cuanto al segundo caso (48), se estudiaron y determinaron los espectros del conjunto de los cuatro compuestos, poniéndose especial cuidado en identificar bandas provocadas por impurezas. Las frecuencias vibracionales observadas, no estuvieron totalmente de acuerdo con las reportadas anteriormente por otros autores, las asignaciones propuestas se basan en reportes de moléculas relacionadas, además de que no se contraponen a la estructura de simetría propuesta C_2 .

Para la determinación de los espectros se usó un aparato Cary 81, las celdas fueron de vidrio Pyrex selladas para evitar que se descompusieran con la humedad del ambiente.

Con estos estudios se demostró que los resultados aceptados anteriormente estaban en un error, debido a que los compuestos estaban contaminados con productos de desproporción. La facilidad con que el espectro laser Raman puede correrse hace posible examinar productos en bruto sintetizados en formas diferentes, así como seguir el proceso de purificación.

T A B L A V

ESPECTRO LASER RAMAN DE COMPUESTOS COORDINADOS

COMPUESTOS	FRECUENCIAS DE VIBRACIONES STRETCHING				COMENTARIOS
	METAL-LIGANDO, cm^{-1}				
Complejos planares de tiourea y tioureas - sustituidas	Te-S	230			Soluciones y Sólidos (42)
	Te-Cl	245			
	Te-Br	150			
	Te-I	110			
Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	Pt-N	540-529	Pd-N	494	Sólido (43)
Trans-Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	Pt-Cl	318			
Trans-Pt(NH ₃) ₂ X ₂	Pt-Br	206			
(X = Cl, Br y I)	Pt-I	153			
Trans-MX ₂ Y ₂ (M = Pt, Pd; X = Cl, Br, I; Y = Me ₂ S, Me ₂ Se y Me ₂ Te)	M-S	345	M-Cl	330-300	(44)
	M-Se	175	M-Br	215-208	Sólidos (45)
	M-Te	165	M-I	150	
	Módulos internos ligeramente afectados por la formación del complejo.				
ML ₄ ²⁺ y Trans-ML ₂ X ₂ (L= tiourea y selenourea: X= Cl, Br, I; M = Pt, Pd.)	Pt-S	~270	Pd-S	255	Sólidos y Soluciones (46)
	Pt-Se	~190	Pd-Se	180	
cis-MX ₂ Y (M = Pd, Pt; X= Cl, Br, I; Y = Me ₃ P, Me ₃ As y Me ₃ Sb)	M-Cl	300-275	M-P	400-360	Sólidos (47)
	M-Br	200-185	M-As	270	
	M-I	~140	M-Sb	200	

II.- ESTUDIO EN COMPUESTOS FOTOSENSITIVOS

El uso de la excitación por medio del laser, hace posible examinar compuestos fotosensitivos, los cuales se descompondrían con las emisiones de una fuente común de descarga.

Un ejemplo de este tipo de compuestos es el bis (trifluoruro metil) diselenido, el cual se descompone en selenio elemental cuando se le aplica un arco voltaico de mercurio. Sin embargo, con una fuente laser, se pudo obtener un espectro excelente. Se sacaron espectros a compuestos análogos a él como son Me_2S_2 y Me_2Se_2 . (49) .

Las características de torsión de estos compuestos, han sido interpretadas indicando algún carácter Γ_1 en la ligadura calcogeno- calcogeno (50). Los módulos de torsión se presentan de muy baja frecuencia, pero el espesor de la línea espectral angosta de la fuente de excitación laser permite que se puedan observar bandas aún de $\Delta \nu 50\text{cm}^{-1}$.

Otro compuesto examinado típicamente fotosensitivo y además de manejo cuidadoso es el tricloruro de nitrógeno (51) . Este es un compuesto explosivo extremadamente peligroso, es sensitivo casi a cualquier estímulo y especialmente a la radiación de onda corta. Sin embargo, recientemente fué posible obtener su espectro en estado líquido. Debido a las ventajas de instrumentación que presentan los espectrómetros laser Raman, de hacer estudios en muestras diminutas, de cerca de 15mg, fué posible examinarla en una celda especial a prueba de explosiones. Los datos y el espectro obtenido se muestran en la tabla No. VI y el diagrama

T A B L A VI

ESPECTRO LASER RAMAN DEL TRICLORURO DE NITROGENO COMPARADO CON DATOS DE
ESPECIES RELACIONADAS ($\Delta \nu$, cm^{-1}).

COMPUESTO	$\omega_{3,5}$	ω_6	$\omega_{2,4}$	ω_1
NCl_3	254 m (dp)	347 s (p)	637 vw (dp)	535 s (p)
PCl_3	190 s (dp)	257 ms (p)	480 w (dp)	510 s (p)
AsCl_3	159 s (dp)	193 ms (dp)	370 ms (dp)	410 s (p)
SbCl_3	134 s	165 m	320 s	360 s

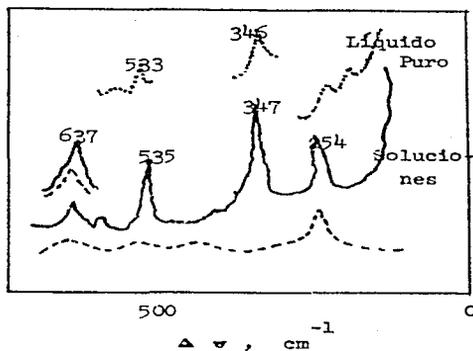


Figura No. XI.- Espectro NCl_3

ma No. XI .

La presencia de cuatro bandas Raman, dos de ellas polarizadas, concuerda con la estructura piramidal (C_{3v}) de la molécula.

Otro tipo de especies fotosensitivas, disponibles para su estudio en espectroscopia Raman, son los compuestos carbonilo de los elementos de transición, los cuales su estabilidad varía y algunos aún se descomponen con radiación roja (52) .

Se han estudiado las especies $V(CO_6)^-$, $Cr(CO_6)$, $Mo(CO_6)$, $W(CO_6)$ y $Re(CO_6)^+$, identificándose doce de las trece frecuencias para el compuesto de vanadio y once en el de Rhenio, calculándose sus constantes de fuerza (K_{M-C}); y que el carácter π de las ligaduras M-C es probablemente del siguiente orden:



Otros compuestos carbonílicos examinados son los hidruros y halogenuros pentacarbonílicos de Manganese y Rhenio (53 y 54), obteniéndose sus espectros con un espectrómetro Perkin-Elmer LR-1 equipado con laser Helio-Neón y con un Cary 81 con excitación de Hg 4358 Å . En el caso de $---(Mn_2(CO)_{10})$ y $BrMn(CO)_5$ se usó la línea roja para su excitación debido a su color. Se propusieron asignaciones de las bandas principales de los hidruros y se llegó a la conclusión, partiendo del espectro y en particular de los datos de polarización de que los datos concuerdan con la simetría C_{4v}

para los hidruros carbonilicos de Manganeso y Rhenio.

En la figura No. XII se comparan las frecuencias "stretching" de carbonilo activas en Raman .

Hyams y Lippincott (55) investigaron el espectro del compuesto $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ es estado líquido, asignando los módulos fundamentales, calcularon constantes de fuerza usando datos de frecuencias de vapor reportadas anteriormente; concluyéndose que las constantes de fuerza eran del siguiente orden:

Co-N > Co-C

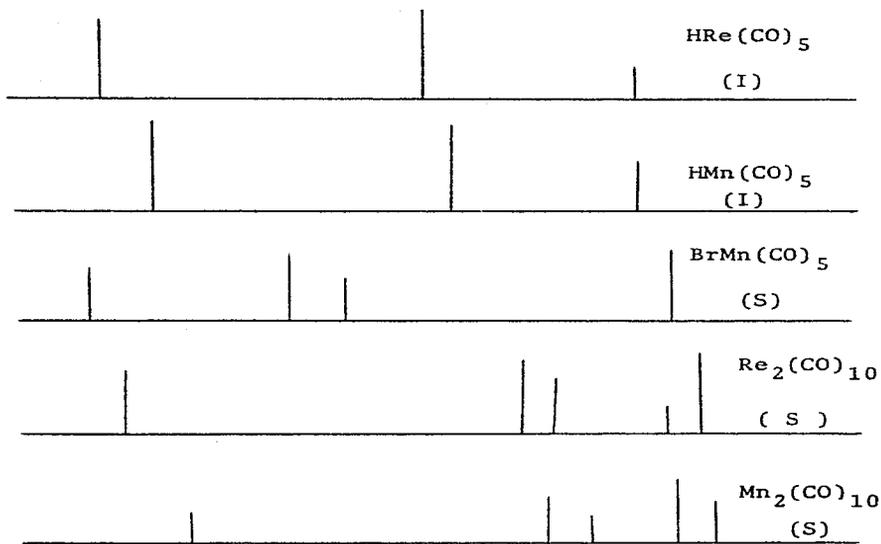


Figura No. XII.- Tabla Comparativa de Frecuencias "Stretching" Raman activas de algunos compuestos-Carbonilicos.

III.- ESTUDIOS DE COMPUESTOS EN SOLUCIONES ACUOSAS

La espectroscopia de Raman ha sido ampliamente aceptada como una herramienta muy útil para el estudio del agua y de compuestos en soluciones acuosas.

Así por ejemplo G.E. Walrafen (56) hizo estudios sobre el agua y el agua deuterada usando fuentes de excitación del tipo del laser de Argón y fotoeléctrico de Mercurio excitado. El espectro Raman del agua deuterada se obtuvo de una solución de 6.2 M de D_2O en H_2O ; en un intervalo de temperatura de 16 a $97^{\circ}C$ y a las frecuencias de 2000 y 3000 cm^{-1} . La presencia de la forma de un hombro en la frecuencia más alta indicó asimetría, esto en unión con otros datos lo llevó a la conclusión de que los contornos O-D observados en el espectro Raman se componen de dos o más componentes.

Por otra parte Miller e Irish (57) estudiaron el sistema ión-agua del nitrato de Cerio (IV), postulando la formación de complejos nitrocerio y complejos de coordinación bidentados de nitrato .

También se hicieron estudios comparativos de soluciones acuosas de vanadatos (V), peroxivanadatos (V) , molibdatos y tungstenatos (VI) a diferentes pH y a concentraciones altas de metal en espectroscopia Raman e Infrarrojo (58).

Los espectros Raman de los productos formados de la hidrólisis de las moléculas tetrahedrales isoestructurales $(CH_3)_2GeCl_2$ y $(CH_3)_2SnCl_2$ (59y60) son eviden-

cias de un gran contraste en la región donde se esperan que aparezcan las vibraciones del esqueleto Metal-Carbono.

Estudios hechos en iones como es el $((\text{CH}_3)_2\text{Tl})^+$ indican que en ausencia de ligadura covalente catión-agua, las vibraciones del tipo órgano-metálicas se pueden tratar en términos de un modelo de tres átomos, obteniéndose una muy buena aproximación.

El compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ (IV) presenta sólo una línea Raman con intensidad apreciablemente fuerte, lo que hace suponer una estructura lineal, mientras que el compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ (IV) presenta cuatro líneas indicando una configuración angular. Aparentemente los compuestos haluro dime-til germánidos son hidrolizados aún en solución de ácidos fuertes dando como producto $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$, mientras que su análogo en estaño da $((\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH}))^{2+}$.

En la figura No. XIII se muestran los espectros de ambos compuestos en solución acuosa (59 y 61).

Muchas de las investigaciones que se han hecho en Raman en soluciones acuosas es con objeto de establecer la tendencia de los diferentes ligandos para desplazar moléculas de agua de la primera esfera de coordinación del ión metal en solución.

Frecuentemente se usan como pruebas ligandos simétricos como los percloratos, sulfatos ó nitratos. La coordinación de estos iones al ión metal da como resultado una baja en la simetría del anión y un espectro Raman -

correspondiente al anión más complejo.

En general la mayoría de los compuestos inorgánicos son insolubles en los disolventes usados para la espectroscopia de Infrarrojo. Los estudios anteriores sobre las vibraciones de los iones, se hacen a menudo siguiendo las técnicas de "Mulls" y de pastilla conteniendo el compuesto cristalino. Frecuentemente las fuerzas en la red cristalina tienden a complicar el espectro.

Por otra parte, es del conocimiento de todos que muchos compuestos iónicos son solubles en agua, pudiéndose obtener con Raman el espectro representativo del ión "libre" en ausencia de los efectos debidos a la red cristalina .

Algunos de los iones y moléculas cuyos espectros se han obtenido en soluciones acuosas son: VO_4^{-3} , $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$, $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $(\text{Sn}(\text{OH})_6)^{-2}$ octahedral y - - - - - $((\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_4)^{-2}$; también se han estudiado complejos en soluciones acuosas como por ejemplo: $(\text{Ag}(\text{CN})_2)^-$, $(\text{Au}(\text{CN})_2)^-$, $(\text{Cu}(\text{CN})_4)^{2-}$, $(\text{Ag}(\text{CN})_4)^{-3}$, $(\text{Hg}(\text{CN})_4)^{-2}$, $(\text{Zn}(\text{CN})_4)^{-2}$, $(\text{Cd}(\text{CN})_4)^{-2}$, $(\text{Co}(\text{CN})_6)^{-3}$ y $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{-3}$ (20) .

Otras soluciones acuosas cuyos estudios son muy interesantes son las de Indio(III) (62). La razón de su interés es que estas tienden a ser muy viscosas. Haciendo uso de las técnicas de laser Raman, se propuso una explicación que dice que en presencia del agua se enclaustra básicamente la mitad del catión $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$.

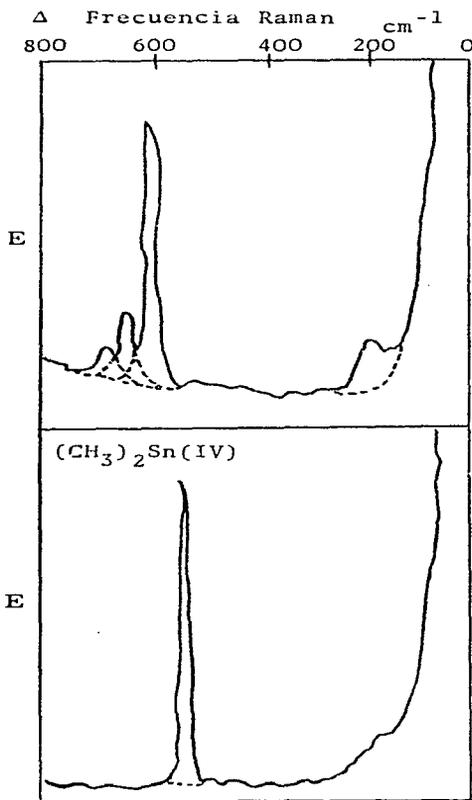


Figura No. XIII.- Espectros Raman de $(\text{CH}_3)_2\text{Ge(IV)}$ y $(\text{CH}_3)_2\text{Sn(IV)}$, en soluciones acuosas abajo de 800 cm^{-1} .

Las medidas de las intensidades Raman proporcionan información sobre el tipo de unión involucradas en ciertas circunstancias. A pesar de que la intensidad de las líneas Raman están directamente relacionadas a la concentración de la solución, se ha hecho poco uso de esta propiedad siendo su atractivo principal el estudio de equilibrio, particularmente de sistemas acuosos.

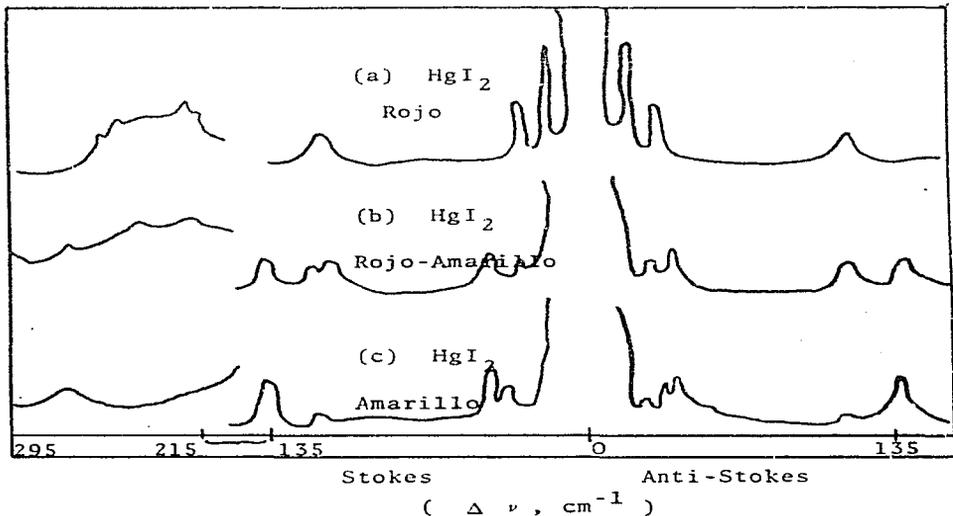


Figura No. XV.-

- (a) Espectro Raman a temperatura ambiente del HgI_2 Rojo
- (b) Espectro Raman de la mezcla de HgI_2 Rojo y amarillo en el punto de conversión de fase incompleta.
- (c) Espectro Raman de HgI_2 Amarillo justo después del punto de transición. Se indican trazas residuales del HgI_2 roja

IV.- ESTUDIOS EN SALES FUNDIDAS

El estudio en sales fundidas, haciendo uso de las técnicas de Laser Raman es otro campo que ha ganado popularidad. El uso de fuentes de excitación laser ha incrementado grandemente la versatilidad de la espectroscopia Raman, ya que el color ha dejado de ser un problema.

Así por ejemplo, el ioduro de Mercurio (63), se ha estudiado en la fase de transición del rojo al amarillo en estado sólido a una temperatura arriba de 126°C. Se sacaron los espectros Raman de los sólidos policristalinos del ioduro de Mercurio rojo y amarillo así como en la forma fundida; se obtuvieron también los espectros en el lejano Infrarrojo para ambas fases sólidas.

Se observaron cambios marcados en los espectros relacionados con las variaciones de la estructura cristalina de las dos formas polimorfas, más bien que debido a los efectos de la temperatura. Los espectros observados se describen en términos de estructura "no" molecular del HgI_2 rojo y de la naturaleza molecular del HgI_2 amarillo.

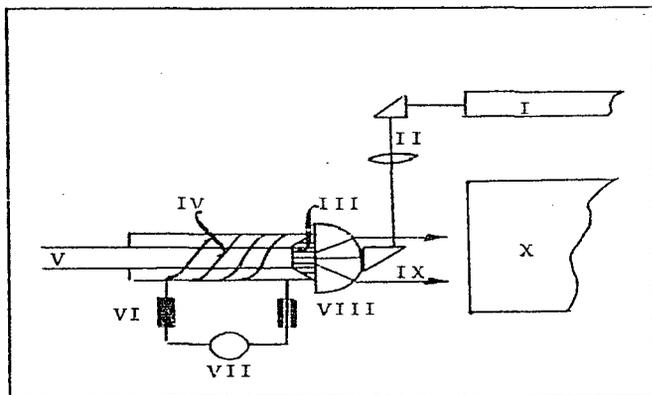
En el ioduro de Mercurio rojo se observaron bandas fuertes a 17.5, 29 y 114 cm^{-1} y bandas débiles a 46 y 246 cm^{-1} . En cambio en el compuesto amarillo se observaron bandas fuertes a 37, 41 y 138 cm^{-1} y una banda débil a 278 cm^{-1} . En la forma fundida se presentan dos bandas Raman a 41 y 139 cm^{-1} ; y en el Infrarrojo se presenta una fuerte absorción a 110 cm^{-1} en el HgI_2 rojo, mientras que en la forma amarilla hay una absorción a 200 cm^{-1} y presenta una banda también entre 40 y 50 cm^{-1} .

Se llegó a demostrar que la forma roja (estable a bajas temperaturas) es "no" molecular, mientras que las especies amarillas y las fundidas son moleculares.

En la Figura No. XIV se esquematiza un aparato laser Raman para sales fundidas; en la Figura No. XV se presentan los espectros correspondientes al HgI_2 rojo y amarillo.

En el caso del cloruro estanoso (64), se hicieron estudios en la forma cristalina y fundida y en la mezcla fundida de cloruro estanoso con cloruro de Potasio a temperaturas de 250 a 600°C. Los resultados demostraron que el cloruro estanoso fundido contiene predominantemente cadenas del tipo $Sn(Cl_2)_n$ con tres átomos de estaño $Sn(II)$ coordinados en un amplio intervalo de temperatura.

Los cambios observados con el aumento de cantidad presente de KCl en las mezclas, se interpretaron como resultado de una depolimerización gradual con la subsecuente formación de iones piramidales $SnCl_3^-$, como se encuentra su análogo en plomo, el cual contiene predominantemente $PbCl_3^-$.



- I.- Laser He-Ne
- II.- Radiación Excitante
- III.- Muestra
- IV.- Alambre Nichrome
- V.- Termo Par
- VI.- Hoja de Al_2O_3
- VII.- Variac
- VIII.- Lente Hemiesférico
- IX.- Radiaciones Raman
- X.- Monocromador

Figura No. XIV.- Esquema de un Aparato Laser-Raman para sales fundidas.

V. - ESTUDIOS EN CRISTALES AISLADOS

La investigación de cristales aislados por espectroscopia Raman se ha facilitado grandemente ya que las características que requieren las fuentes de excitación se satisfacen con las propiedades del rayo Laser. El rayo angosto alineado polarizado y monocromático es ideal y se puede dirigir a los pequeños cristales.

Experimentalmente los sistemas ópticos más usados son los ilustrados en la Figura No. X , porque la interpretación de los resultados es más sencilla. El análisis del espectro obtenido ayuda a hacer asignaciones de los módulos internos de las moléculas o iones y de los módulos externos de las redes cristalinas.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la refracción doble y la actividad óptica del cristal alteran el carácter de depolarización de la radiación dando valores absolutos sin ningún significado si no se tienen las precauciones debidas .

Como se considera que las moléculas ó iones están en una posición estática real en un cristal, entonces al conocer la red cristalina y determinar su simetría, las vibraciones de la molécula y de la red cristalina se pueden designar por tipos de simetría.

La dispersión Raman originada por las vibraciones que alteran la polarizabilidad durante su oscilación del patrón de dispersión (distribución de la luz esparcida) dependen de la simetría de las interacciones de las vibraciones.

La dirección de iluminación y el acoplamiento de polarización con la dirección y polarización de la radiación detectada se pueden describir también en términos de simetría, entonces con un arreglo particular de simetría de radiación y análisis, sólo la luz originada por vibraciones de este tipo de simetría serán detectadas.

Se ha acumulado una cantidad considerable de información acerca de los módulos de reticulación de los cristales aislados en procesos de fotones múltiples y de otros efectos siendo de primordial interés a los químicos físicos.

Con la aplicación de técnicas adecuadas de la ser Raman es posible distinguir formas cristalinas (16).

En el pentacloruro de Fósforo (65) se obtienen datos de los cristales y de depolarización Raman usando excitación laser del tipo Helio-Neón. Se asignaron los módulos internos del anión octahedral PCl_6^- y del catión tetrahedral PCl_4^+ según las clases de simetría de acuerdo con las predichas de los grupos teóricos.

Los espectros vibracionales del sólido VF_5 y del NbF_5 y TaF_5 (66) en estado líquido y sólido; y del líquido SbF_5 se estudiaron con el objeto de investigar la posición de los módulos del "puente de Fluor" y de poder de terminar la esteoquímica de los estados líquidos. En el caso de los espectros Raman del SbF_5 en estados líquido y fundido es el mismo.

En el estudio hecho al azufre romboico (67), se

trató de darle asignaciones a módulos internos y externos con los datos de polarización Raman obtenidos. Se hicieron cálculos de velocidades de depolarización de todos los módulos simétricos a partir de los datos de intensidad del cristal; los datos obtenidos se comparan con los de depolarización observados en solución en CS_2 .

Con las ventajas que presentan las técnicas de laser Raman, principalmente de que las muestras no necesitan de ningún preparativo en especial para su análisis, es probable que se preparen nuevas técnicas más rápidas y más baratas que las de Rayos X u otras técnicas de medidas.

C O N C L U S I O N E S

Este trabajo se ha desarrollado con el objeto de informar sobre los nuevos adelantos hechos en espectroscopia Raman, aplicando laser como fuentes de excitación, así como las ventajas que presentan sus técnicas, así como también con el objeto de que se deje de considerar como trabajo muy laborioso y difícil como era en sus inicios.

Entre las ventajas más relevantes, las cuales han ido sobresaliendo a lo largo del trabajo son:

1.- En primer lugar la versatilidad de sus técnicas, las cuales hacen posible la obtención de datos en muestras de substancias muy coloridas, ya sea en bruto, en frasco ampila sellado, en solución, en líquido o en polvo.

2.- En segundo término, tenemos la facilidad de manipulación y preparación de la muestra, que en muchos casos se concreta a poner la muestra tal cual en la celda.

3.- El poder usar agua como disolvente, es otra ventaja que abre muchas posibilidades en el estudio de compuestos inorgánicos, complejos y en general todos aquellos que puedan disolverse en agua.

4.- La cantidad tan pequeña de muestra necesaria para un análisis que facilita algunas investigaciones, como de substancias cuya síntesis en grandes cantidades es difícil, en materiales explosivos, o en identificación de los condensados de columnas cromatográficas.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- P.J. Hendra and P. M. Stratton .- Laser Raman Spectroscopy.- Chem. Rev. 69, (325-344), 1968.
- 2.- P.J. Hendra and Vear .- Laser Raman Spectroscopy .- Analyst 95, (321-342), 1970.
- 3.- R. Stuart Tobias .- Raman Spectroscopy in Inorganic Chemistry.- J. of Chem. Educ. 44,(2-8), 1967.
- 4.- Drago, R.S.
Physical Methods of Inorganic Chemistry.
Vibration and Rotation Spectroscopy: Infrared, Raman and Microwave.
Pags. 187-238
Van Nostrand - Reinhold
New York, 1965.
- 5.- N.B Colthup, L.H. Daly and S. E.
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.
Academic Press
New York, N.Y.,1964.
- 6.- G.O. Neely.- New Developments in Laser Raman Spectroscopy.- American Laboratory (37-40 & 42-43), March, 1970.
- 7.- M. V. Evans, T.M. Hard and W.F. Murphy.- J. Opt.Soc.-Amer. 56, (1638) , 1966. (1&)
- 8.- I.R. Beattie.- Chem. Brit. .- 5, (347) , 1967. (2&)

- 9.- J. Bryat.- Spectrochim . Acta, 24 A, 9, (1968) (1&)
- 10.- S.P.S. Porto and D.L. Wood .- J. Soc. Amer., 52, (251),
1962 . (1&)
- 11.- G.E. Daniliheva, B.A. Zulov, M. M. Suschinskii, and I.K.
Shuvalov, Soviet Phys. JEPT, 17, (1473), 1063 (1&)
- 12.- R. C.C. Leite and S.P.S. Porto .- J. Opt. Soc. Amer.-
54, (981), 1965. (1&)
- 13.- J.A. Königstein and R. G. Smith.- J.Opt.Soc. Amer.-
54, (1061), 1964. (1&)
- 14.- B. Schröder and M. Stockburger.- Z - Anal. Chem., -
216, (117), 1966. (1&)
- 15.- G.M. Chantry, H.A. Gebbie and C. Hilsum.- Nature, 203,-
(1052), 1964. (1&)
- 16.- M. Delhaye and M. Migeon .- C. R. Acad. Sci., Paris -
Ser. B, 262, (702,1513), 1966. (1&)
- 17.- J. Brandmüller, K. Buchardi, H, Hacker and H.W.Schrötter
Z. Angew Phys., 23, (112), 1967. (1&)
- 18.- J.H.R. Clarke, C. Solomons, and K. Blasusbrahmanyam .-
Rev. Sci. Instrum., 38, (655), 1967 (1&)
- 19.- P.J. Hendra .- The Raman Spectra of Complex Anions of
formula MX_4^{n-} where M is Au III, Pt II or Pd II and X
is a Halogen atom.- J. Chem. Soc. (A), (1298), 1967.

- 20.- R. Stuart Tobias.- Raman Spectroscopy in Inorganic Chemestry.- Part II.- J. Chem. Educ ., 44, (2), (70-77),1967.
- 21.- A. Maccoll.- J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 77,(130),- 1944. (1&)
- 22.- H. Stammreich and R. Forneris.- Spectrochim Acta , 16,- (363), 1960. (1&)
- 23.- J. Hiraishi and T. Shimanouchi.- Spectrochim. Acta 22 A (1483), 1966 (1&)
- 24.- P.J. Hendra and Z.- J. Chem. Soc. (A), (600), 1968.
- 25.- P. J. Hendra and P.J. Park.- Spectrochim. Acta, 23 A - (1635), 1967. (1&)
- 26.- D. M. Adams and D. A. Morris.- Vibrational Spectra of - Halides and Complex Halides. Part II: Hexa chlorostannates and plumbates.- J. Chem. Soc. (A),(1669),1967.
- 27.- J. C. Evans and G Y-S Lo.- Vibrational Spectra of BrO^- , BrO_2^- , Br_3^- and Br_5^- .- Inorg. Chem.,6, (1483-1486), 1967.
- 28.- D. Hartley and M. J. Ware.- Chem. Commun., (912), 1969. (1&)
- 29.- T. Barrowcliffe , I. R. Beattie, P. Day and K. Livingston.- J. of Chem. Soc. (A) (1810), 1967. (1&)

- 30.- D.M. Adams and D.M. Morris.- J. Chem Soc. (A), (2067) -
1967 (1&)
- 31.- P.J. Hendra .- Spectrochim. Acta, 23 A, (2871), 1967
(1&)
- 32.-D.M. Adams and D.M. Morris, J. Chem. Soc.(A),(1666), -
1967. (1&)
- 33.- J.E. Cahill, K.L. Trevil, R.E. Miller and G.E. Leroi. -
Raman Spectra of Polycrystalline CO_2 and N_2O .- J.Chem.
Phys., 47,(3678), 1967.
- 34.- W. Hayden Smith and G. E. Leroi.- Infrared and Raman -
Spectra of Carbon Sulfide.- J. Chem., Phys., 45,(1778),
1966.
- 35.- B. Shröder and M Stokburger.- Z. Anal. Chem., 216 (988),
1966. (1&)
- 36.- P.J. Hendra.- Spectrochim. Acta, 24 A, (125), 1968.
(1&)
- 37.- A. Müller, B. Krebs and G. Gattow.- Spectrochim. Acta -
23 A, (2809), 1967 . (1&)
- 38.- T. E. Haas and J. R. Hall.- Spectrochim. Acta 22 A, -
(988) , 1966.
- 39.- P.J. Hendra.- Spectrochim. Acta, 23 A, (1275),1967.
(1&)

- 40.- E.L. Gasner and H.H. Claassen.- Raman Spectra of Xenon-Hexafluoride.- Inorg. Chem. 6, (1937-9), 1967.
- 41.- E. B. Bradley, M. S. Mathur and C. A. Frengel.- New Measurements of the Infrared and the Raman Spectrum of S_2Cl_2 .- J. Chem. Phys., 47, (4325-28), 1967.
- 42.- P.J. Hendra and Z. Jovic.- Infrared and Raman Spectra - of some Complex between Thiourea and Tellurium (II).Part I and Part II.- J. Chem Soc. (A), (735), 1967; (911), - 1968.
- 43.- P.J. Hendra .- Spectrochim. Acta, 23 A, (1275), 1967. (1&)
- 44.- J.R. Allkins and P.J. Hendra .- The vibrational Spectra of Co-ordination Compounds of Formula Trans-MX₂Y₂ . - Part III. Low Frequency Vibrations of Grup VIII Complex where X = Cl, Br, and I; and Y = Me₂S, Me₂Se and Me₂Te. J. Chem. Soc. (A), (1325), 1967.
- 45.- J. R. Allkins and P.J. Hendra.- Spectrochim. Acta, 24 A, (1305), 1968. (1&)
- 46.- P.J. Hendra and Z. Jovic.- Spectrochim. Acta, 24 A, - - (1713), 1968. (1&)
- 47.- P.J. Hendra and P.J. Park .- Spectrochim. Acta, 25 A, - (227), 1969. (1&)
- 48.- P.J. Hendra and P.J. Park.- The Vibrational Spectra of Sulphur and Slenium Monohalides.- J. Chem. Soc. (A), - (908), 1968.

- 49.- J. R. Allkins, F. Blunt , P. J. Hendra and P.J. Park .-
J. Struct. Chem. (por imprimirse) (1&)
- 50.- F. Blunt, P. J. Hendra and P. J. Park.- J. Chem.Struct.
(por imprimirse) (1&)
- 51.- P.J. Hendra and J. R. McKenzie.- Chem. Commun., (760),
1968. (2&)
- 52.- P.J. Hendra and Qurashi.- On the Bonding in Some --
Transition Metal Hexacarbonyls.- J. Chem. Soc. (A), --
(2963), 1968.
- 53.- A. Davinson and J. W. Faller.- The Raman Spectra of -
Manganese and Rhenium Carbonyl Hydrides and Some Rela-
ted Species.- Inorg. Chem, 6, (4), (45-7), 1967.
- 54.- H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson and J. M. Smith .-
Spectroscopy Studies of Isotopically Substituted Metal
Carbonyls. I: Vibrational Analysis of Metal Pentacarbonyl
Halides.- J. Amer. Chem. Soc., 89, (2844), 1967.
- 55.- R. H. Mann, I. J. Hyams and E. R. Lippincott.- Laser -
Raman Spectrum and Force Constant Calculation of - -
Co(CO)₃NO .- J. Chem. Phys., 48,(11),(4929-43), 1968.
- 56.- G. E. Walrafen Symposium on Applied Spectroscopy, Chi-
cago, III.- 1966.- Raman Spectra Studies of HDO in H₂O
J. Chem. Pys., 48 (244), 1968.
- 57.- J. T. Miller and D. E. Irish.- Can. J. Chem., 45,(147),
1967. (1&)

- 58.- W. P. Griffith and Lesniak.- Raman Studies on Species-
in Aqueous Solutions. Part III.- Vanadates, Molibdates
and Tungstenates.- J. Chem. Soc. (A), (1066), 1969.
- 59.- R.S. Tobias and S. Hutcheson.- J. Organometal Chem., -
(por imprimirse) (7&)
- 60.- M.M. Jones, E. A. Jones, D.F. Harmon and R. T. Semmes.
J. Am. Chem. Soc., 83,(2038), 1961 (7&)
- 61.- M.M. McGrady and R. S. Tobias.- Inorg. Chem., 3,(1157),
1964. (7&)
- 62.- R. E. Hester and W. E. L. Grossman.- Spectrochim.Acta,
23 A, (1945), 1967. (2&)
- 63.- A. J. Melveger, R. K. Khanna, B. R. Guscott and E. R.-
Lippincott .- Low Frequency Laser-Exited Raman Spec -
tral Study of the Red to Yellow Phase Transition in -
Mercury Iodide.- Inorg. Chem, 7, (8), (1630-34),1968.
- 64.- J. H. R. Clarke and C. Solomons.- Raman Spectra and -
the Structure of Molten Stannous Chloride and Molten -
Mixtures of Stannous Chloride and Potassium Chloride .-
J. Chem. Phys., 47, (1823), 1967; 48, (526), 1968.
- 65.- Livingston and Ozin .- Single Crystal Raman Spectra of
Phosphorus Pentachloride.- J. Chem Soc. (A), (2840), -
1969.
- 66.- Beattie, Livingston, Ozin and Reynolds.- Single Crystal
Raman Spectrum os Bismuth Pentafluoride and Antimony -

Tetrachloride Fluoride and Vibrational Spectrum of Vanadium, Niobium, Tantalum and Antimony Pentafluorides.- J. Chem. Soc. (A), (958), 1969.

67.- G. A Ozin.- The Single Crystal Raman Spectrum of Rhombic Sulphur.- J. Chem Soc. (A), (116), 1969.

NOTA:

Las citas bibliográficas señaladas con el signo (§), - no se consultaron, pero se adjunta al número del artículo de donde se tomó el dato.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
ASPECTOS TEORICOS	4
DESARROLLO INSTRUMENTAL	20
Componentes de un Espectrómetro Laser Raman	21
Fuentes de excitación	23
Sistemas de Muestras	26
Monocromadores	31
Sistemas Detectores	34
ESPECTROS EN COMPUESTOS INORGANICOS	37
Estudio en Compuestos Coloridos	39
Estudio en Compuestos Fotosensitivos	51
Estudio de Compuestos en Soluciones Acuosas	56
Estudio en Sales Fundidas	61
Estudio en Cristales Aislados	64
CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFIA	68