

**FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

**CON TRANSFORMADA DE FOURIER**



**MANUEL ALEJANDRO OBANDO PAPAMIJA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**POPAYAN**

**2017**

**FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

**CON TRANSFORMADA DE FOURIER**

**MANUEL ALEJANDRO OBANDO PAPAMIJA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero  
Físico**

**Directora**

**Dra. SONIA GAONA JURADO**

**Grupo de Investigación en Ciencias y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC)**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**POPAYAN**

**2017**

**NOTA DE ACEPTACIÓN**

---

---

---

---

Directora \_\_\_\_\_  
Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado \_\_\_\_\_  
Dr. Alfonso Enrique Ramírez S

Jurado \_\_\_\_\_  
Mg. Luis Fernando Echeverri

Fecha de sustentación: Popayán 21 de junio de 2017

# Agradecimientos

Mi agradecimiento más sincero:

A la Universidad del Cauca y a los profesores del departamento de Física por brindarme las herramientas necesarias para mi desarrollo personal y profesional.

A los integrantes del grupo CYTEMAC, por el apoyo, la compañía y por la mano amiga en el momento que lo necesité.

A la profesora Sonia, que a lo largo de este camino ha sido la encargada de guiarme, de aconsejarme, de abrirme las puertas de su hogar para conocer el cariño de su mamá, y de llevarme paso a paso para culminar esta etapa de mi vida.

A mi madre que ha dedicado su vida en la mía y con quien he aprendido de la entereza para sobreponerse a las dificultades y así poder salir adelante.

A mi padre que siempre ha estado apoyándome y me ha dado las herramientas para sobresalir y ser mejor cada día.

A mis hermanos y hermanas por siempre estar ahí. Por regalarme su cariño y ser incondicionales.

A mi novia por acompañarme de lleno en esta última etapa y ser el motor en los momentos difíciles.

A mi familia y amigos.

Especialmente para mis abuelos.

Gracias de corazón

## Tabla de Contenido

|  |            |
|--|------------|
| <b>RESUMEN</b>   | <b>2</b>   |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>  | <b>3</b>   |
| 1.1. Modelo masa-resorte   | 8          |
| 1.2. Separación de la rotación y la vibración                          | 18         |
| 1.3. Tratamiento cuántico de las vibraciones moleculares               | 37         |
| <b>TRANSFORMADA RÁPIDA DE FOURIER (FFT)</b>                            | <b>45</b>  |
| 2.1. Transformada de Fourier Discreta y Transformada Rápida de Fourier | 46         |
| 2.2. Algoritmo para la DTF   | 49         |
| 2.3. Algoritmo para la FFT   | 57         |
| <b>ESPECTROFOTÓMETRO IR CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</b>         | <b>62</b>  |
| 3.1. Fuente de radiación   | 64         |
| 3.2. Sistema óptico (Interferómetro de Michelson)                      | 66         |
| 3.3. Compartimiento de muestras  | 68         |
| 3.4. Detector de radiación   | 70         |
| 3.5. Procesamiento de la señal   | 73         |
| 3.6. Ventajas de los espectroscopios IR con Transformada de Fourier    | 75         |
| 3.7. Preparación de las muestras                                       | 76         |
| <b>PROCESAMIENTO ESPECTRAL</b>   | <b>86</b>  |
| 4.1. Sustracción espectral   | 88         |
| 4.2. Corrección de la línea base                                       | 94         |
| 4.3. Suavizado espectral   | 98         |
| 4.4. Derivadas espectrales   | 101        |
| 4.5. Deconvolución   | 104        |
| 4.6. Búsqueda de los espectros en base de datos                        | 114        |
| <b>CONCLUSIONES</b>  | <b>117</b> |
| <b>REFERENCIAS</b>   | <b>119</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>  | <b>120</b> |

## Resumen

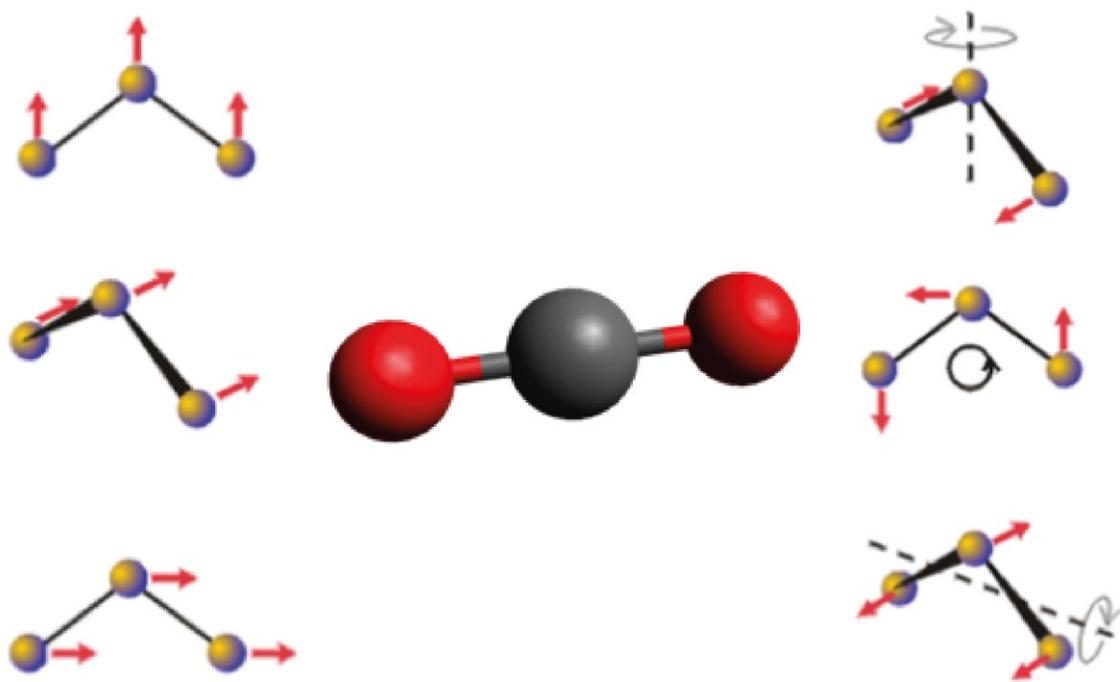
La espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético [1]. Es sin duda una de las técnicas de caracterización de materiales disponibles más importantes con la que cuentan los científicos de hoy en día. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que se pueden estudiar muestras en cualquier conformación: líquidos, soluciones, pastas, polvos, películas, fibras, gases, cada uno de ellas con la técnica adecuada de muestreo.

Esta espectroscopía se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas principalmente por la forma de las superficies de energía potencial molecular y por las masas de los átomos. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa al IR debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente; haciendo la analogía con un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes pueden relacionarse, en una primera aproximación, con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, las frecuencias de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Usando este hecho, la espectroscopía infrarroja es una técnica que utiliza la interacción de la radiación con la materia para determinar los grupos funcionales que existen en la muestra. Con base en los modos vibracionales, los datos que se obtienen se representan en un espectro. El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación, transmitida o absorbida, en función de su longitud de onda; se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, la geometría molecular, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados.

Existen varios tipos de espectroscopía infrarroja y entre ellas se destaca la que emplea la transformada rápida de Fourier. Esta es una familia de técnicas espectroscópicas en las que la muestra es irradiada simultáneamente por todas las longitudes de onda relevantes durante un corto periodo de tiempo. El espectro de absorción es obtenido aplicando un análisis matemático al patrón de energía resultante.

En este documento se presentan los ítems que describen la técnica espectroscópica infrarroja con transformada de Fourier, abarcando el fenómeno físico, la instrumentación y la toma y análisis de espectros. No obstante, ya que es un capítulo introductorio, posteriormente se estudiará cada uno de los ítems por separado.



# Introducción

La espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Es sin duda una de las técnicas de caracterización de materiales disponibles más importantes con la que cuentan los científicos de hoy en día.

La espectroscopia IR se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Este tipo de espectroscopía cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común la espectroscopia de absorción. Puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. De acuerdo con la región del infrarrojo, la técnica se divide en:

- Espectroscopia del Infrarrojo cercano (SIR)
- Espectroscopia del infrarrojo medio (MIR)
- Espectroscopia del infrarrojo lejano (FIR)

La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja se basan en el empleo del IR medio ( $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ).

El primer espectrómetro de infrarrojo se construyó en 1835. La espectroscopia infrarroja se expandió rápidamente hacia el estudio y caracterización química de materiales. Para el año 1900 la EIR se convirtió en una importante herramienta para la identificación y caracterización de compuestos químicos y materiales. En 1950 se aplicó la espectroscopia IR a moléculas complicadas, tales como proteínas. Estudios posteriores demostraron que la espectroscopía de IR también podría ser utilizada para estudiar las moléculas biológicas, tales como proteínas, ADN y las membranas, posibilitando su uso en las ciencias biológicas.

Aun si los espectrómetro de infrarrojo datan de 1835, los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FTIR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos.

Hoy en día, casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo. Como primera aproximación, un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar qué fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida (IR de absorción). La energía particular a la que aparece cada banda en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

En la actualidad, para aplicaciones de índole general en las que se necesita una elevada sensibilidad y rapidez, los espectrómetros de infrarrojo más utilizados son de dos tipos, los *Dispersivos* y los *Multiplex* o de *Transformada de Fourier*. Los primeros son espectrofotómetros de doble haz que utilizan redes de reflexión para la dispersión, cuyo diseño y construcción son parecidos a los espectrofotómetros ultravioleta/visible. Los de Transformada de Fourier, comúnmente llamados FTIR (Fourier Transform Infrared) se

basan en el fenómeno de la interferencia (interferómetro de Michelson) y funcionan con señales en el dominio del tiempo.

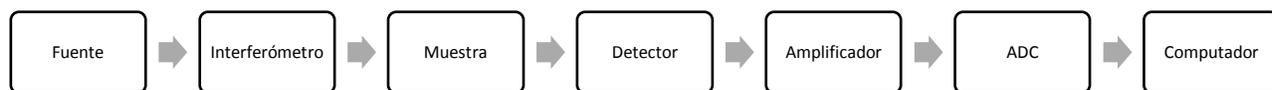


Figura 1.1. Componentes básicos de un espectrómetro FTIR

La Transformada Rápida de Fourier (FFT, Fast Fourier Transform) es una herramienta fundamental en el procesamiento digital de señales [2]. Su origen es relativamente reciente puesto que fueron J. W. Cooley y J.W Tukey, quienes hacia 1965 abordaron por primera vez el problema de la programación de un algoritmo para el cálculo de series complejas. El algoritmo FFT permite calcular la transformada de Fourier discreta (DFT) y su inversa haciendo uso de un algoritmo que disminuye el número cálculos y por lo tanto el tiempo de cómputo. El FFT es de gran importancia en una amplia variedad de aplicaciones, desde el tratamiento digital de señales y filtrado digital en general, a la resolución de ecuaciones en derivadas parciales o los algoritmos de multiplicación rápida de grandes enteros. El algoritmo FFT reduce el tiempo de cálculo de  $n^2$  pasos a  $n\log_2(n)$ .

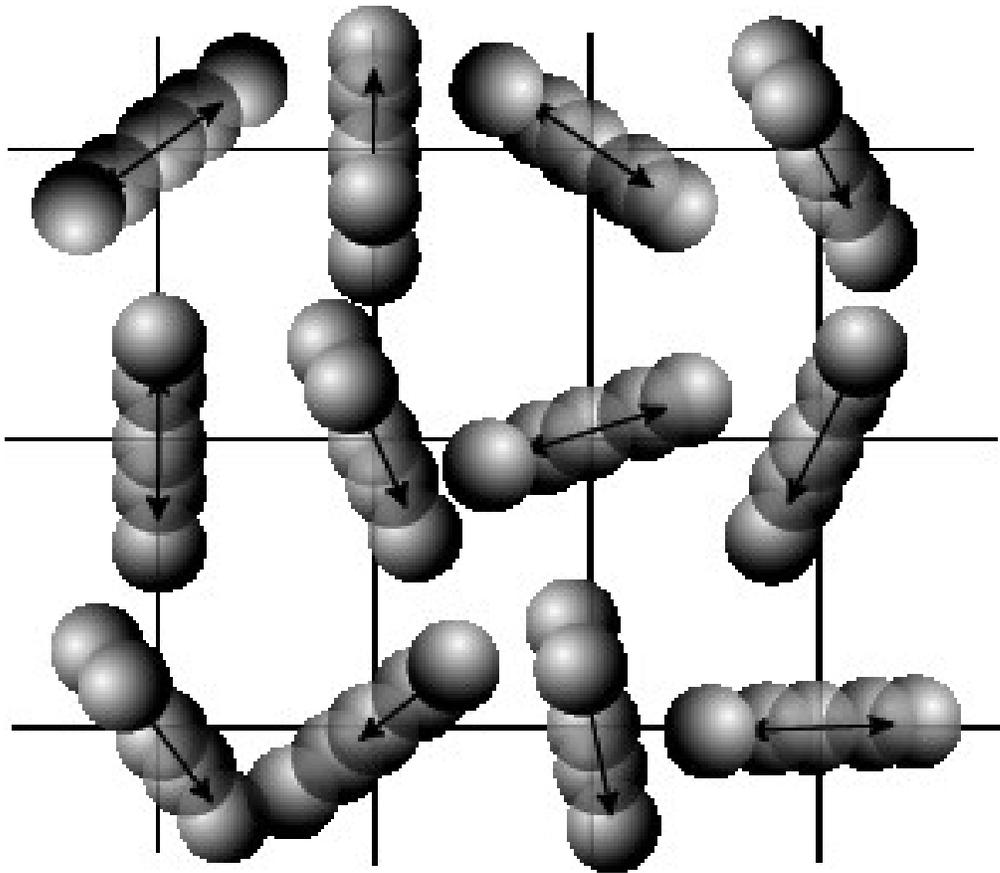
Por lo que respecta a las muestras, la Espectroscopia IR es una técnica versátil que permite obtener espectros de sólidos, líquidos y gases utilizando en cada caso las celdas o soportes adecuados. El material de soporte debe ser transparente a la radiación incidente, siendo que los haluros alcalinos son los que más se emplean en los métodos de transmisión (NaCl, KBr, KCl etc.).

Una vez que se registra el espectro, sigue la etapa crucial de interpretación del mismo. Por suerte ésta se simplifica, debido a que las bandas se pueden asignar a partes concretas de la molécula que producen lo que se llama frecuencias de grupo: independientemente de a qué esté unido, un grupo funcional absorbe radiación (genera una banda de IR) en un intervalo concreto de frecuencias. Así, las frecuencias de grupo permiten establecer si está presente o ausente en la muestra un grupo funcional dado.

La espectrofotometría en el infrarrojo ofrece la posibilidad de caracterizar un número extraordinariamente grande de sustancias en sus diferentes estados. La singularidad del espectro infrarrojo conduce a un grado de especificidad que es igualado o superado por relativamente pocos métodos analíticos. Con la excepción de las moléculas homonucleares, todas las especies moleculares orgánicas e inorgánicas absorben en la región del infrarrojo. Esta especificidad ha encontrado una particular aplicación en el análisis de mezclas de compuestos orgánicos estrechamente relacionados.

En este documento se reporta la información colectada durante el trabajo de grado, en modalidad seminario, acerca de las características de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Para ello, se inició con un estudio del fundamento físico de la espectroscopía infrarroja, información que se detalla en el capítulo I (Vibraciones moleculares y Espectroscopía Vibracional). A su vez, el capítulo II contiene información básica sobre el método basado en la Transformada Rápida de Fourier. El capítulo III, Espectrofotómetro IR, se destinó para el análisis instrumental: el espectrofotómetro, su funcionamiento, los componentes y las diferentes etapas de instrumentación. Finalmente en el capítulo IV, Espectrofotómetro IR, se hace un análisis del tipo de tratamiento al que deben someterse los espectros (procesos de refinación) hasta obtener el espectro del que se obtendrá la información de la muestra analizada.



## Capítulo I

# Vibraciones moleculares y Espectroscopia vibracional

Las moléculas están constituidas por átomos “enlazados” en continuo movimiento que requiere análisis desde la mecánica cuántica. Este “movimiento cuántico” puede ser clasificado en tres tipos: dos movimientos externos (traslación y rotación) y un movimiento interno (vibración).

Los movimientos de traslación y rotación cambian fuertemente la geometría molecular; por su parte, el movimiento de vibración (movimiento interno de los átomos en la molécula), es de tipo armónico, al menos en una primera aproximación, lo que significa que los átomos oscilan en torno a su posición de equilibrio, incluso a la temperatura del cero absoluto.

La espectroscopía infrarroja se basa en excitaciones de tipo vibracional, por lo que el movimiento vibracional es el de interés para el estudio de esta espectroscopía. Para facilitar el análisis del movimiento molecular se ha planteado un modelo simplificado basado en el esquema masa-resorte. En este capítulo se presentan los desarrollos matemáticos base del modelo masa-resorte, además de las bases físicas de las vibraciones moleculares a partir del análisis de la vibración de una y dos partículas conectadas por un resorte. Se exponen además las ideas fundamentales de la espectroscopía vibracional.

### **1.1. Modelo masa-resorte**

En este apartado se analizará el modelo más simple de vibración molecular: modelo masa-resorte, lo que permite distinguir dos tipos de movimiento molecular (traslación y vibración) dependientes del tipo de desplazamiento relativo entre los átomos constituyentes [3].

Como paso siguiente se analizará la vibración y rotación de moléculas, obteniendo ecuaciones para cada tipo de movimiento a partir de la expresión para la energía total. Posteriormente se hace la aproximación a pequeñas vibraciones (lo que está de acuerdo con la realidad física de la vibración molecular) agregando un ejemplo específico, una molécula lineal triatómica. Finalmente se hace el análisis cuántico identificando aquellos estados que son permitidos para las diferentes frecuencias de vibración.

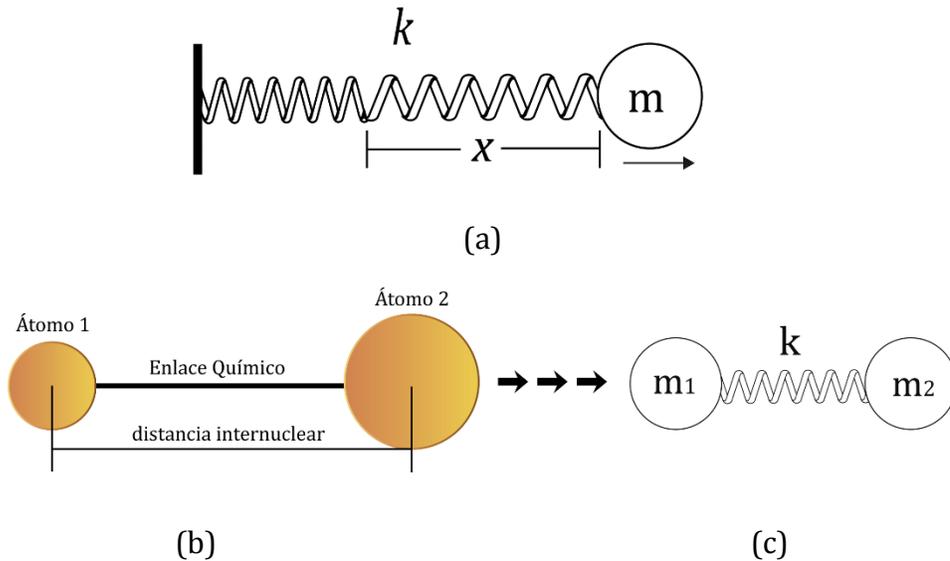
Este modelo parte de tres aproximaciones fundamentales:

- ✓ Los átomos vibran en torno a posiciones de equilibrio.
- ✓ Los átomos de la molécula se representan por las masas del sistema y se asume que toda la masa está concentrada en un punto.
- ✓ Los enlaces químicos, de longitudes variables, son equivalentes a resortes sin masa y obedecen a la Ley de Hooke.

La representación gráfica del modelo se muestra en la figura 1.1

A temperatura ambiente, los átomos en una molécula, unidos por un enlace de constante de fuerza  $k$ , están en continuo movimiento vibratorio alrededor de sus posiciones de equilibrio, lo que determina niveles de energía vibracional en la molécula. En moléculas sencillas es posible definir los tipos de vibraciones e identificar la radiación electromagnética que puede ser absorbida para modificar su estado vibracional. Analizar moléculas complejas es un proceso más difícil, tanto por el elevado número de vibraciones, como por las interacciones entre los distintos centros vibratoriales.

A continuación se establece la matemática básica inmersa en la figura 1.1.a, mostrando cómo se obtiene clásicamente la vibración de una partícula simple. Los desarrollos serán útiles para posteriores cálculos con más de una partícula.



**Figura 1.1** Modelo masa-resorte: (a) átomo como masa, enlace como resorte de constante  $k$ . (b) Enlace químico entre dos átomos. (c) Modelos masa-resorte con dos partículas

Antes de proceder con el problema de la naturaleza de la vibración es importante mostrar que la Ley de Hooke implica que la energía potencial de una masa incrementa parabólicamente, cuando la masa se mueve en cualquier dirección de la posición de equilibrio.

El trabajo para desplazar una masa una distancia  $dx$  es  $\vec{f}_{aplicada} \cdot d\vec{x}$ , y este trabajo es almacenado como una energía potencial  $U$ .

Así

$$dU = \vec{f}_{aplicada} \cdot d\vec{x} \quad (1.1)$$

Al referirse a la fuerza aplicada para desplazar la masa, se está hablando también de la fuerza que la masa hace sobre el resorte:

$$f_{aplicada} = f_{masa-resorte}$$

Es más conveniente tratar con la fuerza que el resorte ejerce sobre la partícula, esta fuerza es en magnitud igual a la fuerza aplicada, pero en diferente dirección.

$$f_{masa-resorte} = -f_{resorte-masa} = f \quad (1.2)$$

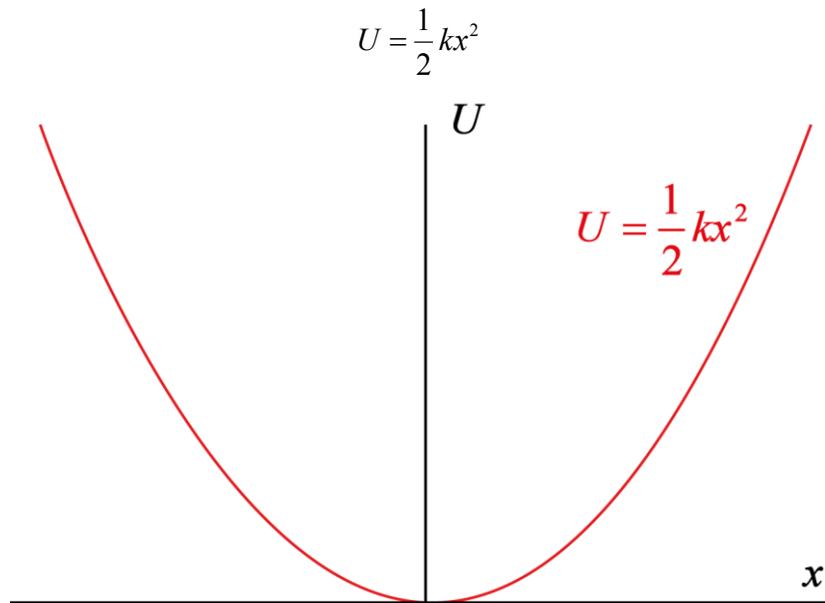
Por lo tanto,

$$dU = -\vec{f} \cdot d\vec{x} \quad \text{o} \quad \frac{dU}{dx} = -f \quad (1.3)$$

La anterior es la relación general entre la fuerza y la energía potencial. En el caso particular de la Ley de Hooke, donde  $f = -k.x$ , la derivada de la energía potencial es

$$\frac{dU}{dx} = kx \quad \text{o} \quad dU = kx dx \quad (1.4)$$

En la posición de equilibrio la energía potencial se asume igual a cero. Integrando se obtiene:



**Figura. 1.2** Curva de energía potencial modelo masa-resorte

Con las anteriores ecuaciones es posible describir el movimiento de una partícula sujeta a un resorte. Un camino es haciendo la sustitución en la segunda Ley de Newton  $f = ma$ , con lo que se obtiene

$$-kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad \text{ó} \quad -kx = m\ddot{x} \quad (1.5)$$

A menudo es más conveniente comenzar con las definiciones de la energía cinética y la energía potencial de la partícula.

$$\text{Energía Cinética: } T = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 \quad \text{Energía potencial: } U = \frac{1}{2} kx^2$$

Una ecuación equivalente a la ecuación de la segunda ley de Newton, que puede ser usada para resolver el problema del movimiento de la partícula, es la ecuación de Lagrange<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> La mecánica lagrangiana es una reformulación de la mecánica clásica introducida por Joseph-Louis de Lagrange en 1788. En la mecánica lagrangiana, la trayectoria de un objeto es obtenida encontrando la trayectoria que minimiza la acción, que es la integral del lagrangiano, L, en el tiempo; siendo éste la energía cinética del objeto menos la energía potencial del mismo:  $L=T-V$ . A diferencia de las leyes de Newton, la forma de las ecuaciones del movimiento no depende del sistema de referencia elegido.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dT}{d\dot{x}} \right) + \left( \frac{dU}{dx} \right) = 0 \quad (1.6)$$

Se tiene que,

$$\frac{dT}{d\dot{x}} = m\dot{x} \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{dT}{d\dot{x}} \right) = m\ddot{x} \quad \frac{dU}{dx} = kx \quad (1.7)$$

Llevando (1.7) a (1.6) se tiene que:

$$m\ddot{x} + kx = 0 \quad (1.8)$$

La ecuación diferencial (1.8) tiene una solución de la forma:  $x(t) = A \cos(2\pi\nu t + \varphi)$   
(1.9)

Con  $\nu$  siendo la frecuencia de vibración dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.10)$$

Esta ecuación es un importante resultado de la mecánica clásica. Muestra que una partícula con masa  $m$  sujeta por un resorte de constante de fuerza  $k$  vibra con frecuencia  $\nu$ , única frecuencia permitida.

Los resultados de la mecánica cuántica difieren de lo encontrado hasta el momento (no todas las energías de vibración serán permitidas), pero se verá más adelante que la solución cuántica tiene similitud con lo estudiado hasta el momento.

Un sistema macroscópico de dos partículas unidas por un resorte se puede semejar al problema de estudiar la naturaleza del movimiento de una molécula diatómica [4], donde las partículas, por simplicidad, solo se moverán a lo largo de la línea de enlace. La representación matemática del modelo y las ecuaciones matemáticas respectivas se presentan en la tabla 1.

Si  $x_1$  y  $x_2$  representan los desplazamientos de las partículas de masa  $m_1$  y  $m_2$  con respecto al centro de masa y el resorte obedece la ley de Hooke, las energías cinética y potencial pueden ser escritas como:

$$T = \frac{1}{2}(m_1\dot{x}_1^2 + m_2\dot{x}_2^2) \quad \text{y} \quad U = \frac{1}{2}k(x_2 - x_1)^2 \quad (1.11)$$

Aunque se podía abordar el problema haciendo uso de las ecuaciones mostradas en la Tabla 1, es más conveniente realizar el procedimiento del estudio del movimiento usando la ecuación de Lagrange, ya que será de gran utilidad para estudiar mas adelante sistemas moleculares.

---


$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dL}{dq_i} \right) + \left( \frac{dL}{dq_i} \right) = 0$$

Para cada partícula  $i$  se escribe la ecuación de Lagrange como

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) + \frac{\partial U}{\partial x_i} = 0 \quad (1.12)$$

**Tabla 1.** Representación matemática del modelo masa-resorte para la vibración molecular diatómica.

|  |                                     |                                     |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
|  |                                     |                                     |
| $x_1, x_2$ : <b>Desplazamientos respecto al centro de masa</b> |                                     |                                     |
| Diagrama de cuerpo Libre                                       | $k(x_1 - x_2)$                      | $k(x_2 - x_1)$                      |
| Ley de Newton  | $m_1 \ddot{x}_1 - k(x_1 - x_2)$     | $m_2 \ddot{x}_2 + k(x_2 - x_1)$     |
| Ecuaciones de Movimiento                                       | $m_1 \ddot{x}_1 - k(x_2 - x_1) = 0$ | $m_2 \ddot{x}_2 + k(x_2 - x_1) = 0$ |

Ya que las partículas se encuentran simultáneamente en movimiento, resultarán dos ecuaciones con dos incógnitas. Para resolverlas se pueden asumir dos soluciones para cada uno de los desplazamientos.

De la ecuación de Lagrange se obtiene que:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_1} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial}{\partial \dot{x}_1} \left( \frac{1}{2} (m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2) \right) \right) = m_1 \ddot{x}_1 \quad (1.13)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_2} \right) = m_2 \ddot{x}_2 ; \quad \frac{\partial U}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{1}{2} k (x_2 - x_1)^2 \right) = -k(x_2 - x_1) ; \quad \frac{\partial U}{\partial x_2} = k(x_2 - x_1) \quad (1.14)$$

Por lo tanto el sistema de ecuaciones obtenido es:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{x}_1 - k(x_2 - x_1) &= 0 \\ m_2 \ddot{x}_2 + k(x_2 - x_1) &= 0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

De la misma manera que se procedió con la partícula simple, se asumen soluciones para cada uno de los desplazamientos.  $A_1$  y  $A_2$  pueden ser amplitudes diferentes, pero si se encuentra una solución vibratoria, la frecuencia encontrada corresponderá a todo el sistema, es decir, será la misma para ambas partículas.

$$\begin{aligned}x_1(t) &= A_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \\x_2(t) &= A_2 \cos(2\pi\nu t + \varphi)\end{aligned}\tag{1.16}$$

Con sus respectivas segundas derivadas

$$\ddot{x}_1 = -4\pi^2\nu^2 A_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad , \quad \ddot{x}_2 = -4\pi^2\nu^2 A_2 \cos(2\pi\nu t + \varphi)\tag{1.17}$$

Sustituyendo en la ecuación (1.15) se obtiene

$$\begin{aligned}m_1(-4\pi^2\nu^2 A_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi)) - k[A_2 \cos(2\pi\nu t + \varphi) - A_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi)] &= 0 \\m_2(-4\pi^2\nu^2 A_2 \cos(2\pi\nu t + \varphi)) + k[A_2 \cos(2\pi\nu t + \varphi) - A_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi)] &= 0 \\m_1(-4\pi^2\nu^2 A_1) - k(A_2 - A_1) &= 0 \\m_2(-4\pi^2\nu^2 A_2) + k(A_2 - A_1) &= 0\end{aligned}\tag{1.18}$$

Para hallar una relación para  $\nu$  se puede eliminar  $A_1$  o  $A_2$  de estas ecuaciones. Esto es conveniente ya que cuando se tienen ecuaciones lineales homogéneas, existen soluciones no triviales para las amplitudes solo si el determinante de sus coeficientes es cero, es decir, el determinante de:

$$\begin{pmatrix} k - 4\pi^2\nu^2 m_1 & -k \\ -k & k - 4\pi^2\nu^2 m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}\tag{1.19}$$

Por tanto,

$$\begin{vmatrix} k - m_1 4\pi^2\nu^2 & -k \\ -k & k - m_2 4\pi^2\nu^2 \end{vmatrix} = 0$$

De donde,

$$\begin{aligned}(k - m_1 4\pi^2\nu^2)(k - m_2 4\pi^2\nu^2) - k^2 &= 0 \\km_2 4\pi^2\nu^2 - km_1 4\pi^2\nu^2 + m_1 m_2 (4\pi^2\nu^2)^2 &= 0\end{aligned}\tag{1.20}$$

Y finalmente

$$-k 4\pi^2\nu^2 (m_2 + m_1) + m_1 m_2 (4\pi^2\nu^2)^2 = 0\tag{1.21}$$

Cuyas raíces son:

$$\nu = 0 \quad \text{y} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.22)$$

Donde  $\mu$  es la masa reducida del sistema de átomos, dada por

$$\left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right) = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu} \quad (1.23)$$

De acuerdo con (1.22) hay dos frecuencias naturales para el sistema; para identificar el tipo de movimiento, el paso siguiente es encontrar la relación entre las amplitudes.

La solución  $\nu = 0$  llevada a (1.18) da

$$A_1 = A_2$$

Y por tanto,

$$x_1 = x_2$$

Así, el movimiento correspondiente a  $\nu = 0$  consiste en un desplazamiento de la partículas, en la misma cantidad y dirección, es decir, un movimiento de traslación del sistema como un todo.

La solución no trivial para  $\nu$  dada por (1.22), substituída en (1.18), da la relación entre las amplitudes y los desplazamientos, con las masas, así:

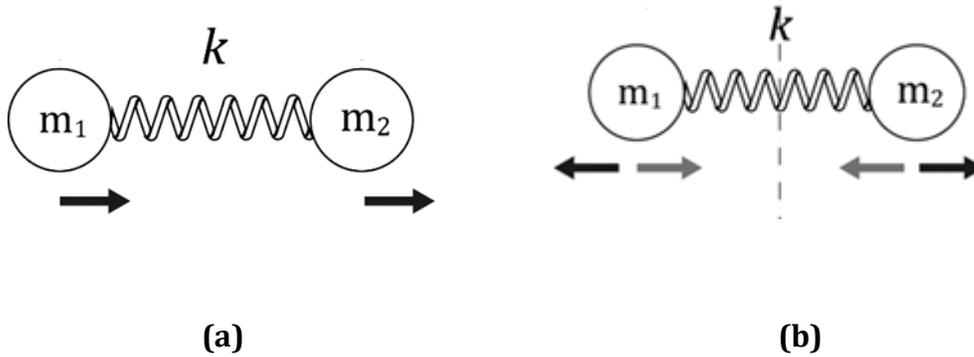
$$\frac{A_1}{A_2} = -\frac{m_2}{m_1} \quad \text{y} \quad \frac{x_1}{x_2} = -\frac{m_2}{m_1} \quad (1.24)$$

Si las dos masas son iguales se obtiene  $A_1 = -A_2$  y  $x_1 = -x_2$ ; es decir, un movimiento con frecuencia dada por (1.22) se obtiene cuando las masas se mueven con desplazamiento igual en módulo y en sentido contrario desde su posición de equilibrio, movimiento que corresponde a una vibración. Si las masas no son iguales el módulo cambia, siendo que la vibración de la partícula con menor masa tendrá una amplitud mayor que la de la partícula con más masa.

En la tabla 2 se resumen los resultados anteriores y en la figura 1.3 se representan las dos situaciones encontradas.

**Tabla 2.** Frecuencias de traslación y vibración de una molécula diatómica

| Solución uno | Solución dos  |
|--------------|---|
| $\nu = 0$    | $\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ |
| $A_1 = A_2$  | $A_1 = -A_2$  |
| Traslación   | Vibración   |



**Figura 1.3** (a) Traslación, (b) Vibración.

El análisis del sistema de dos partículas también puede ser hecho haciendo uso de las ecuaciones de Lagrange, para ello se introduce una coordenada interna y la coordenada del centro de masa, así, en lugar de desplazamientos  $x_1$  y  $x_2$ , se puede elegir la siguiente coordenada:

$$q = x_2 - x_1 \quad (1.25)$$

Con lo que  $q$  representa la medida del desplazamiento entre la partícula y la posición de equilibrio. La coordenada del centro de masas será representada por  $X$ :

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad (1.26)$$

En términos de estas coordenadas es directo escribir la energía potencial y cinética:

$$U = \frac{1}{2} k (x_2 - x_1)^2 = \frac{1}{2} k q^2 \quad (1.27)$$

Para escribir la energía cinética, se parte de

$$T = \frac{1}{2} (m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2)$$

Y se expresan  $x_1$  y  $x_2$  en términos de  $X$  y  $q$  de acuerdo con (1.25) y (1.26):

$$x_1 = X - \frac{m_2}{m_1 + m_2} q \quad \text{y} \quad x_2 = X + \frac{m_1}{m_1 + m_2} q \quad (1.28)$$

Por lo tanto,

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{X}^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \dot{q}^2 \quad (1.29)$$

El siguiente paso es aplicar la ecuación de Lagrange tanto para la coordenada  $q$  como para la coordenada  $X$ .

➤ Para  $q$ :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right) = \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \ddot{q} \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial q} \right) = kq \quad (1.30)$$

De donde

$$\left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \ddot{q} + kq = 0 \quad \text{ó} \quad \mu \ddot{q} + kq = 0 \quad (1.31)$$

La ecuación obtenida es idéntica a (1.8) que corresponde a la vibración de una partícula simple, sólo cambia en notación la masa  $m$  por  $\mu$  y el desplazamiento  $x$  por  $q$ , respectivamente. Por lo tanto la solución es

$$\boxed{q = A \cos(2\pi \nu t + \varphi)} \quad \text{con} \quad \boxed{\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}} \quad (1.32)$$

➤ Para  $X$ :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{X}} \right) = (m_1 + m_2) \ddot{X} \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right) = 0 \quad (1.33)$$

Por lo tanto la ecuación de Lagrange estará dada por sólo un término correspondiente a la energía cinética

$$(m_1 + m_2) \ddot{X} = 0 \Rightarrow \ddot{X} = 0 \quad (1.34)$$

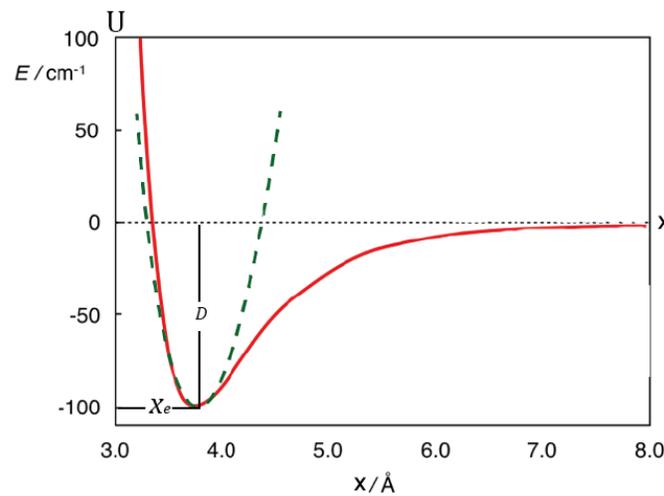
Una solución para análoga a la (1.32) sería de la forma

$$X = A \cos(2\pi \nu t + \varphi) \quad \text{con} \quad \nu = 0$$

Además, la solución para (1.34) lleva a  $\dot{X} = \text{constante}$ , y recordando que  $X$  es la coordenada del centro de masa, la interpretación directa es que la velocidad del centro de masa en el sistema es constante.

Como se observa, con el desarrollo hecho haciendo uso de la ecuación de Lagrange se reconocen directamente los modos de vibración y traslación del sistema, mientras que con el formalismo newtoniano es necesario resolver las ecuaciones involucradas antes de poder concluir sobre el tipo de movimiento.

La representación de la energía potencial para una molécula diatómica se puede observar en la figura 1.4. Hay un valor mínimo de energía (negativo) que corresponde a la energía de enlace entre los átomos ( $X_e$ ), este valor corresponde a una distancia “de equilibrio” entre átomos. Si esta distancia aumenta, la energía de enlace aumenta, tendiendo a cero para valores muy grandes de  $X_e$ , es decir, ya no hay enlace. Por otro lado, cuando  $X_e$  disminuye, la energía aumenta de nuevo como producto de repulsiones entre núcleos. Una forma de representar, de forma aproximada, la variación de la energía potencial,  $U$ , con la distancia interatómica en una molécula de este tipo es mediante la denominada curva de Morse.



**Figura 1.4.** Línea verde ( Curva de oscilador armónico) . Línea Roja ( Curva de Morse)

La curva de Morse posee un mínimo de energía,  $D$  (energía de disociación de la molécula), a la distancia  $X_e$ , (distancia de equilibrio entre los átomos de la molécula). La ecuación de Morse es empírica y tiene la forma

$$U(x) = D \left[ 1 - e^{-a(x-x_e)} \right]^2 \quad (1.35)$$

En esta ecuación,  $a$ , es un parámetro característico de cada enlace, y  $x$  es la distancia entre los átomos. En las proximidades del equilibrio,  $(x - x_e) \rightarrow 0$ , las curvas de Morse puede escribirse como

$$U(x) = D \left[ 1 - e^{-a(x-x_e)} \right]^2 \approx D \left[ 1 - (1 - a(x-x_e)) \right]^2 \approx Da^2 (x-x_e)^2 \quad (1.36)$$

La ecuación obtenida coincide con la de un oscilador armónico siendo  $k \approx 2Da^2$

$$U(x) = \frac{1}{2} k (x - x_e)^2 = Da^2 (x - x_e)^2 \quad (1.37)$$

Puede observarse en la figura cómo las curvas del oscilador armónico, y la curva de Morse, coinciden alrededor de la posición del mínimo de energía. Los enlaces de las molécula no son rígidos, al contrario, los átomos están constantemente oscilando alrededor de cierta posición de equilibrio,  $x_e$ . Si se le trasmite energía a dicha molécula la oscilación de los átomos aumenta. Cuando se transfiere la suficiente energía (una cantidad igual a  $D$ ), los átomos se separan hasta que ocurre la disociación de la molécula.

## 1.2. Separación de la rotación y la vibración

El camino lógico para iniciar el tratamiento matemático de la vibración y la rotación de una molécula es usar las expresiones clásicas para las energías cinéticas y potenciales de la molécula en términos de las coordenadas de los átomos, y a partir de ellas obtener las ecuaciones de energía correspondiente a la vibración, la rotación y la traslación. Después de esto, se debe probar que cuando se usa un sistema de coordenadas adecuado, puede hacerse una aproximación para la cual la ecuación de onda correspondiente a todo el movimiento puede ser separada en tres ecuaciones que corresponderán cada una a movimientos de tipo traslacional, rotacional y vibracional.

De acuerdo con el modelo masa-resorte, los átomos de las moléculas se consideran como masas puntuales, conectadas por fuerzas elásticas que los mantienen cerca de sus posiciones de equilibrio [5]. Para hacer un tratamiento riguroso, se debe iniciar con la determinación de la energía cinética en términos de un adecuado conjunto de coordenadas. Se elegirán las coordenadas cartesianas  $X, Y, Z$  (sistema inercial), para la posición del centro de masa  $g$ , los tres ángulos de Euler  $\theta, \phi, \gamma$  para la orientación del conjunto de ejes coordenados  $x, y, z$  cuyo origen coincide con el centro de masa, y finalmente,  $3N-6$  coordenadas normales que dan la posición relativa de los átomos entre sí respecto al sistema de rotación de ejes  $(x, y, z)$ . Los métodos vectoriales son especialmente útiles para este problema. La posición de los  $\alpha$  átomos está dada por el vector  $\vec{r}_\alpha$  con componentes  $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$  respecto al punto  $g$  (centro de masa de las partículas). Las coordenadas del punto  $g$  están determinadas por el vector  $\vec{R}$  como se indica en la figura 1.2.

La posición de equilibrio de los  $\alpha$  átomos de masa  $m_\alpha$  está descrita por  $a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha$ , un vector fijo al movimiento del sistema de ejes. Con lo anterior, el desplazamiento a partir de la posición de equilibrio (medida respecto a la molécula en reposo en la posición de equilibrio), estará dado por

$$\delta x_\alpha = x_\alpha - a_\alpha, \delta y_\alpha = y_\alpha - b_\alpha \text{ y } \delta z_\alpha = z_\alpha - c_\alpha \quad (1.38)$$

De la condiciones de que el origen se encuentre en el centro de masa de obtiene que

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} x_{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} y_{\alpha} = 0 \quad (1.39)$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} z_{\alpha} = 0$$

Expresiones similares se deben tener para el equilibrio, que de acuerdo con (1.38), equivale a  $x_{\alpha} = a_{\alpha}$ ,  $y_{\alpha} = b_{\alpha}$  y  $z_{\alpha} = c_{\alpha}$ .

Por lo tanto, las siguientes relaciones (para el equilibrio) también son válidas

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \delta x_{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \delta y_{\alpha} = 0 \quad (1.40)$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \delta z_{\alpha} = 0$$

Las otras tres condiciones del sistema en movimiento no son tan simples y evidentes como las anteriores. Ellas se eligen de modo que los ejes rotarán con la molécula, pero no es fácil definir qué se entiende por "rotación con la molécula", cuando todos los átomos de la molécula se mueven uno respecto al otro en sus movimientos vibratorios.

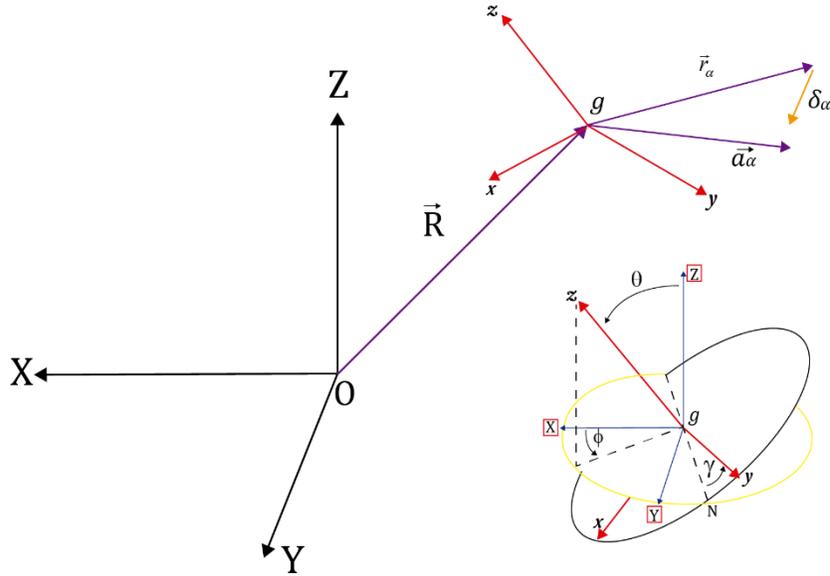
Se podría, por ejemplo, especificar que no debería haber ningún momento angular con respecto al eje de traslación-rotación del sistema de coordenadas. Esto no es una definición conveniente del sistema de rotación, pero más adelante se explicarán las razones de por qué se toma esa definición.

Los puntos sobre los símbolos indican la derivada, esto es,  $\dot{x}_{\alpha} = \frac{dx_{\alpha}}{dt}$ ,  $\dot{y}_{\alpha} = \frac{dy_{\alpha}}{dt}$ ,  $\dot{z}_{\alpha} = \frac{dz_{\alpha}}{dt}$ . Para pequeños desplazamientos, los  $\delta x_{\alpha}$ ,  $\delta y_{\alpha}$ ,  $\delta z_{\alpha}$  se pueden aproximar a cero, por lo que, de acuerdo con (1.38),  $x_{\alpha}$ ,  $y_{\alpha}$ ,  $z_{\alpha}$  pueden ser reemplazados por  $a_{\alpha}$ ,  $b_{\alpha}$ ,  $c_{\alpha}$ . Bajo estas circunstancias se tiene:

$$M_x \cong \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (b_{\alpha} \dot{z}_{\alpha} - c_{\alpha} \dot{y}_{\alpha})$$

$$M_y \cong \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (c_{\alpha} \dot{x}_{\alpha} - a_{\alpha} \dot{z}_{\alpha}) \quad (1.42)$$

$$M_x \cong \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (a_{\alpha} \dot{y}_{\alpha} - b_{\alpha} \dot{x}_{\alpha})$$



**Figura 1.5.** Sistema de coordenadas.  $(X, Y, Z)$  determinan las coordenadas del centro de masa,  $g$ .  $(x, y, z)$  determinan las coordenadas de los  $\alpha$  átomos y tienen su origen en  $g$ ;  $\theta, \phi, \gamma$  ángulos entre  $(x, y, z)$  y  $(X, Y, Z)$ .

De acuerdo con lo anterior, y con el fin de asegurar que no haya un momento angular del sistema de coordenadas respecto al eje de rotación-traslación, las condiciones que se deben cumplir para definir el sistema de rotación de ejes, están dadas por:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (b_{\alpha} \delta z_{\alpha} - c_{\alpha} \delta y_{\alpha}) &= 0 \\ \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (c_{\alpha} \delta x_{\alpha} - a_{\alpha} \delta z_{\alpha}) &= 0 \\ \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (a_{\alpha} \delta y_{\alpha} - b_{\alpha} \delta x_{\alpha}) &= 0 \end{aligned} \quad (1.43)$$

Derivando las (1.43) respecto al tiempo se obtienen las ecuaciones de momento angular (1.42) igualadas a cero, tal como se requiere, ya que

$$\left( \frac{dx_{\alpha}}{dt} \right) = \dot{x}_{\alpha} \quad (1.44)$$

De acuerdo con (1.38) el vector desplazamiento  $\delta_{\alpha}$  queda definido por la relación:

$$\vec{\delta}_\alpha = \vec{r}_\alpha - \vec{a}_\alpha \quad (1.45)$$

Si en un instante el sistema rota con velocidad angular  $\omega$  y si el vector  $v_\alpha$  es definido como el vector de componentes  $\dot{x}_\alpha, \dot{y}_\alpha, \dot{z}_\alpha$  del sistema en movimiento, la velocidad de la  $\alpha$ -partícula en el espacio es:

$$v_\alpha = \dot{R} + (\omega \times r_\alpha) + \dot{\delta}_\alpha \quad (1.46)$$

La energía cinética T de toda la molécula depende de esta velocidad, así:

$$2T = \sum_\alpha m_\alpha \left( \dot{R} + (\omega \times r_\alpha) + \dot{\delta}_\alpha \right)^2$$

Y desarrollándola:

$$\begin{aligned} 2T = & \dot{R}^2 \sum_\alpha m_\alpha + \sum_\alpha m_\alpha (\omega \times r_\alpha) \cdot (\omega \times r_\alpha) + \sum_\alpha m_\alpha \dot{\delta}_\alpha^2 + \\ & 2\dot{R} \cdot \omega \times \sum_\alpha m_\alpha r_\alpha + 2\dot{R} \cdot \sum_\alpha m_\alpha \dot{\delta}_\alpha + 2\omega \cdot \sum_\alpha m_\alpha (r_\alpha \times \dot{\delta}_\alpha) \end{aligned} \quad (1.47)$$

Los tres primeros términos de la ecuación representan las energías cinéticas traslacional, rotacional y vibracional “puras”, respectivamente; los tres últimos términos representan las energías cinéticas “de interacción”. Con el fin de simplificar el análisis, los tres términos de interacción deben anularse o reducirse al máximo y para ello se imponen ciertas condiciones, conocidas como *condiciones de Sayvetz*<sup>2</sup>.

➤ *Primera condición de Sayvetz:* Esta condición específica que durante una vibración molecular el centro de masas de la molécula no debe sufrir ningún tipo de desplazamiento.

Ya que el punto  $g$  es el centro de gravedad de toda la molécula, en cada instante se debe cumplir que

$$\sum_\alpha m_\alpha r_\alpha = \sum_\alpha m_\alpha \dot{r}_\alpha = \sum_\alpha m_\alpha \dot{\delta}_\alpha = 0 \quad (1.48)$$

➤ *Segunda condición de Sayvetz:* Esta condición expresa que durante una vibración molecular no debe existir un momento angular vibracional.

$$\sum_\alpha m_\alpha a_\alpha \times \dot{r}_\alpha = 0 \Rightarrow \sum_\alpha a_\alpha \times \dot{\delta}_\alpha = 0 \quad (1.49)$$

---

<sup>2</sup> Las condiciones de Eckart, a veces referidas como condiciones de Sayvetz, simplifican la ecuación de Schrödinger del movimiento nuclear que surge en el segundo paso de la aproximación Born-Oppenheimer. Las condiciones de Eckart permiten en gran medida la separación de los movimientos externos (rotación y traslación) de los movimientos internos (vibración). Aunque los movimientos de rotación y vibración de los núcleos en una molécula no pueden ser completamente separados, las condiciones de Eckart minimizan el acoplamiento entre estos dos.

Hay que tener en cuenta que esta condición no es equivalente a decir que no debe haber ningún momento angular con respecto a la rotación del sistema de ejes.

Haciendo uso de estas condiciones en (1.47) y aplicando el producto escalar triple, la expresión de la energía cinética total queda de la forma

$$2T = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\omega \times r_{\alpha}) \cdot (\omega \times r_{\alpha}) + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\delta}_{\alpha}^2 + 2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (r_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha}) \quad (1.50)$$

Donde sobrevive sólo un término de interacción (el último término), que puede ser tratado como sigue:

$$2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (r_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha}) = 2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} [(\delta_{\alpha} + a_{\alpha}) \times \dot{\delta}_{\alpha}]$$

$$2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (r_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha}) = 2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} [(\delta_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha}) + (a_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha})]$$

Finalmente,

$$2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (r_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha}) = 2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\delta_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha})$$

Por tanto,

$$2T = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\omega \times r_{\alpha}) \cdot (\omega \times r_{\alpha}) + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\delta}_{\alpha}^2 + 2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\delta_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha}) \quad (1.51)$$

➤ El primer término:

$$\boxed{\dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha}}$$

representa la energía traslacional de las moléculas, que no se tendrá en cuenta porque no interviene en las vibraciones.

➤ El segundo término,

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} (\omega \times r_{\alpha}) \cdot (\omega \times r_{\alpha})$$

es la energía rotacional. Expandiendo los términos por métodos estándar de análisis vectorial se obtiene:

$$(\omega \times r_{\alpha}) = i(\omega_y z_{\alpha} - \omega_z y_{\alpha}) + j(\omega_z x_{\alpha} - \omega_x z_{\alpha}) + k(\omega_x y_{\alpha} - \omega_y x_{\alpha})$$

$$(\omega \times r_{\alpha}) \cdot (\omega \times r_{\alpha}) = (\omega_y z_{\alpha} - \omega_z y_{\alpha})^2 + (\omega_z x_{\alpha} - \omega_x z_{\alpha})^2 + (\omega_x y_{\alpha} - \omega_y x_{\alpha})^2$$

$$\Rightarrow$$

$$(\omega \times r_{\alpha}) \cdot (\omega \times r_{\alpha}) = z_{\alpha}^2 \omega_y^2 - 2z_{\alpha} \omega_y y_{\alpha} \omega_z + y_{\alpha}^2 \omega_z^2 + x_{\alpha}^2 \omega_z^2 - 2x_{\alpha} \omega_z z_{\alpha} \omega_x$$

$$+ z_{\alpha}^2 \omega_x^2 + y_{\alpha}^2 \omega_x^2 - 2y_{\alpha} \omega_x x_{\alpha} \omega_y + x_{\alpha}^2 \omega_y^2$$

O, reagrupando términos,

$$(\omega \times r_\alpha)(\omega \times r_\alpha) = (z_\alpha^2 + y_\alpha^2)\omega_x^2 + (z_\alpha^2 + x_\alpha^2)\omega_y^2 + (x_\alpha^2 + y_\alpha^2)\omega_z^2 - 2x_\alpha y_\alpha \omega_x \omega_y - 2y_\alpha z_\alpha \omega_y \omega_z - 2z_\alpha x_\alpha \omega_z \omega_x$$

de donde

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} (\bar{\omega} \times \bar{r}_{\alpha})(\bar{\omega} \times \bar{r}_{\alpha}) = I_{xx} \omega_x^2 + I_{yy} \omega_y^2 + I_{zz} \omega_z^2 - 2I_{xy} \omega_x \omega_y - 2I_{yz} \omega_y \omega_z - 2I_{zx} \omega_z \omega_x$$

Con  $I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}$  siendo momentos de inercia instantáneos con respecto al movimiento de los ejes  $x, y, z$  y  $I_{xy}, I_{yz}, I_{zx}$  siendo productos de inercia:

$$I_{xx} = m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2), \quad I_{yy} = m_{\alpha} (z_{\alpha}^2 + x_{\alpha}^2), \quad I_{zz} = m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2), \\ I_{zy} = m_{\alpha} z_{\alpha} y_{\alpha}; \quad I_{xz} = m_{\alpha} x_{\alpha} z_{\alpha}; \quad I_{yx} = m_{\alpha} y_{\alpha} x_{\alpha}$$

➤ Para el tercer término,  $\sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\delta}_{\alpha}^2$ , se tiene en cuenta que  $\vec{\delta}_{\alpha} = \vec{r}_{\alpha} - \vec{a}_{\alpha}$ , por lo que:

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\delta}_{\alpha}^2 = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{r}_{\alpha}^2 - 2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{r}_{\alpha} \dot{a}_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{a}_{\alpha}^2$$

Y aplicando las condiciones de Sayvetz (1.48), se tiene finalmente que

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\delta}_{\alpha}^2 = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{r}_{\alpha}^2$$

Y ya que  $\mathbf{r}$  es el vector posición del átomo respecto a  $g$ , este término representa la energía de vibración.

➤ El último término

$$2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\delta_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha})$$

Representa el acoplamiento entre la rotación y la vibración, conocido como **energía de Coriolis**<sup>3</sup>.

Para la expansión se hace uso de la segunda condición de Sayvetz, es decir:

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} a_{\alpha} \times r_{\alpha} = 0 \Rightarrow \sum_{\alpha} a_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha} = 0$$

Como  $\delta_{\alpha} = r_{\alpha} - a_{\alpha}$  y  $\dot{\delta}_{\alpha} = \dot{r}_{\alpha} - \dot{a}_{\alpha}$ , entonces se tiene

$$(\delta_{\alpha} \times \dot{\delta}_{\alpha}) = (\delta_{\alpha}) \times (\dot{r}_{\alpha} - \dot{a}_{\alpha}) = \delta_{\alpha} \times \dot{r}_{\alpha} + \delta_{\alpha} \times \dot{a}_{\alpha}$$

Pero  $\delta_{\alpha} \times \dot{r}_{\alpha}$  sale de

<sup>3</sup> El efecto Coriolis, descrito en 1836 por el científico francés Gaspard-Gustave Coriolis, es el efecto que se observa en un sistema de referencia en rotación cuando un cuerpo se encuentra en movimiento respecto a dicho sistema de referencia.

$$\frac{d}{dt}(\delta_\alpha \times a_\alpha) = \delta_\alpha \times \dot{a}_\alpha + \dot{\delta}_\alpha \times a_\alpha$$

Por la segunda condición de Sayvetz  $\sum_\alpha a_\alpha \times \dot{\delta}_\alpha = 0$ . Falta probar que  $\delta_\alpha \times \dot{a}_\alpha = 0$

$$\begin{aligned}\delta_\alpha \times a_\alpha &= (r_\alpha - a_\alpha) \times a_\alpha \\ &= r_\alpha \times a_\alpha \\ \Rightarrow \frac{d}{dt}(\delta_\alpha \times a_\alpha) &= \frac{d}{dt}(r_\alpha \times a_\alpha)\end{aligned}$$

Y aplicando la segunda condición de Sayvetz

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(a_\alpha \times r_\alpha) &= 0 \\ 0 = \delta_\alpha \times \dot{a}_\alpha + 0 &\Rightarrow \delta_\alpha \times \dot{a}_\alpha = 0\end{aligned}$$

De donde

$$2\omega \cdot \sum_\alpha m_\alpha (\delta_\alpha \times \dot{\delta}_\alpha) = 2\omega \sum_\alpha m_\alpha (r_\alpha \times \dot{\delta}_\alpha)$$

Con lo que la energía cinética (1.20) queda escrita como:

$$\begin{aligned}T &= I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2 - 2I_{xy}\omega_x\omega_y - 2I_{yz}\omega_z\omega_y + 2I_{zx}\omega_z\omega_x + \sum_\alpha m_\alpha v_\alpha^2 + \\ &2\omega_x \sum_\alpha m_\alpha (\delta_\alpha \times v_\alpha)_x + 2\omega_y \sum_\alpha m_\alpha (\delta_\alpha \times v_\alpha)_y + 2\omega_z \sum_\alpha m_\alpha (\delta_\alpha \times v_\alpha)_z\end{aligned}\quad (1.52)$$

- **Tratamiento de pequeñas vibraciones.**

Las vibraciones moleculares caen en el rango de lo que se conoce como “pequeñas vibraciones”, para las cuales es posible hacer una serie de aproximaciones que simplifican las expresiones matemáticas, y con ello, los respectivos análisis.

Para escribir la ecuación de movimiento vibracional de una molécula se requiere, además de la expresión para la energía cinética,  $T$ , la expresión para la energía potencial,  $V$ . El objetivo es reducir la expresión de energía de modo que se trabaje con coordenadas generalizadas.

Empleando como coordenadas las componentes cartesianas del vector  $\delta_\alpha$ , ya definido, la energía cinética vibracional toma la forma

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i^2 \quad (1.53)$$

Con  $N$  siendo el número de átomos. Por  $x_i$  se indica la coordenada de desplazamiento cartesiana genérica, y  $m_i$  toma los valores  $m_1$  para  $i=1, 2, 3$ ,  $m_2$  para  $i=4, 5, 6$ , es decir, tres componentes para cada masa. A menudo es conveniente utilizar un conjunto de coordenadas cartesianas “ponderadas en masa”  $q_i$ , definidas por la ecuación

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (1.54)$$

Teniendo en cuenta esta nueva coordenada, la expresión para la energía cinética toma una forma más simplificada

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (1.55)$$

La forma analítica de la energía potencial del sistema es desconocida. Sólo se sabe que debe ser una función de las coordenadas de desplazamiento. Teniendo en cuenta esto, para pequeños desplazamientos se puede escribir la energía potencial como una serie de potencias de las coordenadas de desplazamiento alrededor de cero, de la forma

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (1.56)$$

En el estudio que se está realizando no es de interés el valor absoluto de la energía potencial, sino su variación con las coordenadas  $q_i$ , (es decir, la vibración) con lo cual se puede fijar el cero de la escala de energía en la posición de equilibrio, y así se tiene que  $V(0)=V_0=0$ . Como se sabe, La relación entre el potencial y la fuerza está dada por:

$$\sum \vec{F} = - \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0$$

Cuando todas las  $q$  son cero, los átomos están en su posición de equilibrio, para la cual se tiene que  $\sum \vec{F} = 0$ , por tanto las energías deben ser mínimas para  $q_i=0, i=1,2,3,\dots$ , es decir:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0 \Rightarrow V_{cte} = V_{\text{mínimo}} \quad (1.57)$$

Por otro lado, para pequeños desplazamientos de los átomos alrededor de la posición de equilibrio, los términos más elevados que el término cuadrático de la ecuación (1.56) pueden desprejarse y queda la expresión para la energía potencial de la forma

$$2V = \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad (1.58)$$

En la anterior ecuación, los términos  $f_{ij}$  son constantes, denominadas normalmente constantes de fuerza. Como  $V$  es una función continua, el orden de diferenciación en (1.58) es indiferente y se tiene que  $f_{ij} = f_{ji}$ , por ello el número de constantes de fuerza distintas, en principio, es  $\frac{[3n(3n+1)]}{2}$ <sup>4</sup>.

Una vez obtenidas las expresiones para  $T$  y  $V$ , se puede escribir la ecuación de movimiento de la vibración de la molécula en su forma lagrangiana, es decir:

$$L = T - V \quad \text{y} \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

con (1.55) y (1.58) se tiene que

$$L = \frac{1}{2} \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad (1.59)$$

Los términos correspondientes al lagrangiano son

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{d}{dt} (\dot{q}_i) \quad \text{y} \quad \frac{\partial L}{\partial q_i} = - \sum_j f_{ij} q_j$$

De donde

$$\frac{d}{dt} (\dot{q}_i) + \sum_j f_{ij} q_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

o

$$\ddot{q}_i + \sum_j f_{ij} q_j = 0 \quad (1.60)$$

Este es un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden, cuyas soluciones son las funciones del oscilador armónico clásico:

$$\begin{aligned} q_i &= A_i \cos(2\pi\nu t + \phi) \\ q_j &= A_j \cos(2\pi\nu t + \phi) \end{aligned} \quad (1.61)$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia de vibración,  $\phi$  es un factor de fase y  $A_i$  es el desplazamiento máximo del átomo

Por sustitución de (1.61) en (1.60) se obtiene 
$$\sum_j f_{ij} A_j - 4\pi^2 \nu^2 A_i = 0 \quad (1.62)$$

---

<sup>4</sup> Los subíndices  $\alpha, \beta$  (de 1 hasta  $N$ ) son usados para enumerar átomos. Los subíndices  $i, j, k, l, m, n, q, r, s, t$  son usados para enumerar coordenadas y van de 1 a  $3N$ , de 1 a  $3N-6$ , o de 1 a  $3N-5$

Lo cual puede escribirse de la forma

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j = 0 \quad (1.63)$$

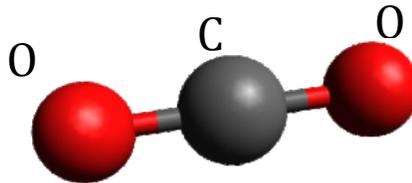
con  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$  y  $\delta_{ij}$  es la función delta de Kronecker <sup>5</sup>.

La ecuación (1.63) es un sistema homogéneo de 3N ecuaciones lineales simultáneas en los 3N  $A_j$  desconocidos, que tiene soluciones diferentes a la trivial ( $A_j = 0$ ) sólo si el determinante de los coeficientes es igual a cero, es decir:

$$\begin{bmatrix} f_{1,1} - \lambda & f_{1,2} & f_{1,3} & \cdots & f_{1,3n} \\ f_{1,2} & f_{2,2} - \lambda & f_{2,3} & \cdots & f_{2,3n} \\ f_{1,3} & f_{2,3} & f_{3,3} - \lambda & \cdots & f_{3,3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{1,3n} & f_{2,3n} & f_{3,3n} & \cdots & f_{3n,3n} - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad (1.64)$$

El determinante obtenido se denomina *determinante secular*, por medio del cual se obtiene una ecuación algebraica de orden 3N en  $\lambda$  que cuando se expande es denominada *ecuación secular*. De acuerdo con (1.63) existen 3N valores de  $\lambda$  (3N frecuencias armónicas  $\nu_k$ ), para las cuales el determinante es igual a cero. Sin embargo, seis de tales frecuencias armónicas son nulas y corresponden a las traslaciones y rotaciones moleculares (cinco si la molécula es lineal), por tanto la ecuación se reduce a 3N-6 raíces no nulas.

- **Ejemplo: Molécula unidimensional triatómica (CO<sub>2</sub>)**

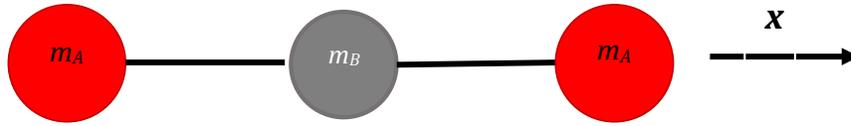


La molécula de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, es un buen ejemplo para aplicar lo desarrollado. La molécula está conformada por 3 átomos. Como se había expresado anteriormente el número de frecuencias armónicas que se esperan para esta molécula es o 3N-5 (molécula lineal), donde N representa el número de átomos.

Se considera el movimiento de los átomos a lo largo del eje x y se supone que la constante de fuerza para el enlace C-O es k. Los desplazamientos para cada uno de los átomos está representando por  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ . Se representa la masa del átomo de carbono por  $m_B$  y la masa de los átomos de oxígeno por  $m_A$ .

---

<sup>5</sup> En matemática, la delta de Kronecker es una función de dos variables: si las dos variables son iguales, la función 1, si son diferentes, vale 0.



**Figura 1.6.** Representación molécula de CO<sub>2</sub>. m<sub>A</sub>: Masa del oxígeno , m<sub>B</sub>:;Masa del carbono

Por lo tanto, la energía potencial estaría dada por

$$2V = k(x_2 - x_1)^2 + k(x_3 - x_2)^2$$

Las ecuaciones acopladas tienen la forma:

**Tabla 1.4.** Ecuaciones para molécula triatómica CO<sub>2</sub>

| Coordenadas cartesianas   | Coordenadas corregidas por masa  |
|---|--|
| $m_A \frac{\partial^2 x_1}{\partial t^2} + k(x_1 - x_2) = 0$                | $\sqrt{m_A} \frac{\partial^2 q_1}{\partial t^2} + k \left( \frac{q_1}{\sqrt{m_A}} - \frac{q_2}{\sqrt{m_B}} \right) = 0$  |
| $m_B \frac{\partial^2 x_2}{\partial t^2} + k(x_2 - x_1) + k(x_2 - x_3) = 0$ | $\sqrt{m_B} \frac{\partial^2 q_2}{\partial t^2} + k \left( \frac{q_2}{\sqrt{m_B}} - \frac{q_1}{\sqrt{m_A}} \right) + k \left( \frac{q_2}{\sqrt{m_B}} - \frac{q_3}{\sqrt{m_A}} \right) = 0$ |
| $m_A \frac{\partial^2 x_3}{\partial t^2} + k(x_3 - x_2) = 0$                | $\sqrt{m_A} \frac{\partial^2 q_3}{\partial t^2} + k \left( \frac{q_3}{\sqrt{m_A}} - \frac{q_2}{\sqrt{m_B}} \right) = 0$  |

La molécula está conformada por 3 átomos. Como se había expresado anteriormente el número de frecuencias armónicas que se podría tener para esta molécula podría ser 3N-6 o 3N-5, donde N representa el número de átomos.

Resolver el sistema presentado en la tabla 1.4 llevará a la obtención de los vectores propios del sistema, los cuales corresponderán a los modos normales de vibración. El procedimiento y los cálculos se presentan a continuación.

Las soluciones para q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub> y q<sub>3</sub> son respectivamente:

$$q_1 = A_1 \cos(2\pi\nu t + \phi)$$

$$q_2 = A_2 \cos(2\pi\nu t + \phi)$$

$$q_3 = A_3 \cos(2\pi\nu t + \phi)$$

Realizando las derivadas y los reemplazos correspondientes se obtiene la Matriz A.

Matriz A:

$$\begin{bmatrix} \frac{k}{m_A} & \frac{-k}{\sqrt{m_B m_B}} & 0 \\ -k & \frac{2k}{m_B} & \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} \\ 0 & \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} & \frac{k}{m_A} \end{bmatrix}$$

Vector:

$$[q_1 \ q_2 \ q_3]$$

Ecuación secular:

$$\det[A - \lambda I] = 0$$

Entonces:

$$\begin{vmatrix} \frac{k}{m_A} - \lambda & \frac{-k}{\sqrt{m_B m_B}} & 0 \\ -k & \frac{2k}{m_B} - \lambda & \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} \\ 0 & \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} & \frac{k}{m_A} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Con  $\lambda = 4\pi^2 \nu^2$ . Resolviendo:

$$\begin{aligned} & \left( -\sqrt{m_A} \lambda + \frac{k}{\sqrt{m_A}} \right) \left[ \left( -\sqrt{m_B} \lambda + \frac{2k}{\sqrt{m_B}} \right) \left( -\sqrt{m_A} \lambda + \frac{k}{\sqrt{m_A}} \right) - \left( \frac{-k}{\sqrt{m_A}} \right) \left( \frac{-k}{\sqrt{m_B}} \right) \right] \\ & - \left( \frac{-k}{\sqrt{m_B}} \right) \left[ \left( \frac{-k}{\sqrt{m_A}} \right) \left( -\sqrt{m_A} \lambda + \frac{k}{\sqrt{m_A}} \right) \right] = 0 \end{aligned}$$

De donde:

$$\begin{aligned} & -m_A \sqrt{m_B} \lambda^3 + \sqrt{m_B} k \lambda^2 + 2 \frac{m_A}{\sqrt{m_B}} k \lambda^2 - \frac{k^2 \lambda}{\sqrt{m_B}} + k \sqrt{m_B} \lambda^2 - \frac{k^2 \sqrt{m_B}}{m_A} \lambda - \frac{2k^2}{\sqrt{m_B}} \lambda + \frac{k^3}{m_A \sqrt{m_B}} \\ & + \frac{k^2}{\sqrt{m_B}} \lambda - \frac{k^3}{m_A \sqrt{m_B}} = 0 \end{aligned}$$

Se obtiene la ecuación de tercer grado para  $\lambda$  que dará origen a los tres valores propios:

$$-m_A \sqrt{m_B} \lambda^3 + \left( k \sqrt{m_B} + \frac{2m_A}{\sqrt{m_B}} k + k \sqrt{m_B} \right) \lambda^2 + \left( -\frac{k^2}{\sqrt{m_B}} - \frac{k^2 \sqrt{m_B}}{m_A} - \frac{2k^2}{\sqrt{m_B}} + \frac{k^2}{\sqrt{m_B}} \right) \lambda + \left( \frac{k^3}{m_A \sqrt{m_B}} - \frac{k^3}{m_A \sqrt{m_B}} \right) = 0$$

$$-m_A \sqrt{m_B} \lambda^3 + \left( 2k \sqrt{m_B} + \frac{2m_A}{\sqrt{m_B}} k \right) \lambda^2 + \left( -\frac{k^2 \sqrt{m_B}}{m_A} - \frac{2k^2}{\sqrt{m_B}} \right) \lambda = 0$$

Dividiendo entre  $-m_A \sqrt{m_B}$

$$\lambda^3 - \left( \frac{2k}{m_A} + \frac{2k}{m_B} \right) \lambda^2 + \left( \frac{k^2}{m_A^2} + \frac{2k^2}{m_A m_B} \right) \lambda = 0$$

$$\lambda \left[ \lambda^2 - \left( \frac{2k}{m_A} + \frac{2k}{m_B} \right) \lambda + \left( \frac{k^2}{m_A^2} + \frac{2k^2}{m_A m_B} \right) \right] = 0$$

- **Soluciones para  $\lambda$  (Valores propios):**

$$\lambda = 0$$

$$\lambda_1 = k \left( \frac{1}{\mu} + \frac{1}{m_B} \right) = \frac{k(2m_A + m_B)}{m_A m_B}$$

$$\lambda_2 = k \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{m_B} \right) = \frac{k}{m_A}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{k}{m_A} & -k & 0 \\ -k & \frac{2k}{m_B} & -k \\ 0 & -k & \frac{k}{m_A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix}$$

Para cada valor propio  $\lambda$  se debe encontrar el vector propio correspondiente.

**Para  $\lambda = 0$**

Ecuación 1:

$$\frac{k}{m_A} q_1 - \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_2 = 0$$

$$\frac{k}{m_A} q_1 = \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_2$$

$$\boxed{q_1 = \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} q_2}$$

Ecuación 2:

$$\frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} q_1 + \frac{2k}{m_B} q_2 - \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_3 = 0$$

$$\frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} \left[ \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} q_2 \right] + \frac{2k}{m_B} q_2 - \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_3 = 0$$

$$\left( \frac{-1}{m_B} + \frac{2}{m_B} \right) q_2 = \frac{1}{\sqrt{m_A m_B}} q_3$$

$$\left( \frac{1}{m_B} \right) q_2 = \frac{1}{\sqrt{m_A m_B}} q_3$$

$$\boxed{\left( \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} \right) q_2 = q_3}$$

Condición de normalización:

$$\sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2} = 1$$

$$\left( \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} \right)^2 q_2^2 + q_2^2 + \left( \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} \right)^2 q_2^2 = 1$$

$$\left( \frac{m_A + m_B + m_A}{m_B} \right) q_2^2 = 1$$

$$q_2 = \sqrt{\frac{m_B}{2m_A + m_B}}$$

$$q_2 = \sqrt{\frac{m_B}{M}}$$

$$q_1 = \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} q_2 = \left( \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} \right) \left( \sqrt{\frac{m_B}{M}} \right) = \sqrt{\frac{m_A}{M}}$$

$$q_3 = \left( \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} \right) \left( \sqrt{\frac{m_B}{M}} \right) = \sqrt{\frac{m_A}{M}}$$

El vector propio correspondiente a  $\lambda = 0$  es:  $Q_1 = \left( \sqrt{\frac{m_A}{M}}, \sqrt{\frac{m_B}{M}}, \sqrt{\frac{m_A}{M}} \right)$

Corresponde a una traslación molecular.  $Q_1 = \sqrt{\frac{m_A m_B}{M}} (x_1 + x_2 + x_3)$

$$\text{Para } \lambda_1 = k \left( \frac{1}{\mu} + \frac{1}{m_B} \right) = \frac{k(2m_A + m_B)}{m_A m_B} = k \frac{M}{m_A m_B}$$

Ecuación 1:

$$\begin{aligned} \frac{k}{m_A} q_1 - \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_2 &= \frac{kM}{m_A m_B} q_1 \\ \left( \frac{1}{m_A} - \frac{M}{m_A m_B} \right) q_1 &= \frac{1}{\sqrt{m_A m_B}} q_2 \\ \left( \frac{m_B - (2m_A + m_B)}{m_A m_B} \right) q_1 &= \frac{1}{\sqrt{m_A m_B}} q_2 \end{aligned}$$

$$q_1 = -\frac{\sqrt{m_A m_B}}{2m_A} q_2$$

Ecuación 2:

$$\begin{aligned} \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} q_1 + \frac{2k}{m_B} q_2 - \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_3 &= k \frac{M}{m_A m_B} q_2 \\ \left( \frac{-1}{\sqrt{m_A m_B}} \right) \left( -\frac{\sqrt{m_A m_B}}{2m_A} \right) q_2 + \frac{2}{m_B} q_2 - \frac{M}{m_A m_B} q_2 &= \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_3 \\ \left( \frac{1}{2m_A} + \frac{2}{m_B} - \frac{M}{m_A m_B} \right) q_2 &= \frac{1}{\sqrt{m_A m_B}} q_3 \\ \left( \frac{m_B + 4m_A - 2(2m_A + m_B)}{2m_A m_B} \right) q_2 &= \frac{1}{\sqrt{m_A m_B}} q_3 \\ \left( \frac{-m_B}{2m_A m_B} \right) q_2 &= \frac{1}{\sqrt{m_A m_B}} q_3 \end{aligned}$$

$$q_3 = -\frac{\sqrt{m_A m_B}}{2m_A} q_2$$

Condición de normalización:

$$\begin{aligned} \sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2} &= 1 \\ \left( -\frac{\sqrt{m_A m_B}}{2m_A} \right)^2 q_2^2 + q_2^2 + \left( -\frac{\sqrt{m_A m_B}}{2m_A} \right)^2 q_2^2 &= 1 \\ \left( \frac{m_B}{4m_A} + 1 + \frac{m_B}{4m_A} \right) q_2^2 &= 1 \\ \left( \frac{2m_B}{4m_A} + 1 \right) q_2^2 &= 1 \\ \left( \frac{2m_B + 4m_A}{4m_A} \right) q_2^2 &= 1 \\ (2(m_B + 2m_A)) q_2^2 &= 4m_A \\ (M) q_2^2 &= 2m_A \end{aligned}$$

$$q_2 = -\sqrt{\frac{2m_A}{M}}$$

$$q_3 = -\frac{\sqrt{m_A m_B}}{2m_A} \left( \sqrt{\frac{2m_A}{M}} \right) = \sqrt{\frac{m_B}{2M}}$$

$$q_3 = \sqrt{\frac{m_B}{2M}}$$

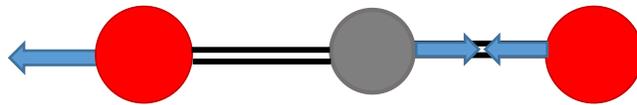
$$q_1 = \sqrt{\frac{m_B}{2M}}$$

El vector propio correspondiente a  $\lambda_1 = k \left( \frac{1}{\mu} + \frac{1}{m_B} \right) = \frac{k(2m_A + m_B)}{m_A m_B} = k \frac{M}{m_A m_B}$  es

$$Q_2 = \left( \sqrt{\frac{m_B}{2M}}, -\sqrt{\frac{2m_A}{M}}, \sqrt{\frac{m_B}{2M}} \right)$$

Corresponde a un modo de estiramiento antisimétrico:

$$Q_2 = \sqrt{\frac{m_A m_B}{2M}} (x_1 - x_2 + x_3)$$



**Para**  $\lambda_2 = \frac{k}{m_A}$

Ecuación 1:

$$\frac{k}{m_A} q_1 - \frac{k}{m_A} q_1 = \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_2$$

$$q_2 = 0$$

Ecuación 2:

$$\frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} q_1 + \frac{2k}{m_B} q_2 - \frac{k}{\sqrt{m_A m_B}} q_3 = \frac{k}{m_A} q_2$$

$$\frac{-1}{\sqrt{m_A m_B}} q_1 = \frac{1}{\sqrt{m_A m_B}} q_3$$

$$q_1 = -q_3$$

Condición de normalización:

$$\sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2} = 1$$

$$q_1^2 + 0 + (-q_1)^2 = 1$$

$$2q_1^2 = 1$$

$$q_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$q_2 = 0$$

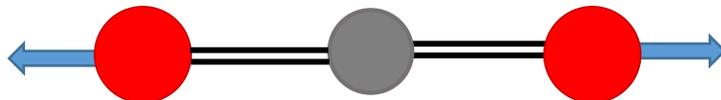
$$q_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}}$$

El vector propio correspondiente a  $\lambda_1 = k \left( \frac{1}{\mu} + \frac{1}{m_B} \right) = \frac{k(2m_A + m_B)}{m_A m_B} = k \frac{M}{m_A m_B}$  es

$$Q_2 = \left( \sqrt{\frac{1}{2}}, 0, -\sqrt{\frac{1}{2}} \right)$$

Corresponde a un modo de estiramiento simétrico:

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_3) = \sqrt{\frac{m_A}{2}} (x_1 - x_3)$$

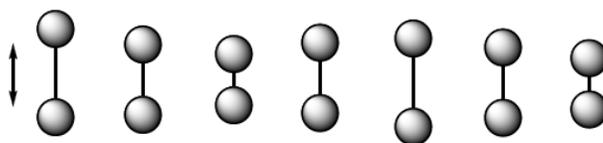


Para el ejemplo, la molécula de CO<sub>2</sub> es una molécula lineal, por lo tanto va a tener 3(3)-5 frecuencias armónicas a las cuales va a vibrar la moléculas. A estas diferentes frecuencias

son las que se denominan **modos vibracionales**. Cada grupo de átomos en una molécula no sólo vibra a su propia frecuencia; existen seis modos diferentes en los cuales las moléculas pueden vibrar. Cada una de estas vibraciones pueden ocurrir en cualquier molécula, pero todas lo hacen a distintas frecuencias.

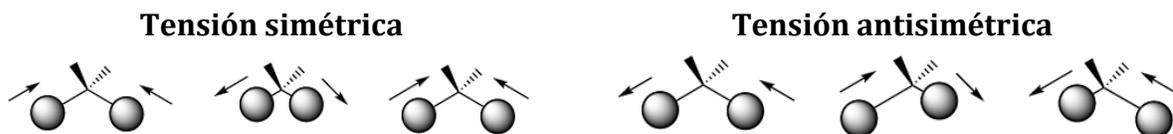
Los diferentes modos vibracionales que presentan las moléculas son los siguientes [6]:

**Vibración de tensión (stretching):** Los átomos unidos por enlaces simples, dobles o triples se acercan y alejan siguiendo la dirección del enlace, igual que oscilan dos masas unidas por un resorte.



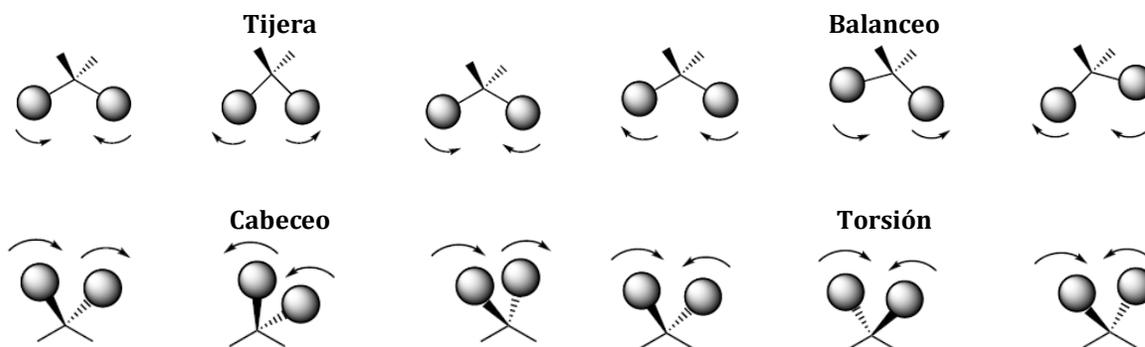
**Figura 1.7.** Modo vibracional de tensión

Existen dos modos de vibración de tensión: simétrica y asimétrica. La tensión simétrica consiste en compresión y estiramiento sincrónico entre los dos átomos, mientras que la tensión antisimétrica se produce por átomos desplazándose contrariamente uno con el otro.



**Figura 1.8.** Modo vibracional a) Simétrico b) Antisimétrico

El otro modo de vibración es el de **flexión (bending)**. Los átomos vibran de modo que varían los ángulos, pero no las longitudes de enlace. Hay cuatro modos de vibraciones de flexión: tijera (scissoring), balanceo (rocking), cabeceo (wagging) y torsión (twisting)



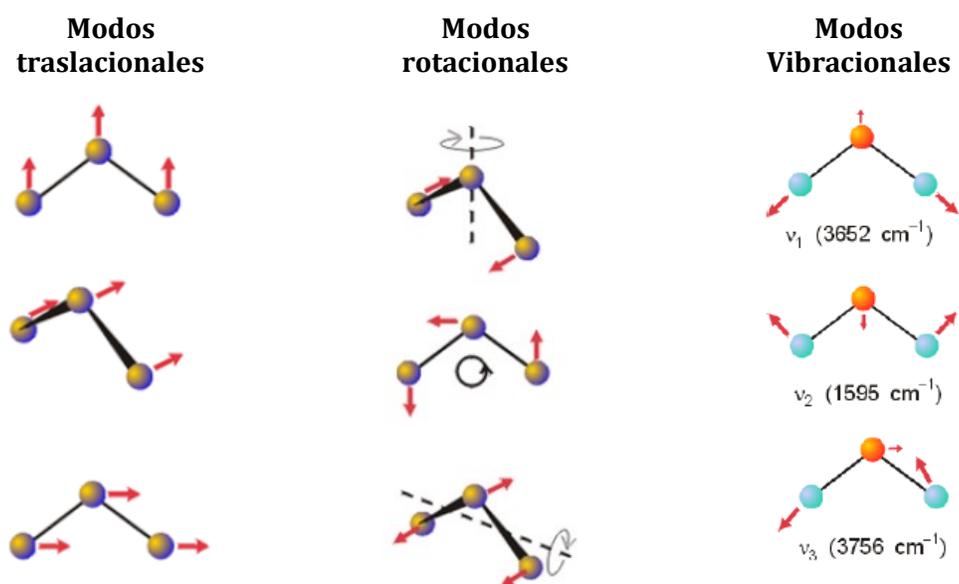
**Figura 1.9.** Modo vibracional de Flexión a) Tijera b) Balanceo c) Cabeceo d) Torsión

Como se ha dicho anteriormente, el número de modos vibracionales puede ser determinado a partir de conocer el número de átomos presentes en la molécula y el tipo de molécula (para nuestro ejemplo, una molécula lineal). Este número de modos vibracionales viene determinado por los **grados de libertad** que tienen las moléculas.

Una molécula en el espacio puede trasladarse en los tres ejes cartesianos y además puede rotar alrededor de cada uno de sus ejes, como se indica en la Figura 1.10.

Se tendría entonces 3 grados de libertad de movimientos independientes por átomo. En una molécula están presentes  $N$  átomos, por lo que se tendría  $3N$  grados de libertad para la molécula. De esos  $3N$  grados de libertad, 6 corresponden a modos de rotación y traslación para moléculas no lineales y 5 para moléculas lineales. Por lo que al realizar la diferencia entre el número total de grados de libertad y los de movimientos independientes se obtendrían los modos de vibración como se muestra en la tabla 1.5.

El número real de modos de vibración puede variar, debido a que se puede presentar solapamiento de las diferentes frecuencias armónicas en la molécula.



**Figura 1.10.** Modos normales de vibración a) Traslacional b) Rotacional c) Vibracional

**Tabla 1.5** Modos normales de vibración

| Tipo de grado de libertad | Molécula lineal | Molécula no lineal |
|---------------------------|-----------------|--------------------|
| Traslacional              | 3               | 3                  |
| Rotacional                | 2               | 3                  |
| Vibracional               | $3N-5$          | $3N-6$             |
| Total                     | $3N$            | $3N$               |

### 1.3. Tratamiento cuántico de las vibraciones moleculares

Las ecuaciones de la mecánica clásica, tal como se han utilizado hasta ahora, no describen completamente el comportamiento de las partículas con dimensiones atómicas, por ejemplo, la naturaleza cuantizada de las energías vibracionales moleculares no aparece en estas ecuaciones. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, por ejemplo, cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

La espectroscopia de absorción y emisión de luz (fotones) está acompañada por un cambio de nivel de energía atómico o molecular [7]. Para el cálculo de las posiciones relativas de los niveles de energía moleculares se debe resolver la ecuación de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(q,t) \right) \Psi(q,t) \quad (1.65)$$

Al igual que en el tratamiento clásico “masa-resorte”, el potencial es independiente del tiempo, lo que permite escribir la función de onda como un producto de dos funciones, una dependiente del tiempo,  $t$ , y otra dependiente de la posición,  $q$ :

$$\Psi(q,t) = \varphi(q)\phi(t) \quad (1.66)$$

Con lo que la ecuación de onda asume la siguiente forma:

$$E\varphi(q) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(q) \right) \varphi(q) \quad \text{y} \quad \phi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (1.67)$$

El Hamiltoniano de la molécula se escribirá suponiendo que los núcleos y los electrones son masas puntuales y despreciando las interacciones espín-órbita así como cualquier tipo de interacciones relativistas, teniendo en cuenta estas consideraciones se tiene que:

$$H = T_n + T_e + V_{en} + V_{nn} + V_{ee} \quad (1.68)$$

donde  $T_n$  corresponde a la energía cinética de los núcleos,  $T_e$  a la energía cinética de los electrones,  $V_{en}$  representa las atracciones entre núcleos y electrones,  $V_{nn}$  representa las repulsiones entre los núcleos y  $V_{ee}$  representa las repulsiones entre los electrones:

$$H = \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{-\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_i^{\text{electrones}} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i^{\text{electrones}} \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{-e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A>B}^{\text{nucleo}} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_{i>j}^{\text{electrones}} \frac{e^2 Z_A}{r_{ij}}$$

Las funciones de onda y las energías de una molécula se calculan a partir de la ecuación de Schrödinger,

$$H\Psi(q_i, q_\alpha) = E\Psi(q_i, q_\alpha) \quad (1.69)$$

Donde  $q_i$  y  $q_\alpha$  simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. El Hamiltoniano es muy complejo de resolver, pero afortunadamente hay aproximaciones altamente precisas que lo simplifican. La clave reside en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, por lo que los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos y una buena aproximación, en lo que al movimiento de los electrones se refiere, es considerar el núcleo como fijo. Cuando los núcleos cambian ligeramente su configuración, los electrones se ajustan inmediatamente al cambio. Esta aproximación es conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer, y corresponde en mecánica cuántica a la aceptación de que la función de onda molecular,  $\Psi(q_i, q_\alpha)$  puede escribirse como el producto de dos funciones,

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \Psi_n(q_\alpha)\Psi_e(q_i, q_\alpha) \quad (1.70)$$

la primera denominada función de onda nuclear, dependiente de las coordenadas nucleares, y la segunda denominada función de onda electrónica, que es función de las coordenadas electrónicas para un sistema nuclear rígido dado.

Eligiendo un sistema de referencia molecular cuyo origen sea el centro de masas de la molécula, podemos escribir el Hamiltoniano de la forma

$$H = H_e + H_n \quad (1.71)$$

donde el  $H_e$  corresponde al Hamiltoniano electrónico y  $H_n$  al Hamiltoniano nuclear, por lo cual se tiene

$$(H_n + H_e)\Psi(q_i, q_\alpha) = E\Psi(q_i, q_\alpha)$$

Para el estudio que se está desarrollando sólo interesan los autovalores y las autofunciones del Hamiltoniano nuclear, es decir,  $H_n$ , ya que es el núcleo el que determina el movimiento molecular, considerando la relación entre la masa electrónica y la masa nuclear.

Si introducimos un sistema de referencia adecuado que rote junto con la molécula y que satisfaga la segunda condición de Sayvetz, la función de onda nuclear puede descomponerse como producto de una función de onda rotacional,  $\Psi_r$ , y una función de onda vibracional,  $\Psi_v$ .

$$\Psi_n = \Psi_v \Psi_r \quad (1.72)$$

y el Hamiltoniano nuclear puede escribirse como la suma de un Hamiltoniano vibracional,  $H_v$ , y un Hamiltoniano rotacional,  $H_r$ .

$$H_n = H_v + H_r \quad (1.73)$$

Análogo al tratamiento clásico masa-resorte, el tratamiento para el hamiltoniano nuclear se hará tratando la molécula como un oscilador armónico. Las soluciones de las estas ecuaciones para las energías potenciales tienen la siguiente forma<sup>6</sup>:

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \left( n + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.74)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck, y  $n$  es el número cuántico vibracional, que sólo puede tomar

valores enteros positivos (incluyendo el cero). Por tanto, en contraste con la mecánica clásica, en la que los osciladores pueden tener cualquier energía potencial positiva, la mecánica cuántica establece que los osciladores sólo pueden tener determinadas energías

discretas. Se ha escrito la expresión de tal forma que aparezca el término  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , tal como

en las expresiones de la mecánica clásica; este término fue obtenido anteriormente y corresponde a la frecuencia vibracional. Como se observa en (1.74), los osciladores cuánticos no pueden tener energía cero. Con las moléculas ocurre lo mismo, estas no puede tener energía de vibración cero, siendo su energía mínima  $\frac{h\nu}{2}$ , además, como se deduce de las

relaciones anteriores, una molécula no puede tener cualquier cantidad de energía de vibración, admitiendo sólo cantidades de energía proporcionales a la magnitud  $\frac{h\nu}{2}$ , es decir, la energía de vibración de la molécula está cuantizada.

De acuerdo con la ecuación (1.74) se supone entonces que se pueden producir transiciones entre los niveles de energía vibracional mediante la absorción de una radiación, siempre que la energía de radiación coincida exactamente con la diferencia de niveles de energía  $\Delta E$  entre los estados cuánticos vibratoriales, y siempre que la vibración cause una variación del dipolo. Esta diferencia es idéntica para cualquier par de niveles adyacentes, puesto que  $\nu$  sólo pueden tomar valores enteros; es decir<sup>7</sup>,

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.75)$$

<sup>6</sup> En los textos de mecánica cuántica la expresión para la energía del oscilador armónico se expresa como  $E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ .

<sup>7</sup> La ecuación (1.75) corresponde a la ecuación de Planck:  $\Delta E = \hbar\omega$

Como ya se indicó, el oscilador armónico es un buen modelo para explicar la energía de vibración de un enlace en las proximidades de la distancia de equilibrio. A  $\nu$  se le denomina frecuencia fundamental de vibración, y es una magnitud característica de cada enlace. No obstante no todas las transiciones concebibles entre estados energéticos diversos se pueden llevar a cabo. En los fenómenos espectrales se hace evidente que las transiciones no se observan entre todos los pares de niveles de energía, algunas transiciones están "prohibidas", (es decir, altamente improbable), mientras que otras están "permitidas" por un conjunto de reglas de selección. Que una transición sea permitida o prohibida depende de las propiedades de simetría de los estados o del proceso de absorción de energía, definiendo así una regla de selección para cada tipo de espectroscopia [8].

La intensidad de absorción  $I$  para cualquier transición depende del *momento de transición*:

$$I \propto \left[ \int \Psi_f^* \mathbf{P} \Psi_i^* d\tau \right]^2 \quad (1.79)$$

donde  $\Psi_i$  y  $\Psi_f$  son las funciones de onda correspondientes a los estados inicial y final,  $\tau$  es el conjunto de todas las variables y  $\mathbf{P}$  es un operador que depende del tipo de espectroscopia que se esté estudiando.

- Si  $I \neq 0$ , la transición será observada
- Si  $I = 0$ , la transición será prohibida, es decir, no será observada.

Para el caso de la espectroscopía infrarroja, para que haya absorción debe darse una interacción entre la radiación (componente de campo eléctrico) y el momento dipolar de la molécula, por lo cual el operador en (1.79) es el momento del dipolo  $\boldsymbol{\mu}$ , que está dado por:

$$\boldsymbol{\mu} = qd \quad (1.80)$$

donde  $q$  corresponde a las cargas parciales de los átomos involucrados en el enlace y  $d$  a la separación entre cargas o longitud de enlace.

Llevando (1.80) a (1.79) y usando las funciones de onda del oscilador armónico (polinomios de Hermite)<sup>8</sup>, la expresión para la intensidad se expresa como

$$I \propto \left[ \int \Psi_f^*(x) \boldsymbol{\mu} x \Psi_i^*(x) dx \right]^2 \propto \left[ \int x H_{n_i}(x) H_{n_f}(x) e^{-x^2} dx \right]^2 \quad (1.81)$$

Los polinomios de Hermite tienen la siguiente propiedad:

$$\int x H_n(x) H_m(x) e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} 2^{n-1} n! \delta_{n-1,m} + \sqrt{\pi} 2^n (n+1)! \delta_{n-1,m} \quad (1.82)$$

---

<sup>8</sup> Los **polinomios de Hermite** son un ejemplo de polinomios ortogonales que encuentran su principal ámbito de aplicaciones en mecánica cuántica, sobre todo en el estudio del oscilador armónico unidimensional. Son nombrados así en honor de Charles Hermite. Los polinomios de Hermite se definen como:  $H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$

En (1.82)  $H_n$  y  $H_m$  corresponden a los polinomios de Hermite de los estados final ( $n_f$ ) e inicial ( $n_i$ ) respectivamente, así  $I^2 \neq 0$  si  $(n-1) = m$ , es decir, si  $(n_f-1) = n_i$  <sup>9</sup>, por lo que se tiene que una transición es posible si:

$$\Delta n = n_f - n_i = \pm 1 \quad (1.83)$$

Este fenómeno es el origen de los espectros de vibración o espectros infrarrojos (IR), es decir, los espectros de IR surgen a consecuencia de la variación discontinua de la energía de vibración de una molécula debido a la absorción de radiación, de acuerdo con la regla de selección.

Las moléculas almacenan una cantidad de energía que es del orden de magnitud de  $K_B T$  (energía térmica, con  $K_B$  siendo al constante de Boltzmann). Con el fin de comparar la energía térmica con la energía de vibración de algunas moléculas, en la tabla 1.6 se listan energías de vibración para algunas moléculas diatómicas típicas.

**Tabla 1.6** Valores de Energía  $h\nu$

| $h\nu$ (ergios) $\times 10^{-13}$ |     |
|-----------------------------------|-----|
| H <sub>2</sub>                    | 8,7 |
| N <sub>2</sub>                    | 4,7 |
| CO                                | 4,3 |

Como se observa,  $h\nu$  es del orden de  $10^{-13}$  ergios. A temperatura ambiente,  $T = 298$  K, el producto  $K_B T$  es igual a  $4.1 \times 10^{-14}$  ergios, es decir  $h\nu > K_B T$ , por tanto las moléculas no poseen la energía térmica suficiente como para situarse en niveles vibracionales excitados, por lo que en general, se ubican en el nivel  $n=0$ . La relación  $K_B T$  es de tipo estadístico, lo que significa que existen moléculas con energía inferior, y otras con energía superior a dicha cantidad. Es decir, a temperatura ambiente, una pequeña fracción de moléculas pueden situarse en el estado excitado  $n = 1$ . Dicha fracción irá aumentando conforme aumente la temperatura.

Haciendo uso de la relación (1.74), la energía de radiación necesaria para la promoción desde el estado fundamental ( $n=0$ ) al primer estado excitado ( $n=1$ ), de energía  $E_1=(3/2)h\nu$  (transición permitida), está dada por:

$$\left( \frac{3}{2} h\nu_m - \frac{1}{2} h\nu_m \right) = h\nu_m$$

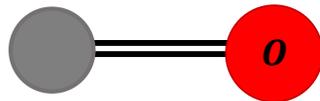
La frecuencia de la radiación  $\nu$  que producirá este cambio es idéntica a la frecuencia de vibración clásica del enlace  $\nu_m$ , es decir:

<sup>9</sup> Recordando que  $\delta_{n-1,m}$  y  $\delta_{n-1,m}$  corresponden al delta de Kronecker (=1 si  $n-1=m$ )

$$E_{\text{radiación}} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

En un espectro IR se mide la frecuencia fundamental de vibración  $\nu$  de un enlace, con la que es posible identificar los diferentes elementos que componen los enlaces y posteriormente identificar los tipos de moléculas, determinando las constantes de fuerza de distintos tipos de enlaces químicos [9]. Por lo general, se ha encontrado que  $k$  se encuentra entre  $3 \times 10^2$  y  $8 \times 10^2$  N/m en la mayoría de los enlaces sencillos. De esta misma forma se ha establecido que los enlaces dobles o triples tienen una constante de fuerza de dos a tres veces estos valores ( $1 \times 10^3$  y  $1,5 \times 10^3$  N/m). Con estos valores experimentales medios, se puede emplear la ecuación (1.74) para calcular el número de onda del pico de absorción debido a la transición del estado fundamental al primer estado excitado para diferentes tipos de enlaces.

A continuación se presenta un ejemplo para calcular la longitud de onda y número de onda de un enlace  $C = O$ .



La masa del átomo de carbono viene dada por:

$$m_c = \frac{12 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} = 2 \times 10^{-26} \text{ kg/átomo}$$

De manera análoga, para el oxígeno:  $m_o = 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg/átomo}$

Por tanto, la masa reducida viene dada por  $\mu = \frac{2 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg}}{(2 + 2,7) \times 10^{-26} \text{ kg}} = 1,1 \times 10^{-26} \text{ kg}$

Generalmente se expresa la radiación en términos del número de onda,  $\tilde{\nu}$  que es un parámetro inverso a la longitud de onda y directamente proporcional a la frecuencia de vibración, el valor de  $\tilde{\nu}$  corresponde a un pico de absorción es

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.78)$$

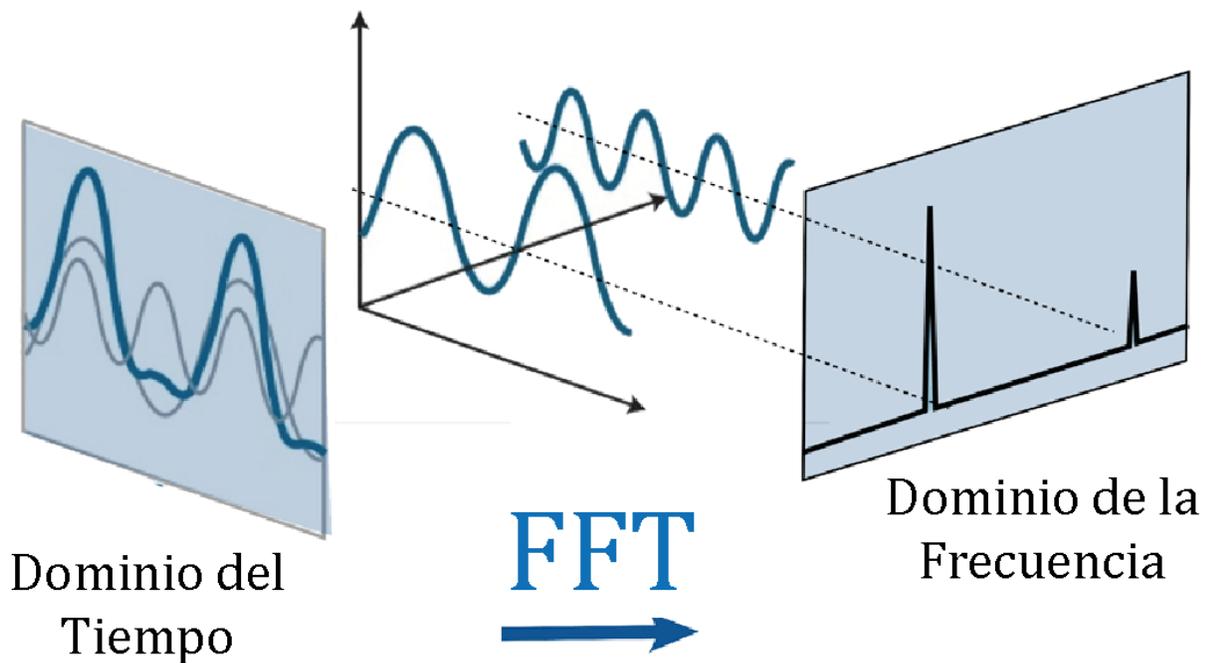
Como se había indicado la constante de fuerza para el doble o triple enlace, según resultados experimentales, es aproximadamente  $1 \times 10^3$  N/m. Sustituyendo este valor y el de la masa reducida para la molécula CO, se obtiene

$$\tilde{\nu} = 5,3 \times 10^{-12} \text{ s/cm} \sqrt{\frac{1 \times 10^3 \text{ N/m}}{1,1 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$$

Este valor corresponde a la banda de tensión del carbonilo, que experimentalmente se encuentra en la región de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

**Para ampliar información sobre: Vibraciones moleculares, consultar:**

- Barrow, G. M. (1962). Introduction to Molecular Spectroscopy. En G. M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy* (págs. 40-58). Tokio: Mc Graw-Hill.
- Chang, R. (1971). *Basics principles of Spectroscopy*. New York: Mc Graw Hill.
- Larkin, P. (2011). Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral interpretation. En P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral interpretation* (págs. 7-15). San Diego, CA: Elsevier Inc.
- Lauro, C. d. (2013). Rotational Structure in Molecular Infrared Spectra. En C. d. Lauro, *Rotational Structure in Molecular Infrared Spectra* (págs. 1-5). Elsevier.
- Molecular Vibrations. The theory of infrared and Raman Vibrational Spectra. (1955). En W. E. Brigh, D. J.C, & P. Cross, *Molecular Vibrations. The theory of infrared and Raman Vibrational Spectra* (págs. 40-58).
- Ureña, F. P. (1 de Diciembre de 2001). Estudio Vibracional de la molécula de piridina y de sus derivados monoácidos y sus sales. Jaén, España.



## Capítulo II

# Transformada rápida de Fourier (FFT)

Como se mencionó anteriormente, se requiere un procesamiento de computadora para convertir los datos en bruto en los datos directamente utilizables. Este proceso requiere de un algoritmo común, la transformada de Fourier, que da nombre a esta técnica.

Para hacer una medida espectroscópica IR de una muestra, un rayo de luz infrarroja debe atravesarla. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) de las

moléculas que componen la muestra coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. Lo que se va a registrar es la cantidad de energía absorbida (o transmitida) para cada longitud de onda. Esto se puede hacer escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una *transformada de Fourier* para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de qué enlaces están presentes.

Una transformada de Fourier es una operación matemática que transforma una señal de dominio de tiempo a dominio de frecuencia y viceversa. Su primera aplicación en espectroscopia data de 1911, por Rubens and Wood, principalmente porque ya disponían de detector. Antes de 1966, los espectroscopistas que medían espectros interferométricos usaban el mismo algoritmo básico para sus cálculos, que consistía en el uso de la transformada de Fourier clásica (convencional o discreta). Este tipo de proceso implicaba analizar una cantidad enorme de datos, lo que resultaba en un gran número de cálculos y por lo tanto gran cantidad de tiempo en el proceso. Con la llegada de nuevos computadores se implementó un nuevo algoritmo que es la base para el análisis de espectros interferométricos: la técnica de *transformada rápida de Fourier* (FFT), la cual consiste en la optimización en los cálculos de la transformada de Fourier discreta.

Cuando los espectrómetros de infrarrojo de transformada de Fourier aparecieron por primera vez en el mercado, eran voluminosos y costosos, y además requerían frecuentes ajustes mecánicos. Por este motivo su uso se limitó a aplicaciones especiales donde sus características únicas (rapidez, alta resolución, sensibilidad, y una precisión de la longitud de onda incomparables) eran esenciales. En la actualidad, los instrumentos de transformada de Fourier han reducido su tamaño y se han convertido en equipos fiables y de fácil mantenimiento. Además el precio de los modelos más simples ha disminuido hasta el punto de ser competitivos, es por esta razón que ha ido en crecimiento el uso de la técnica y ha incrementado la demanda de FTIR. Los avances en el campo de la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en los últimos 20 años han sido bastante notables hasta el punto que es posible encontrar en la actualidad espectrómetros FT-IR en cada laboratorio de química analítica en el mundo.

En este capítulo se abordará la teoría sobre la transformada de Fourier y su aplicación en la espectroscopía infrarroja (FT-IR).

## **2.1. Transformada de Fourier Discreta y Transformada Rápida de Fourier**

Una DFT (Transformada de Fourier Discreta - por sus siglas en inglés) es el nombre dado a la transformada de Fourier cuando se aplica a una señal digital (discreta) [9]. Transformada Rápida de Fourier (FFT) es el algoritmo que optimización el proceso de cálculo de la DFT, que puede ser aplicado cuando el número de muestras de la señal es una potencia de dos. Un

cálculo de FFT contiene aproximadamente  $N \log_2 N$  operaciones, mientras que la DFT contiene aproximadamente  $N^2$  operaciones, lo que hace que la FFT sea significativamente más rápida.

La transformada de Fourier de una señal continua  $f(t)$  es una transformación de dicha señal que permite calcular la contribución de cada valor de frecuencia a la formación de la señal. La expresión matemática de dicho cálculo es

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt \quad (2.1)$$

Donde la variable  $\omega$  representa a las frecuencias. Puede demostrarse además que esta transformación tiene inversa, es decir, que dada la función  $F(\omega)$  puede ser calculada la función  $f(t)$ . La expresión matemática de dicha transformada inversa es

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)e^{j\omega t} d\omega \quad (2.2)$$

A las funciones  $f(t)$  y  $F(\omega)$  se les denominan un *par de transformadas Fourier*.

Las transformadas de Fourier son funciones complejas con parte real y parte imaginaria, así  $F(\omega)$  se expresará de forma general como

$$F(\omega) = R(\omega) + jI(\omega) \quad (2.3)$$

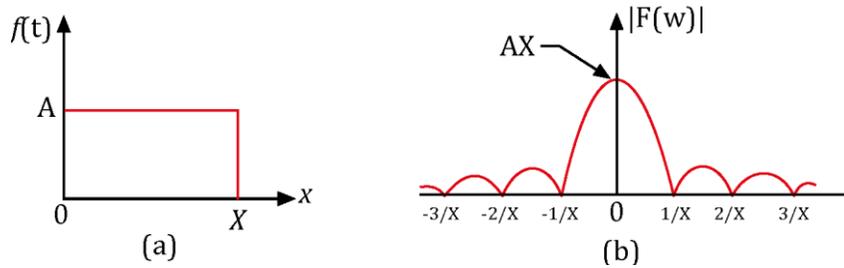
Como todo número complejo, para cada valor de  $\omega$ ,  $F(\omega)$  puede expresarse en términos de su módulo y de su ángulo de fase. Es decir,  $F(\omega)$  también puede expresarse como

$$F(\omega) = |F(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad (2.4)$$

con

$$|F(\omega)| = \sqrt{R^2(\omega) + I^2(\omega)} \quad \text{y} \quad \phi(\omega) = \tan^{-1} \frac{I(\omega)}{R(\omega)} \quad (2.5)$$

A la función  $|F(\omega)|$  se le denomina espectro de Fourier de la señal  $f(t)$ , y al cuadrado de dicha función.  $|F(\omega)|^2$  se le denomina espectro de potencias de  $f(t)$ . La figura 2.1 muestra una señal simple y su TF (Transformada de Fourier). En la figura 2.1a se tiene una señal en el espacio del tiempo, con amplitud A y período X, mientras que en la figura 2.1b se tiene una señal en el espacio de la frecuencia, TF, para la cual la máxima amplitud (correspondiente a  $\omega=0$ ) es igual al producto AX de la señal en el espacio del tiempo.



**Figura 2.1.** (a) Señal en el espacio del tiempo. A: Amplitud, X: Periodo, (b) Señal en el espacio de la frecuencia, Transformada de Fourier para la cual Amplitud=AX.

Si la función  $f(t)$  se expresa como una sucesión de N valores  $f(t_1), f(t_2), \dots, f(t_N)$ , siendo los  $t_i$  igualmente espaciados (es decir, con cada uno de los datos que contiene la señal medidos en períodos de tiempo iguales  $T$ ) se dice que está *discretizada* [10], como lo indica la figura 2.2. Cada uno de los datos pertenecen a una sucesión  $\{f_n\}$  obtenida a partir de la función de tiempo continuo  $f(t)$ .

$$\{f_n\} = \{f(nT)\}_{n=0}^{N-1} \quad (2.6)$$

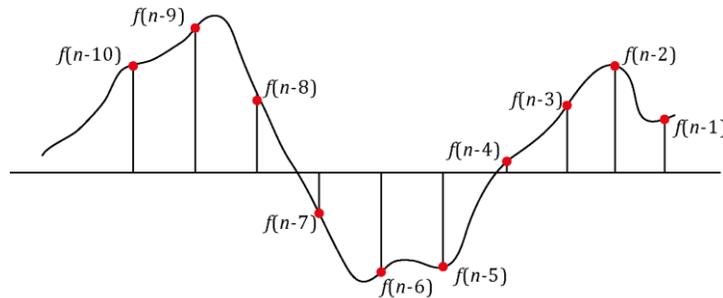


Figura 2.2. Señal de datos.  $n$  representa el índice del dato

La transformada de Fourier convierte la sucesión en una función continua  $F(e^{j\theta})$  de una variable de frecuencia  $\theta$ . Donde  $\theta = \omega T$ . Así, la transformada de esta sucesión es:

$$F(e^{j\theta}) = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-jn\theta} \quad (2.7)$$

donde  $f_n = 0$  ( $n \notin [0, N-1]$ ). Entonces con  $\theta = \omega T$  la ecuación (2.7) se puede escribir como:

$$F(e^{j\omega T}) = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-jn\omega T} \quad (2.8)$$

Para crear  $N$  datos igualmente espaciados de la transformada  $F(e^{j\omega T})$  se toman intervalos  $\Delta\omega$  sobre el intervalo  $0 \leq \theta \leq 2\pi$ , es decir, sobre un período  $T$  de la función  $F(e^{j\theta})$ . Por lo tanto se tiene que:

$$N(\Delta\theta) = 2\pi$$

Como  $\theta = \omega T$  y  $T$  es una constante tal que  $\Delta\theta / \Delta\omega = T$ , se deduce que:

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{NT}$$

Al pasar por cada uno de los datos en intervalos  $\Delta\omega$  se tiene que  $\omega = k\Delta\omega$ , con  $k$  siendo el "índice" de la frecuencia cuyo valor se quiere obtener, por tanto

$$F_k = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-jn k \Delta\omega T} = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-j 2\pi k \frac{n}{N}} \quad (2.9)$$

Donde " $N$ " es el número de puntos<sup>10</sup> que se van a analizar,  $n$  indica el índice de los datos,  $f(n)$  es el valor del dato que se ha medido y  $F_k$  corresponderá al armónico al cuál se le desea hallar la amplitud o la fase.

## 2.2. Algoritmo para la DTF

Para explicar el funcionamiento de la Transformada de Fourier, se partirá de la ecuación (2.9) que corresponde a una señal discreta.

$$F_k = \sum_{n=0}^{N-1} f(n) e^{-j \frac{2\pi kn}{N}} \quad k = 0, 1, \dots, N-1$$

En los textos es habitual cambiar el término  $e^{-j \frac{2\pi kn}{N}}$  por  $W_N$ , que se denomina *factor de giro* o *factor de fase*, con lo que  $F_k$  se expresa como:

$$F_k = \sum_{n=0}^{N-1} f(n) (W_N)^{kn} \quad (2.10)$$

Como ya fue mencionado, el valor del parámetro  $k$  determina la frecuencia que se va a analizar, es decir, representa una de las frecuencias en las que se va a descomponer la señal

---

<sup>10</sup> Las palabras datos y puntos se usan indistintamente para significar "valor de la sucesión".

de partida, de esta manera, para hacer el estudio con todas las frecuencias se usa el rango completo de variación de  $k$ .

$$k = 0, 1, 2, \dots, N - 1$$

Desarrollando (2.10) para distintos valores de  $k$ , se tiene:

$$\begin{aligned} k = 0 & \Rightarrow F_0 = \sum_{n=0}^{N-1} f(n)e^0 \\ k = 1 & \Rightarrow F_1 = \sum_{n=0}^{N-1} f(n)e^{-j2\pi\frac{n}{N}} \\ k = 2 & \Rightarrow F_2 = \sum_{n=0}^{N-1} f(n)e^{-j4\pi\frac{n}{N}} \\ & \dots \\ k = N - 1 & \Rightarrow F_{N-1} = \sum_{n=0}^{N-1} f(n)e^{-j2(N-1)\pi\frac{n}{N}} \end{aligned}$$

Además se deben tener las siguientes consideraciones:

- Los valores que se obtienen para valores de  $k$  en el intervalo  $0 \leq k < \frac{N}{2}$  coinciden con los obtenidos en el intervalo  $\frac{N}{2} \leq k < N - 1$  (con  $k$  par), por lo que es suficiente realizar los cálculos en una de las dos mitades.
- Los valores  $k = 1 \Rightarrow 2\pi$ ,  $k = 2 \Rightarrow 4\pi, \dots$ ,  $k = N-1 \Rightarrow 2(N-1)\pi$ , indican las frecuencias de las señales sinusoidales y cosenoidales con las que se comparará la señal original, lo que se explicará más adelante.
- Si se aumenta el valor de  $N$ , el análisis contará con un mayor número de frecuencias ( $0 \leq k \leq N-1$ ), pero a costa de un mayor tiempo de cálculo.

A modo de ejemplo, se desarrollará una transformada de Fourier discreta (DFT) suponiendo una señal de dos datos, es decir,  $n = 0$  y  $1$ ;  $N = 2$ ;  $k = 0$  y  $1$ :

### **DFT de 2 datos**

La función exponencial se puede representar como<sup>11</sup>:

---

<sup>11</sup>  $e^{j\theta} = \cos(\theta) + j \sin(\theta)$

$$e^{-j2\pi k \frac{n}{N}} = \cos\left(-2\pi k \frac{n}{N}\right) + j \sin\left(-2\pi k \frac{n}{N}\right)$$

Por lo tanto:

➤  $k = 0$ :

$$\begin{aligned} F_0 &= \sum_{n=0}^1 f(n) e^{-j2\pi(0)\frac{n}{2}} \\ &= f(0) \left[ \cos\left(2\pi(0)\frac{0}{2}\right) - j \sin\left(2\pi(0)\frac{0}{2}\right) \right] + f(1) \left[ \cos\left(2\pi(0)\frac{1}{2}\right) - j \sin\left(2\pi(0)\frac{1}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

De donde se tiene que:  $W_2^{(0)(0)} = W_2^0 = 1$  y  $W_2^{(1)(0)} = W_2^0 = 1$

La frecuencia del primer armónico corresponde entonces a:

$$F_0 = W_2^0 f(0) + W_2^0 f(1) = f(0) + f(1)$$

➤  $k = 1$ :

$$\begin{aligned} F_1 &= \sum_{n=0}^1 f(n) e^{-j2\pi(1)\frac{n}{2}} \\ &= f(0) \left[ \cos\left(2\pi(1)\frac{0}{2}\right) - j \sin\left(2\pi(1)\frac{0}{2}\right) \right] + f(1) \left[ \cos\left(2\pi(1)\frac{1}{2}\right) - j \sin\left(2\pi(1)\frac{1}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

De donde se tiene que:  $W_2^{(0)(1)} = W_2^0 = 1$  y  $W_2^{(1)(1)} = W_2^1 = -1 = -W_2^0$

La frecuencia del armónico 2 corresponde entonces a:  $F_1 = W_2^0 f(0) - W_2^0 f(1) = f(0) - f(1)$

Para familiarizarse con el procedimiento, se procederá a calcular una DFT para un  $N$  de 4 puntos, para la cual los valores correspondientes a cada parámetro son:  $n = 4$ ;  $N = 4$ ;  $k = 0-1-2-3$ .

### **DFT de 4 puntos**

➤  $k = 0$ :

$$\begin{aligned}
F_0 &= \sum_{n=0}^1 f(n) e^{-j2\pi(0)\frac{n}{2}} \\
&= f(0) \left[ \cos\left(2\pi(0)\frac{0}{4}\right) - j \sin\left(2\pi(0)\frac{0}{4}\right) \right] + f(1) \left[ \cos\left(2\pi(0)\frac{1}{4}\right) - j \sin\left(2\pi(0)\frac{1}{4}\right) \right] \\
&\quad + f(2) \left[ \cos\left(2\pi(0)\frac{2}{4}\right) - j \sin\left(2\pi(0)\frac{2}{4}\right) \right] + f(3) \left[ \cos\left(2\pi(0)\frac{3}{4}\right) - j \sin\left(2\pi(0)\frac{3}{4}\right) \right]
\end{aligned}$$

De donde se tiene que:  $W_4^{(0)(0)} = W_4^0 = 1$ ,  $W_4^{(1)(0)} = W_4^0 = 1$ ,  $W_4^{(2)(0)} = W_4^0 = 1$ ,  $W_4^{(3)(0)} = W_4^0 = 1$   
Así, la frecuencia del primer armónico es:

$$F_0 = W_4^0 f(0) + W_4^0 f(1) + W_4^0 f(2) + W_4^0 f(3) = f(0) + f(1) + f(2) + f(3)$$

➤  $k = 1$ :

$$\begin{aligned}
F_1 &= \sum_{n=0}^1 f(n) e^{-j2\pi(1)\frac{n}{N}} \\
&= f(0) \left[ \cos\left(2\pi(1)\frac{0}{4}\right) - j \sin\left(2\pi(1)\frac{0}{4}\right) \right] + f(1) \left[ \cos\left(2\pi(1)\frac{1}{4}\right) - j \sin\left(2\pi(1)\frac{1}{4}\right) \right] \\
&\quad + f(2) \left[ \cos\left(2\pi(1)\frac{2}{4}\right) - j \sin\left(2\pi(1)\frac{2}{4}\right) \right] + f(3) \left[ \cos\left(2\pi(1)\frac{3}{4}\right) - j \sin\left(2\pi(1)\frac{3}{4}\right) \right]
\end{aligned}$$

De donde se tiene que:  $W_4^{(0)(1)} = W_4^0 = 1$ ,  $W_4^{(1)(1)} = W_4^1 = -j$ ,  $W_4^{(2)(1)} = W_4^2 = -1$ ,  $W_4^{(3)(1)} = W_4^3 = j$   
Así, la frecuencia del segundo armónico es:

$$F_1 = W_4^0 f(0) + W_4^1 f(1) + W_4^2 f(2) + W_4^3 f(3) = f(0) - jf(1) - f(2) + jf(3)$$

➤  $k = 2$ :

$$\begin{aligned}
F_2 &= \sum_{n=0}^1 f(n) e^{-j2\pi(2)\frac{n}{2}} \\
&= f(0) \left[ \cos\left(4\pi(2)\frac{0}{4}\right) - j \sin\left(4\pi(2)\frac{0}{4}\right) \right] + f(1) \left[ \cos\left(4\pi(2)\frac{1}{4}\right) - j \sin\left(4\pi(2)\frac{1}{4}\right) \right] \\
&\quad + f(2) \left[ \cos\left(4\pi(2)\frac{2}{4}\right) - j \sin\left(4\pi(2)\frac{2}{4}\right) \right] + f(3) \left[ \cos\left(4\pi(2)\frac{3}{4}\right) - j \sin\left(4\pi(2)\frac{3}{4}\right) \right]
\end{aligned}$$

De donde se tiene que:  $W_4^{(0)(2)} = W_4^0 = 1$ ,  $W_4^{(1)(2)} = W_4^2 = -1$ ,  $W_4^{(2)(2)} = W_4^4 = 1$ ,  $W_4^{(3)(2)} = W_4^6 = -1$

Así, la frecuencia del tercer armónico es:

$$F_2 = W_4^0 f(0) + W_4^2 f(1) + W_4^4 f(2) + W_4^6 f(3) = f(0) - f(1) + f(2) - f(3)$$

➤  $k=3$ :

$$F_3 = \sum_{n=0}^1 f(n) e^{-j2\pi(3)\frac{n}{2}}$$

$$= f(0) \left[ \cos\left(6\pi(3)\frac{0}{4}\right) - j \sin\left(6\pi(3)\frac{0}{4}\right) \right] + f(1) \left[ \cos\left(6\pi(3)\frac{1}{4}\right) - j \sin\left(6\pi(3)\frac{1}{4}\right) \right]$$

$$+ f(2) \left[ \cos\left(6\pi(3)\frac{2}{4}\right) - j \sin\left(6\pi(3)\frac{2}{4}\right) \right] + f(3) \left[ \cos\left(6\pi(3)\frac{3}{4}\right) - j \sin\left(6\pi(3)\frac{3}{4}\right) \right]$$

De donde se tiene que:  $W_4^{(0)(3)} = W_4^0 = 1$ ,  $W_4^{(1)(3)} = W_4^3 = j$ ,  $W_4^{(2)(3)} = W_4^6 = -1$ ,  $W_4^{(3)(3)} = W_4^9 = -j$   
 Así, la frecuencia del tercer armónico es:

$$F_3 = W_4^0 f(0) + W_4^3 f(1) + W_4^6 f(2) + W_4^9 f(3) = f(0) + jf(1) - f(2) - jf(3)$$

Los resultados obtenidos se pueden organizar en tablas que contienen las expresiones para cada armónico con sus respectivos factores de giro.

**Tabla 1.** Representación de los armónicos  $F_0 F_1 F_2 F_3$  en término de  $(W_N)^{nk}$

|       |   | $f(0)$  | $f(1)$  | $f(2)$  | $f(3)$  | <i>IIII</i> |       |   | $f(0)$  | $f(1)$   | $f(2)$   | $f(3)$   |
|-------|---|---------|---------|---------|---------|-------------|-------|---|---------|----------|----------|----------|
| $F_0$ | = | $W_4^0$ | $W_4^0$ | $W_4^0$ | $W_4^0$ |             | $F_0$ | = | $W_4^0$ | $W_4^0$  | $W_4^0$  | $W_4^0$  |
| $F_1$ | = | $W_4^0$ | $W_4^1$ | $W_4^2$ | $W_4^3$ |             | $F_1$ | = | $W_4^0$ | $W_4^1$  | $-W_4^0$ | $-W_4^1$ |
| $F_2$ | = | $W_4^0$ | $W_4^2$ | $W_4^4$ | $W_4^6$ |             | $F_2$ | = | $W_4^0$ | $-W_4^0$ | $W_4^0$  | $-W_4^0$ |
| $F_3$ | = | $W_4^0$ | $W_4^3$ | $W_4^6$ | $W_4^9$ |             | $F_3$ | = | $W_4^0$ | $-W_4^1$ | $-W_4^0$ | $W_4^1$  |

**Tabla 2.** Representación de los armónicos  $F_0 F_1 F_2 F_3$  en término de los valores de  $(W_N)^{nk}$

|       |   | $f(0)$ | $f(1)$ | $f(2)$ | $f(3)$ |
|-------|---|--------|--------|--------|--------|
| $F_0$ | = | 1      | 1      | 1      | 1      |
| $F_1$ | = | 1      | -j     | -1     | j      |
| $F_2$ | = | 1      | -1     | 1      | -1     |
| $F_3$ | = | 1      | j      | -1     | -j     |

Las ecuaciones de la tabla 2 pueden ser representadas matricialmente (representación matricial de la transformada discreta de Fourier):

$$\begin{bmatrix} F(0) \\ F(1) \\ F(2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -j & -1 & j \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & j & -1 & -j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f(0) \\ f(1) \\ f(2) \end{bmatrix}$$

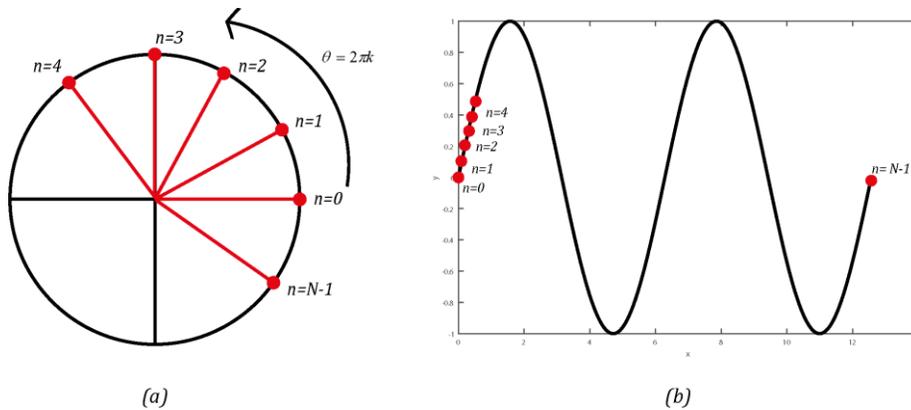
El siguiente paso es explicar en detalle el significado y funcionamiento de la sumatoria en la transformada de Fourier.

Para cada  $k$  (frecuencia) y  $N$  fijo, la sumatoria  $\sum_{n=0}^{N-1} f(n)e^{-j2\pi k \frac{n}{N}}$  depende únicamente del parámetro  $n$ . En esta sumatoria la operación fundamental es el producto de cada punto  $f(n)$  del bloque de datos por el valor exponencial; este producto, como se verá más adelante, hace la función de *comparador* entre ambos términos:  $f(n)$  y el valor exponencial.

Puesto que la función exponencial representa un número complejo en coordenadas polares, se tiene que el argumento de dicho complejo depende de  $n$ , esto significa que va girando en el círculo unitario con una “velocidad angular”  $\theta = 2\pi k$  y con los saltos discretos de  $n/N$  radianes del recorrido total, como lo muestra la figura (2.3).

Usando de nuevo la representación de las funciones sinusoidales y cosenoidales, se tiene que:

$$\sum_{n=0}^{N-1} f(n) \left[ \cos\left(-2\pi k \frac{n}{N}\right) + j \sin\left(-2\pi k \frac{n}{N}\right) \right] \quad (2.11)$$



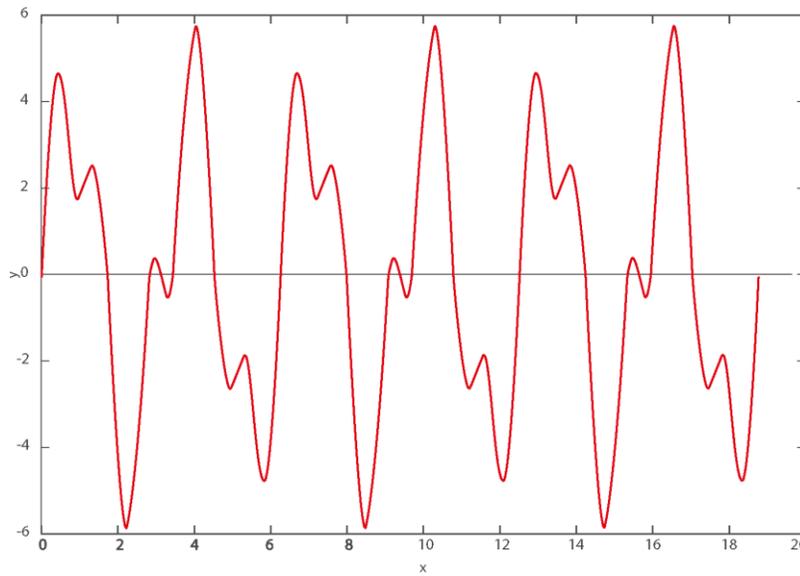
**Figura 2.3.** Representación de la función exponencial  $e^{-j2\pi k \frac{n}{N}}$  para  $N$  fijo y cada  $k$ . (a) girando en el círculo unitario. (b) Señal de muestras.

Lo que se convierte en un recorrido en  $n$  de cada punto  $f(n)$  multiplicado por la función seno (y coseno) correspondiente:

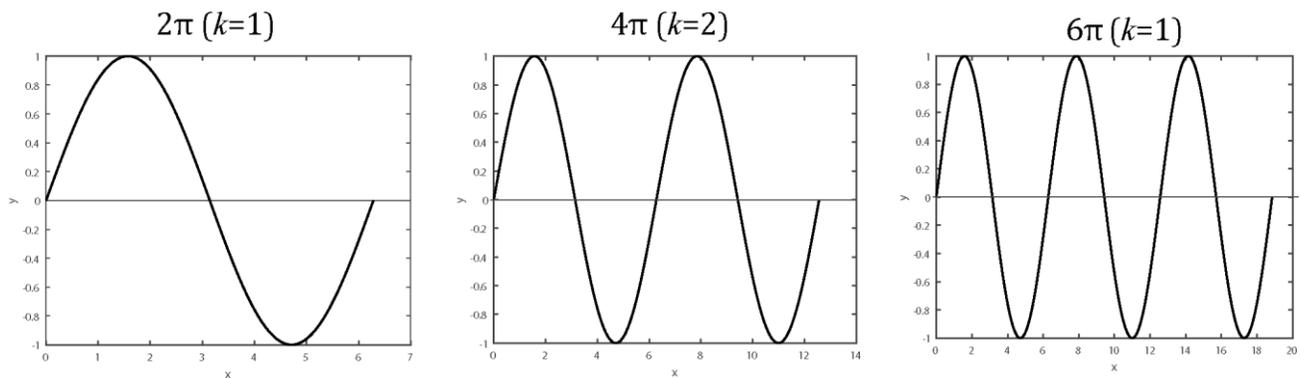
$$f(0)\sin(0) + f(1)\sin\left(\frac{-2\pi k}{N}\right) + f(2)\sin\left(\frac{-4\pi k}{N}\right) + \dots$$

Y análogamente con los cosenos.

Esta idea se representa en la figura 2.5, en la que aparecen tres funciones sinusoidales con frecuencias  $2\pi$  ( $k=1$ ),  $4\pi$  ( $k=2$ ) y  $6\pi$  ( $k=3$ ). Estas funciones sinusoidales se comparan con un bloque (de tamaño  $N$ ) de la señal ilustrada en la figura 2,4 que se pretende descomponer. A simple vista se intuye que la función seno que mejor encaja es la de frecuencia  $4\pi$ .



**Figura 2.4.** Señal a descomponer

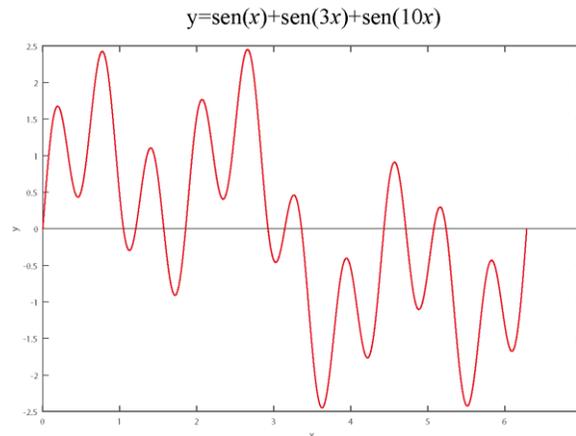


**Figura 2.5.** Funciones sinusoidales de diferentes frecuencias (a)  $2\pi$   $k=1$  (b)  $4\pi$   $k=2$  (c)  $6\pi$   $k=3$ .

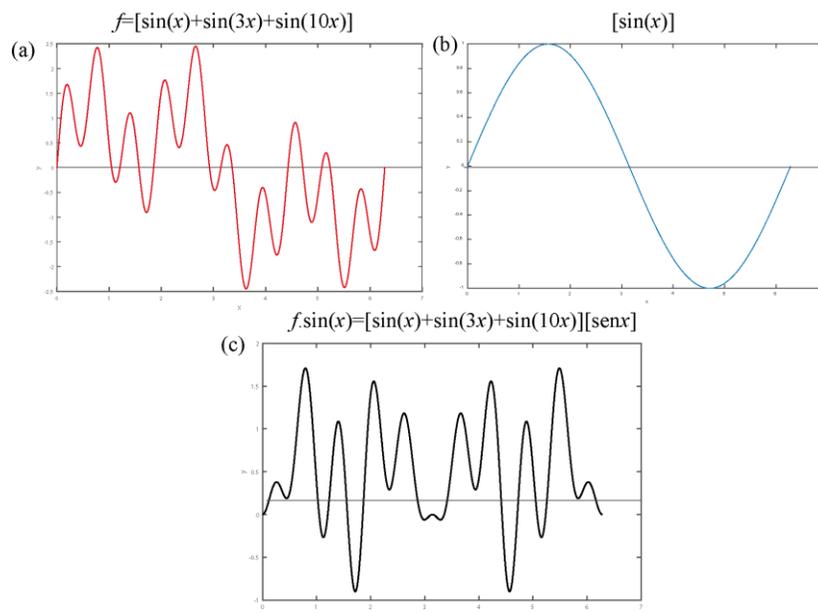
La razón por la que la sumatoria actúe como comparador, (este es el fundamento de la transformada de Fourier), es que cuando el bloque de la señal analizada es parecido a la función seno (o coseno) por el que se multiplican los datos, el valor final de la sumatoria será

alto (alejado de cero), esto es así porque los valores positivos del seno (o coseno) se multiplicarán por valores positivos de la señal, y los valores negativos por los valores negativos de la señal. En el caso de que la señal no se parezca al seno (o coseno), los valores positivos y negativos se irán contrarrestando, y el resultado de la sumatoria de aproxima a cero.

La figura (2.6) muestra una señal en estudio y el objetivo es compararla con las funciones sinusoidales de la figuras (2.7) y (2.8) que son señales sinusoidales que tienen diferentes frecuencias.



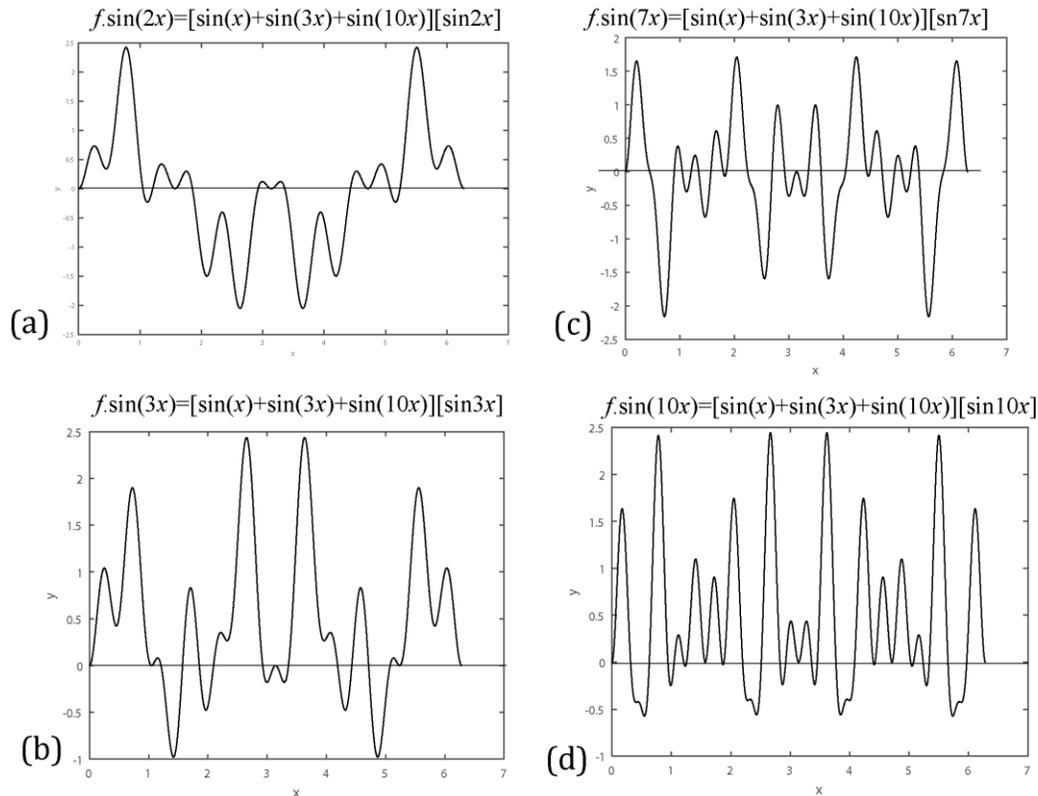
**Figura 2.6.** Señal en estudio



**Figura 2.7.** Funciones sinusoidales (a) Señal de estudio:  $f = \sin(x) + \sin(3x) + \sin(10x)$  (b)  $f \sin(x)$  (c) Comparación entre las señales (a) y (b)

La señal representada en la figura 2.7a corresponde a la función  $f = \sin(x) + \sin(3x) + \sin(10x)$ . Como se puede apreciar en la figura 2.7b, cuando la frecuencia de la función seno forma parte de la composición de la señal original, el resultado del producto  $f \sin(x)$  se hace bastante mayor que cero mientras que si la frecuencia de la función seno no forma parte de la señal original, el valor del producto se aproxima a cero.

El mismo desarrollo se hace para las funciones sinusoidales de la gráfica 2.8 donde se comparan señales con diferentes frecuencias con la señal de estudio.



**Figura 2.8.** Comparación de la señal de estudio con diferentes señales sinusoidales (a)  $f \sin(2x)$  (b)  $f \sin(3x)$  (c)  $f \sin(7x)$  (d)  $f \sin(10x)$

Como conclusión, el resultado de la sumatoria (para un  $k$  fijo) es un número complejo que indica la *similitud* de la señal analizada con el seno y coseno de la frecuencia dependiente de  $k$ . La parte real del complejo representa la semejanza entre la señal y la función coseno y la parte imaginaria se representa la semejanza de la señal con la función seno.

### 2.3. Algoritmo para la FFT

El cálculo para la DFT de un número de datos  $N$  se puede hacer mucho más eficiente haciendo cálculos de muchas DFT de menor longitud de  $N$ , proceso conocido como transformada rápida de Fourier, FFT.

El proceso explota tanto la simetría como la periodicidad de la función  $e^{-j2\pi k \frac{n}{N}}$ . Los algoritmos en los que la señal temporal  $f(n)$  se descomponen sucesivamente en sucesiones más pequeñas se denominan algoritmos de *decimación en el tiempo* (DET).

Uno de los métodos para la FFT es el de Base-2 el cual está basado en que la señal  $f(n)$  tenga un número de elementos  $N$  que sea potencia de 2 ( $N=2^\alpha$ ). Si no es el caso, entonces se pueden agregar una cantidad de elementos “cero” adecuada para tener una potencia de 2, a esto se le conoce como *zero padding*.

La optimización de los cálculos de una DFT se puede reducir a partir de la demostración que realizaron Danielson y Lanczons en 1942, descomponiendo la transformada discreta de Fourier en transformadas de tamaño  $N/2$ , una mitad para las frecuencias pares y otra para las frecuencias impares, así:

$$\begin{aligned}
 F_k &= \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-2\pi j k \frac{n}{N}} \\
 &= \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} f_{2n} e^{-2\pi j k \frac{2n}{N}} + \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} f_{2n+1} e^{-2\pi j k \frac{2n+1}{N}} \\
 &= \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} f_{2n} e^{-\frac{2\pi j k n}{(N/2)}} + e^{-2\pi j k \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} f_{2n+1} e^{-2\pi j k \frac{2n}{N}}} \\
 &= \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} f_{2n} e^{-\frac{2\pi j k n}{(N/2)}} + W^k \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} f_{2n+1} e^{-\frac{2\pi j k n}{(N/2)}}
 \end{aligned}$$

Es decir,

$$\boxed{F_k = F_k^{par} + W^k F_k^{impar}} \quad (2.12)$$

La primera suma en (2.12) es la DFT de  $(N/2)$  puntos de los datos pares de la sucesión original, y la segunda suma es la DFT de  $(N/2)$  puntos de los datos impares. Aunque el índice  $k$  toma los valores  $k=0, 1, \dots, N-1$ , cada una de las sumas se calcula sólo para los valores de  $k$  entre 0 y  $\frac{N}{2}-1$  ya que tanto  $F_k^{par}$  como  $F_k^{impar}$  son periódicas de periodo  $(N/2)$ .

Para hacer uso de (2.12) se deben organizar los datos en un arreglo unidimensional que separe los pares de los impares, proceso que se detalla a continuación.

En la figura 2.6 los números 0,1,2,3... corresponden a la posición de cada dato.

|        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
| $f(0)$ | $f(1)$ | $f(2)$ | $f(3)$ | $f(4)$ | $f(5)$ | $f(6)$ | $f(7)$ |

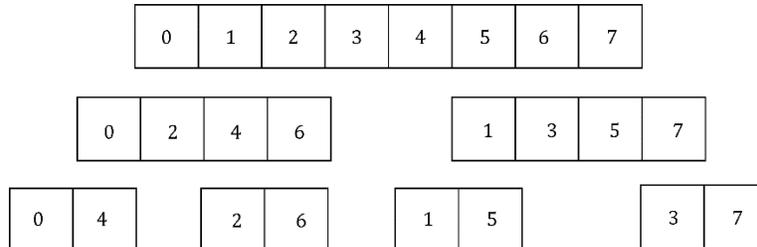
**Figura 2.6.** Arreglo unidimensional de 8 datos

Como el objetivo es relacionar a dos pares de datos para calcular la DFT, los datos de la señal  $f(n)$  se ordenan previamente en forma de *bit inverso*, esto es, el número correspondiente a la posición de cada dato se escribe en forma binaria, se invierte el orden de los 0's y 1's y esto dará la nueva posición.

**Tabla 2.** Nueva posición de datos usando bit inverso

| Posición |         |             |         |
|----------|---------|-------------|---------|
| Decimal  | Binario | Bit Inverso | Decimal |
| 0        | 000     | 000         | 0       |
| 1        | 001     | 100         | 4       |
| 2        | 010     | 010         | 2       |
| 3        | 011     | 110         | 6       |
| 4        | 100     | 001         | 1       |
| 5        | 101     | 101         | 5       |
| 6        | 110     | 011         | 3       |
| 7        | 111     | 111         | 7       |

Como se observa en las columnas 1 y 4, el arreglo original (columna 1) quedó separado en pares e impares (columna 4), es decir, ya se tienen las posiciones requeridas para aplicar la DFT a cada par de datos (0 con 4, 2 con 6, 1 con 5, 3 con 7), tal como se observa en la figura 2.9.

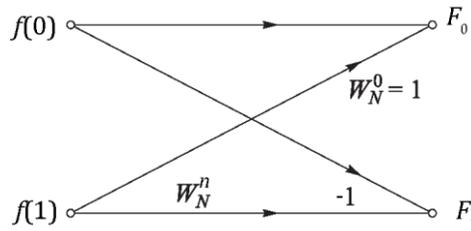


**Figura 2.9** Datos organizados en pares e impares mediante uso de bit inverso

La base de este método es conocida como la *operación mariposa*, que consiste en hacer multiplicaciones, sumas y restas de acuerdo con el siguiente diagrama de flujo [11].

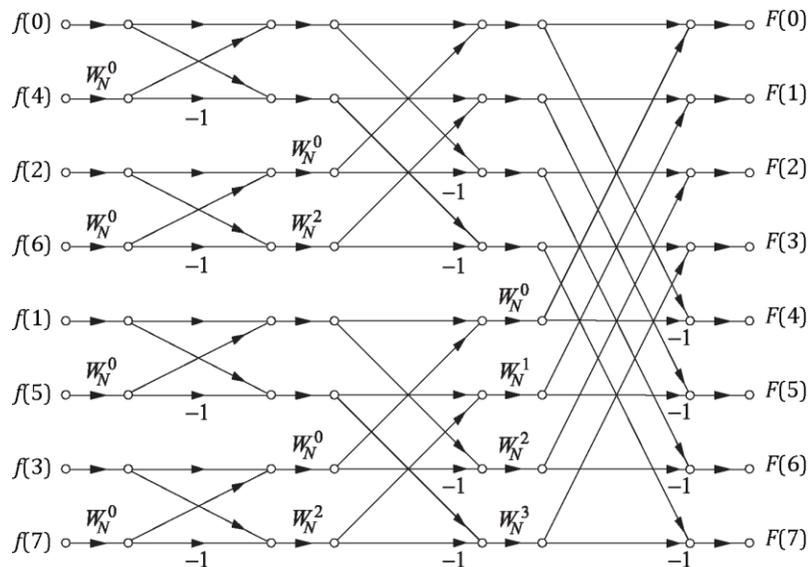
Para la DFT de ocho datos utilizada como ejemplo, el cálculo se ha reducido a calcular varias DFT de una sucesión de 2 puntos. Estas DFT son muy sencillas de evaluar, de acuerdo con la figura 2.8, la señal de salida  $F_0$  se obtiene de la suma de los productos de las señales de entrada por el respectivo factor de giro, así:

$$\begin{aligned}
 F_0 &= f(0) + W_N^0 f(1) \\
 F_1 &= f(0) - W_N^1 f(1)
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$



**Figura 2.10** . Diagrama de Flujo de una FFT de 2 Puntos - Mariposa<sup>12</sup>

Para complementar los cálculos de una DFT de  $N$  datos es necesario relacionar dicho resultado en una segunda etapa con las otras DFT de los otros pares de datos y así sucesivamente.



**Figura 2.11**. DFT de 8 datos utilizando diagrama mariposa

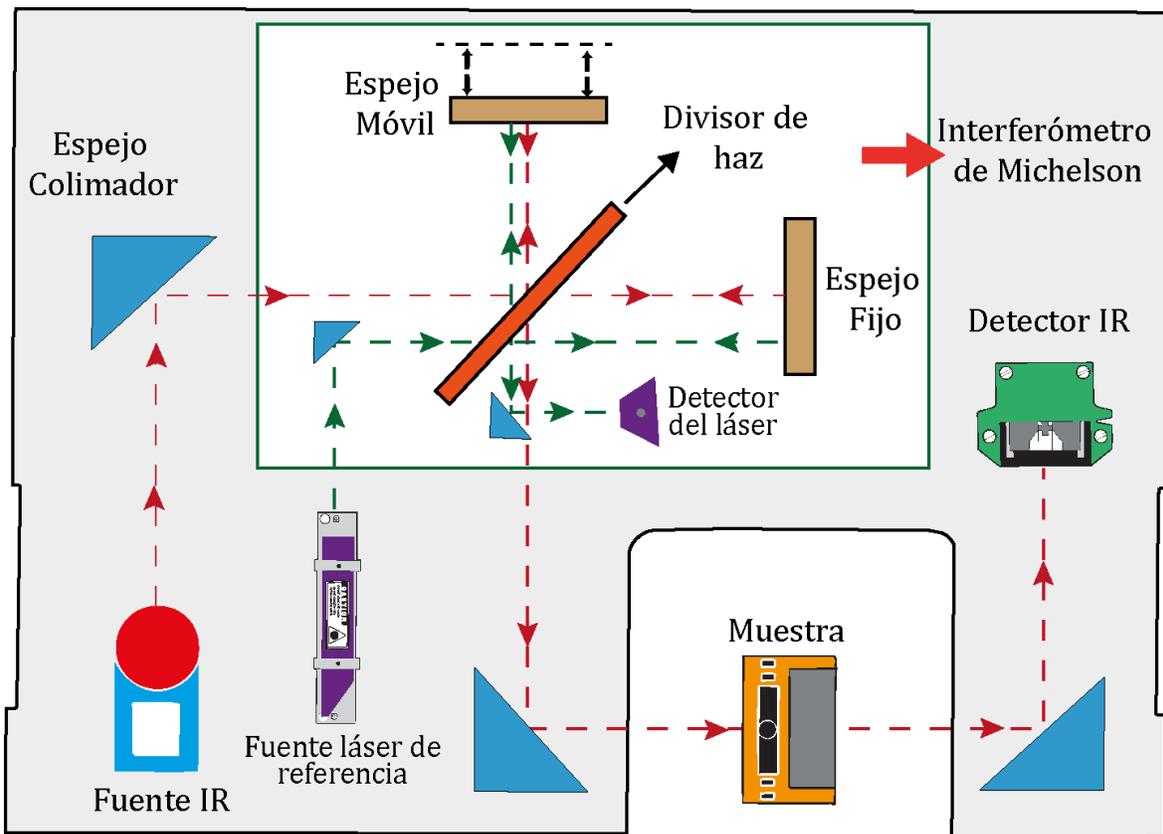
En la figura (2.11) se muestran explícitamente las operaciones necesarias para el cálculo de una DFT de  $N=8$  datos. En cada etapa se realizan  $N/2$  multiplicaciones y  $N$  sumas. Como hay  $\log_2 N$  etapas, resulta un total de  $(N/2)\log_2 N$  multiplicaciones y  $N \log_2 N$  sumas, mucho menor que el número de operaciones necesarias para la implementación directa, aproximadamente igual a  $N^2$ . Por ejemplo, si  $N=2^{10} = 1024$ , entonces  $N^2=1048576$ , y  $(N/2)\log_2 N=5120$ , una reducción de más de dos órdenes de magnitud: si se supone por ejemplo un procesador que realice 10 operaciones por segundo, el cálculo directo demandaría aproximadamente 1 día y 5 horas, mientras que el cálculo efectuado con el proceso de decimación en tiempo solo

<sup>12</sup> El diagrama de la figura 2.10 es un diagrama de grafos en los que se ubican una señal de entrada y una señal de salida. Cada vértice corresponde a un nodo, las flechas corresponden a "ramas" y apuntan de un nodo inicial a un nodo final. En la trayectoria de una rama se ubican "las ganancias", que son valores por los que hay que multiplicar el valor del nodo de partida correspondiente a la rama. La salida se calcula sumando los valores de los productos de ganancia por entrada.

gastaría 8 minutos y 32 segundos. Para el estudio que se está desarrollando hay que aclarar que el espectro que se va a obtener experimentalmente está compuesto de  $n$  medidas individuales de absorbancia (transmitancia) a intervalos de frecuencia o longitud de onda igualmente separadas que se denominan *elementos de resolución*. La calidad del espectro va a depender de la cantidad de el número de elementos de resolución, así como de la separación entre ellos (entre más pequeños sean los intervalos de frecuencia hay mayor resolución).

**Para ampliar información sobre: Transformada de Fourier, consultar:**

- Brian C. Smith(2011) *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. (2011). Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group.
- Griffiths, P., & de HASETH, J. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Larkin, P. (2011). Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral interpretation. En P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral interpretation* (págs. 7-15). San Diego, CA: Elsevier Inc.



## Capítulo III

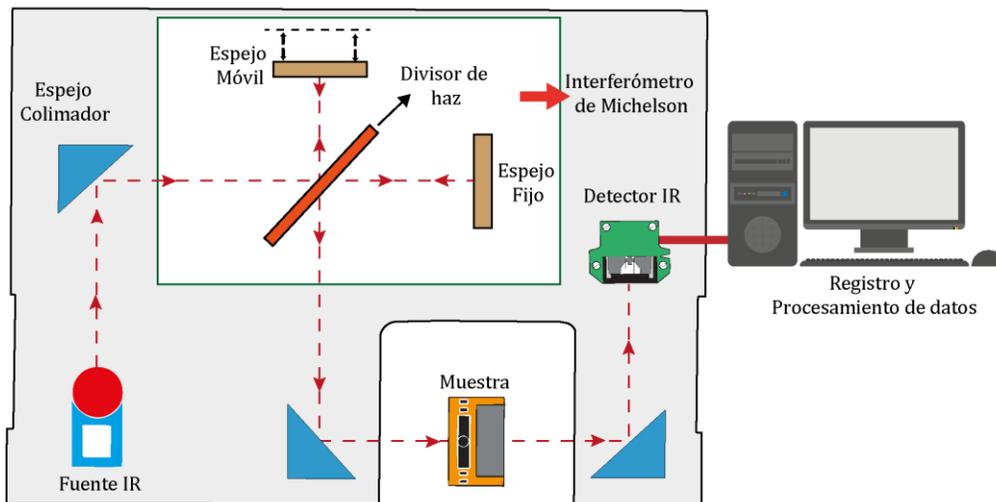
# Espectrofotómetro IR con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectrofotómetros IR tienen los mismos componentes básicos que el resto de aparatos utilizados en procesos de absorción. Básicamente, se necesita un instrumento para medir la transmisión o absorción de radiación electromagnética de una muestra en función de la longitud de onda o del número de onda.

Existen tres tipos de espectroscopios: no dispersivos, dispersivos y de transformada de Fourier (FT). En estos últimos se utiliza un interferómetro que permite una modulación de la radiación dependiente de la longitud de onda.

Los espectrofotómetros de Transformada de Fourier, comúnmente llamados FTIR (Fourier Transform Infrared) son instrumentos basados en el fenómeno de la interferencia, que funcionan con señales en el dominio del tiempo y que presentan grandes ventajas sobre los dispersivos. Para aplicaciones que requieran una elevada sensibilidad y rapidez, los espectroscopios de infrarrojo más utilizados son los FTIR.

Un espectrofotómetro FT-IR consiste en una **fuentes de radiación infrarroja**, un **interferómetro de Michelson**, una serie de espejos que direccionan el haz hasta el **portamuestras** y un **detector** de la señal. El detector da como resultado una señal digitalizada que debe ser procesada y registrada, función de la que se encarga un computador. En la figura 3.1 se observa el esquema.



**Figura 3.1.** Esquema general de un FTIR. La señal obtenida en el espectroscopio es digitalizada y procesada en un computador.

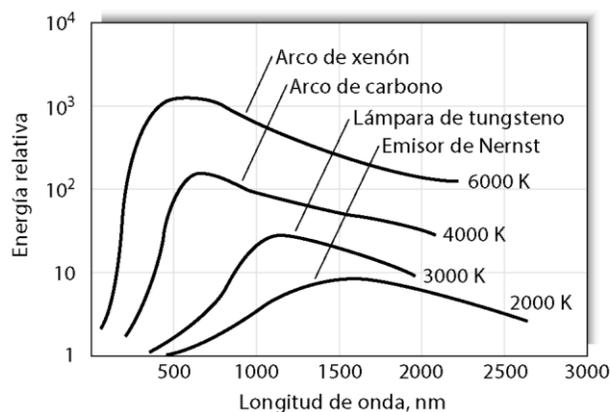
Un haz colimado proveniente de una fuente de radiación (que emite en toda la región infrarroja) incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre un espejo móvil y el otro sobre un espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto a la del espejo fijo (Interferómetro de Michelson). El haz resultante pasa a través de una serie de espejos que lo

direccionan hacia la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda. El haz con la información de la muestra llega al detector donde es digitalizada. Finalmente, el procesador procesa matemáticamente la señal (transformada de Fourier) dando como resultado el espectro que se registrará en la pantalla del computador. En este capítulo se estudiará cada uno de los elementos presentes en cada etapa.

### 3.1. Fuente de radiación

Un elemento esencial en los espectroscopios es la fuente de radiación. Para que la fuente sea aceptable para los estudios espectroscópicos, debe generar un haz de energía radiante lo suficientemente potente para que se detecte y se mida con facilidad. Además, su potencia de salida debe ser estable durante periodos razonables.

Las fuentes infrarrojas son sólidos inertes con temperatura entre 1500 K y 2000 K. En la figura 3.2 se observan curvas  $E$  vs  $\lambda$  de diferentes fuentes de radiación; de las curvas presentadas, sólo la correspondiente al emisor de Nernst es una fuente IR, que, tal como se observa, tiene su máxima radiación para longitudes de onda entre 1500 y 1900 nm.



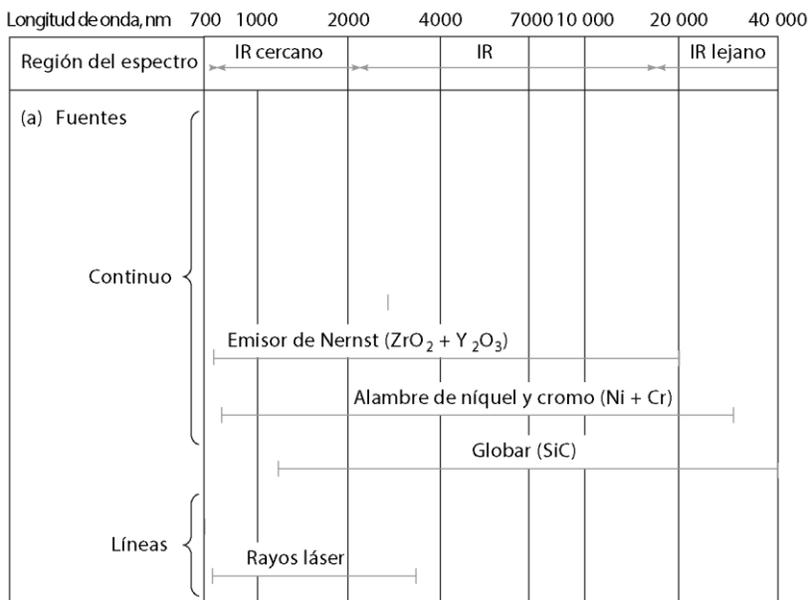
**Figura 3.2.** Curvas de respuesta de diferentes fuentes de IR. Para el emisor de Nernst la mayor intensidad se observa para longitudes de onda entre 1500 y 1900 nm.

En la figura 3.3 se proporciona una lista de las fuentes más usadas en la región del IR, de todas la más utilizada es el alambre de níquel y cromo.

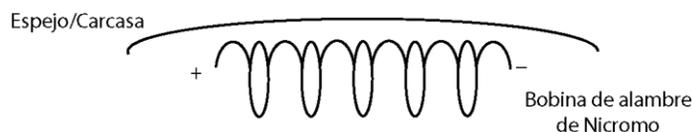
La fuente utilizada en muchos FTIRs se denomina "*fente enfriada por aire*". El término "enfriado por aire" indica que la temperatura de la fuente es regulada por la emisión de calor a la atmósfera. Consiste en una bobina o cinta de Nicromo (aleación de níquel y cromo, ver figura 3.5c) con una alta resistencia al flujo electrónico. Al hacer fluir una corriente eléctrica a través de él, el conductor se calienta y emite radiación en el rango del infrarrojo medio. Esta fuente tiene la ventaja que el nicromo resiste la oxidación, lo cual es importante ya que el alambre caliente está expuesto a la atmósfera.

En una fuente de FTIR el hilo de nicromo está en contacto térmico con una pieza de cerámica, lo que le permite operar a altas temperaturas. Las fuentes enfriadas por aire pueden alcanzar temperaturas de 1200 K a 1400 K. En La mayoría de los FTIR, la fuente está blindada por un

espejo, como se muestra en la Figura 3.4, lo que permite dirigir la mayor cantidad posible de luz infrarroja hacia el interferómetro.



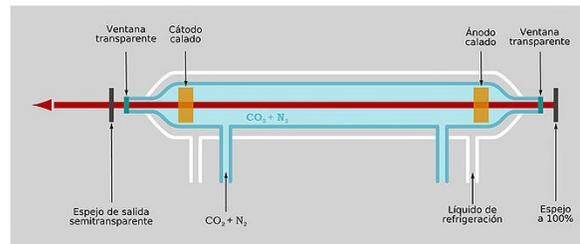
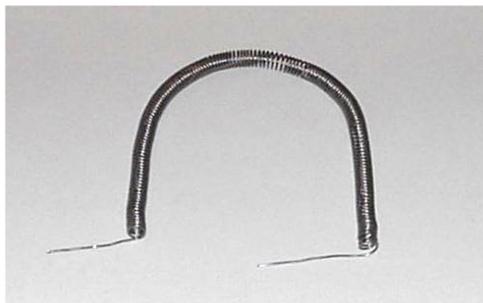
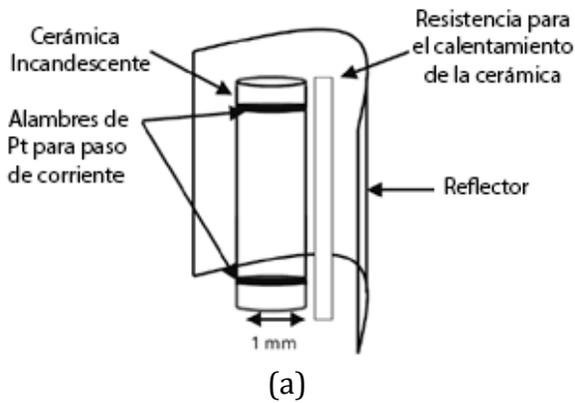
**Figura 3.3.** Clasificación de fuentes de radiación IR



**Figura 3.4.** Diagrama de una fuente enfriada por aire

Al igual que el filamento, cualquier otra fuente de IR enfriada por aire eventualmente puede fallar. Esto hace que la fuente sea uno de los "consumibles" en un FTIR. El tiempo estimado de uso de una fuente infrarroja enfriada por aire es aproximadamente tres años. Las fuentes enfriadas por aire no son costosas, y el reemplazo de la misma puede ser realizado por el usuario de instrumento. Estas fuentes son resistentes, sencillas y baratas, el único inconveniente potencial es que no son suficientemente intensas para algunas aplicaciones, por lo que también se utilizan, por ejemplo, la fuente *emisor de Nersnt* (ver Figura 3.5a), la cual está compuesta por óxidos de circonio, itrio y torio. Otra fuente también utilizada es la fuente IR Globalar (Figura 3.5b), la cual consiste en una varilla cilíndrica de carburo de Silicio, SiC.

Por último, si se desea trabajar en la región IR lejano, se usa la fuente láser de dióxido de carbono (ver Figura 3.5 d). Este tipo particular de láser produce una banda de radiación en el intervalo de  $90$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  (de  $11$  a  $9\text{ }\mu\text{m}$ ) que consta de unas 100 líneas discretas y poco espaciadas; cualquiera de esas líneas se puede elegir sintonizando el láser.



**Figura 3.5.** Tipos de fuentes IR. (a) Emisor de Nersnt, (b) Fuente Globar, (c) Filamento en espiral de nicromo, (d) Fuente láser de dióxido de carbono

### 3.2. Sistema óptico (Interferómetro de Michelson)

El propósito del sistema óptico es transmitir la radiación desde la fuente hasta el detector, con la mínima pérdida. Los sistemas de lentes de vidrio o cuarzo utilizados en otras regiones del espectro electromagnético no tienen utilidad en todo el rango del IR porque absorben radiación, además los materiales que se utilizan en los elementos ópticos deben tener un mínimo de absorción en el IR. En la tabla 3.1 se enlistan una serie de materiales útiles para la construcción de elementos componentes del sistema óptico IR. Como se observa, el KBr, el TlBr y el TlI abarcan perfectamente el rango del infrarrojo medio.

Para obtener señales en el dominio del tiempo hace falta un método que convierta (o module) una señal de alta frecuencia en una de frecuencia medible, sin distorsionar las relaciones de tiempo transportadas en la señal; esto es, las frecuencias de la señal modulada deben ser directamente proporcionales a las de la señal original. El dispositivo utilizado para modular la radiación óptica es un interferómetro de Michelson, dispositivo que divide un haz de radiación en dos haces de similar potencia radiante y posteriormente los recombina de tal forma que las variaciones de intensidad del haz re combinado se pueden medir en función de las diferencias de longitud de los caminos recorridos por dos haces.

El propósito de usar el interferómetro de Michelson es usar el total de las diferentes longitudes de onda que componen el rango conocido como radiación infrarroja, ya que el

interferómetro hace un barrido por todas las  $\lambda$ . En la figura 3.6 se muestra un esquema del interferómetro.

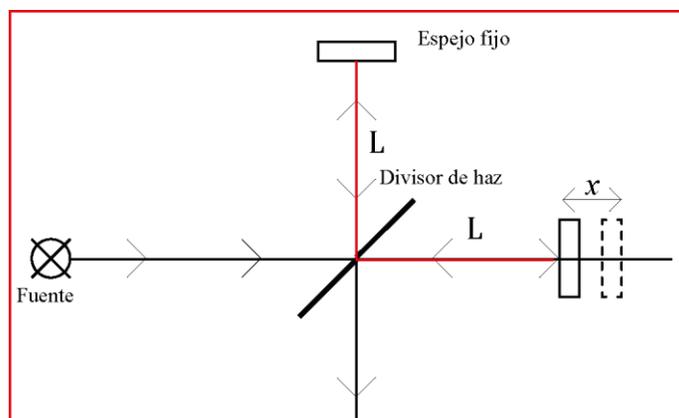
Para simplificar, supongamos que la radiación es perfectamente monocromática. La radiación infrarroja emitida por la fuente es dirigida hacia el divisor de haz, la función de este dispositivo óptico es reflejar la mitad de la radiación, dejando pasar la otra mitad (haz transmitido).

El divisor de haz en la mayoría de los FTIR consiste en una delgada película de germanio intercalada entre dos ventanas transparentes a la radiación infrarroja (ver figura 3.7). La película de germanio tiene el espesor correcto para transmitir y reflejar parte de la radiación infrarroja. Es lo suficientemente gruesa para reflejar un poco de luz, pero lo suficientemente delgada como para transmitir algo de luz.

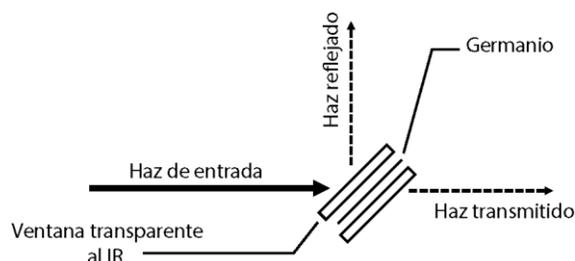
**Tabla 1.** Materiales de construcción de los elementos ópticos FTIR

| Región del espectro                                   | IR cercano              | IR | IR lejano |
|---|-------------------------|----|-----------|
| a) Materiales para celdas, ventanas, lentes y prismas | Fluoruro de litio       |    |           |
|   | Sílice o cuarzo fundido |    |           |
|   | Vidrio Corex            |    |           |
|   | Vidrio de silicato      |    |           |
|   | NaCl                    |    |           |
|   | KBr                     |    |           |
|   | TlBr o bien TlI         |    |           |
|   | ZnSe                    |    |           |

La parte reflejada recorre una distancia  $L$  hasta el espejo fijo, es reflejada y llega de nuevo al divisor de haz después de recorrer una distancia  $2L$  (ver figura 3.6). Lo mismo le ocurre a la porción del haz transmitido. Sin embargo como el espejo móvil no está fijo sino que se mueve hacia delante y hacia atrás de la posición  $L$  una cantidad  $x$ , el recorrido de esta fracción de la radiación es  $2(L+x)$ . Al recombinarse las dos mitades del haz de luz, hay una diferencia de longitud del recorrido  $2x$  que se denomina *retardo*  $\delta$ . Cuando el espejo móvil está situado exactamente a la distancia  $L$ , la diferencia de camino óptico entre los dos haces es cero, ambos haces están en fase y la interferencia es constructiva (potencia máxima); Cuando el espejo móvil está situado exactamente a la distancia  $L+x$ , la diferencia de camino óptico entre los dos haces es  $2x$ , ambos haces están desfasados y la interferencia es destructiva (potencia mínima). El haz resultante pasa a través de la muestra, que, de acuerdo con sus características, interactuará con el haz, absorbiendo selectivamente longitudes de onda.



**Figura 3.6.** Esquema general del interferómetro de Michelson. L representa el camino de recorrido del haz hasta el espejo fijo; x representa el camino “extra” recorrido por el haz dirigido hacia el espejo móvil.



**Figura 3.7.** Funcionamiento de un divisor de haz FTIR

### 3.3. Compartimiento de muestras

La muestra se debe ubicar en una celda o soporte construido con una sustancia transparente al IR, que no se disuelva en la muestra ni reaccione con ella, debe ser resistente y tener un bajo costo, ya que será de uso frecuente. Una lista de los materiales más comunes y sus propiedades relevantes se dan en la Tabla 3.2.

La primera columna de la tabla indica el número de onda más bajo para que el material sea lo suficientemente transparente en el infrarrojo. Por ejemplo, el KBr comienza a absorber fuertemente cerca a los  $400\text{ cm}^{-1}$ , por lo que los espectros no deben ser medidos más allá de ese punto cuando se trabaja con él. Es el material más comúnmente utilizado como soporte de muestras a medir con IR. Es transparente sobre una amplia gama espectral, desde  $400\text{ cm}^{-1}$  hasta el visible. Las ventanas KBr se usan comúnmente en los divisores de haz que se encuentran en FTIRs, y su límite de número de onda normalmente determina el corte de número de onda del FTIR. Es relativamente barato y es fácil de mecanizar en ventanas y celdas. Un inconveniente importante es que es altamente polar, lo que conduce a dos problemas: en primer lugar, es higroscópico, lo que significa que absorbe el agua de la atmósfera. Con el tiempo puede acumularse una capa gruesa de agua en la superficie de KBr, enmascarando la muestra. Por lo tanto, el KBr en todas las formas: ventanas, celdas y polvo, debe mantenerse seco y alejado de la humedad atmosférica. El segundo problema es que es soluble en agua, por lo que cualquier muestra que contenga el agua líquida no se puede

analizar con este material. Los mismos problemas se presentan con el yoduro de cesio (CsI) que tiene un mínimo en longitud de onda en  $200\text{ cm}^{-1}$  y tiene un rango espectral más amplio que KBr.

Los cuatro materiales finales enumerados en la tabla 2 comparten la ventaja de que no son hidrosolubles, no son higroscópicos, y puede usarse con muestras que contienen agua líquida. Su mayor desventaja es su alto precio. Los datos de costos presentados en la tabla son inexactos porque los precios de los materiales varían con el tiempo. El número de signos de dólar indica el costo relativo de estos materiales.

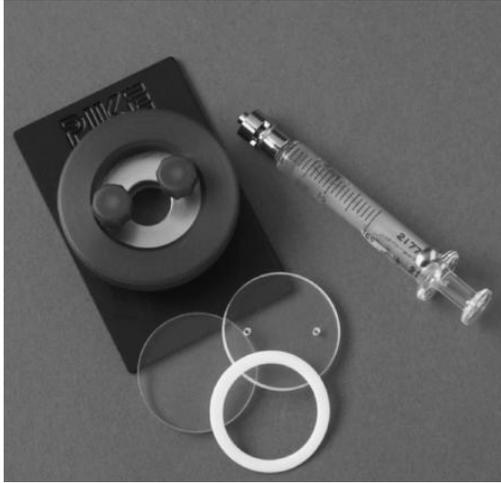
**Tabla 2** Materiales transparentes al IR comúnmente utilizado en el análisis de transmisión

| Material | Mínimo de $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Soluble en Agua | Precio |
|----------|--|-----------------|--------|
| KBr      | 400  | Si              | \$     |
| CsI      | 200  | Si              | \$     |
| AgCl     | 400  | No              | \$\$   |
| AgBr     | 300  | No              | \$\$   |
| ZnSe     | 700  | No              | \$\$\$ |
| Ge       | 600  | No              | \$\$\$ |

Con el soporte adecuado, la espectroscopia IR permite obtener espectros de sólidos, líquidos y gases. En la figuras 3.8, 3.9 y 3.10 se presentan los soportes que se usan para las muestras en diferentes estados de agregación.



**Figura 3.8** (a) Soporte para muestras en estado sólido (b) Soporte con muestra ubicado en compartimiento de muestras del FTIR.

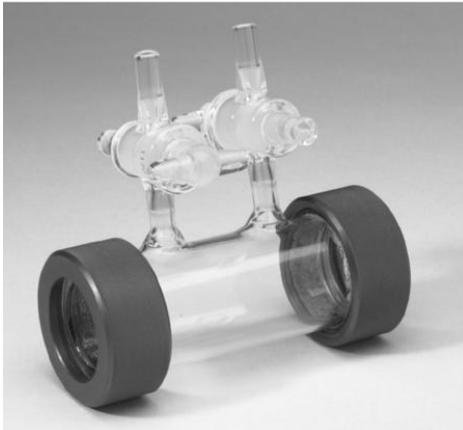


(a)

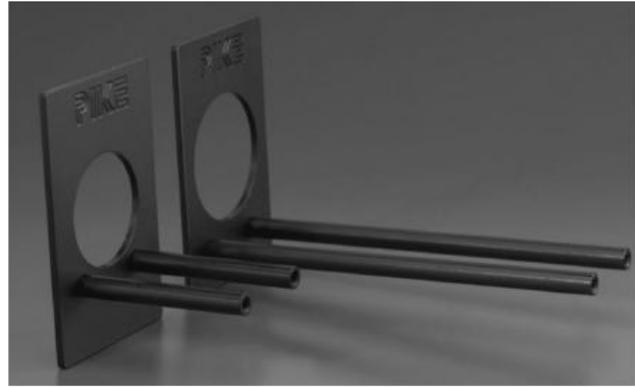


(b)

**Figura 3.9** (a) Celda, ventanas y jeringa con accesorio de bloqueo Luer para muestras líquidas. (b) Celdas usadas para líquidos sellados con racores Luer y tapones de teflón.



(a)



(b)

**Figura 3.10** (a) Celda de gas de 10cm en cuerpo de vidrio, ventanas de KBr con juntas, anillos de retención y llaves de paso en las válvulas (b) Soportes para celdas de gas

### 3.4. Detector de radiación

Después de pasar a través de la muestra, el haz resultante llega al detector.

La gráfica de la intensidad de la radiación medida por el detector frente al retardo  $\delta$  se denomina *interferograma*. Con una radiación monocromática, el interferograma toma la forma de una curva coseno<sup>13</sup>. Si la fuente suministra diferentes radiaciones, el patrón de interferencia corresponde a la suma de las señales coseno generadas por las frecuencias individuales.

<sup>13</sup> Coseno en vez de seno porque la potencia siempre es un máximo cuando los dos caminos son idénticos, siendo su diferencia igual a cero.

Por razones técnicas el interferograma no se guarda de forma continua sino punto a punto. Esto requiere registrar de forma simultánea todos los puntos del patrón de interferencia de una luz monocromática.

- Proceso de detección de la señal.

La dependencia de la intensidad de la señal que sale de la muestra, respecto a  $x$  (parámetro del interferómetro),  $I(x)$  vs  $x$ :

$$I(x) = I(\tilde{\nu}) \cos^2(2\pi\tilde{\nu}x) \quad (3.1)$$

Siendo  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  y  $I(\tilde{\nu})$  la intensidad de la radiación monocromática con número de onda  $\tilde{\nu}$ , correspondiente al espectro de la muestra.

Ya que el retardo  $\delta$  está dado por  $\delta = 2x$ , la ecuación (3.1) en términos  $\delta$  es equivalente a:

$$I(\delta) = I(\tilde{\nu}) \cos^2\left(\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \quad (3.2)$$

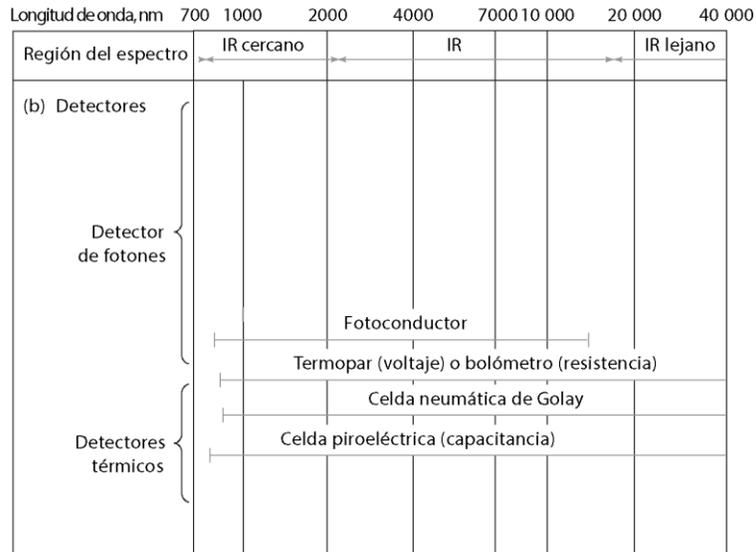
Se tiene entonces

$$\begin{aligned} I(\delta) &= I(\tilde{\nu}) \cos^2\left(\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) = \frac{1}{2} I(\tilde{\nu}) \left[ 1 + \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \right] \\ &= \frac{1}{2} I(\tilde{\nu}) + \frac{1}{2} I(\tilde{\nu}) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

En la ecuación (3.3) se observa que la intensidad es igual a la suma de dos términos, el primero es una constante y el segundo es una función coseno (varía periódicamente). Precisamente esa componente periódica es la de interés y es lo que se denominará interferograma.

La medición de radiación infrarroja es difícil debido a la baja intensidad de las fuentes disponibles y a la poca energía del fotón infrarrojo. Como consecuencia, la señal eléctrica de un detector infrarrojo es pequeña y su medición requiere grandes factores de amplificación. Generalmente, el sistema detector en un espectroscopio IR es el que limita la sensibilidad y la precisión. Los detectores utilizados en infrarrojo son detectores térmicos y detectores basados en foto conducción tal como se observan en la figura 3.11.

El trabajo del detector infrarrojo es convertir la intensidad de la luz en una señal eléctrica, normalmente un voltaje; los cambios en la intensidad de la luz llevarán a cambios en la señal eléctrica que sale del detector. Es decir, se tiene un transductor que es capaz de convertir una forma de energía (luz) en otra forma de energía (impulsos eléctricos).

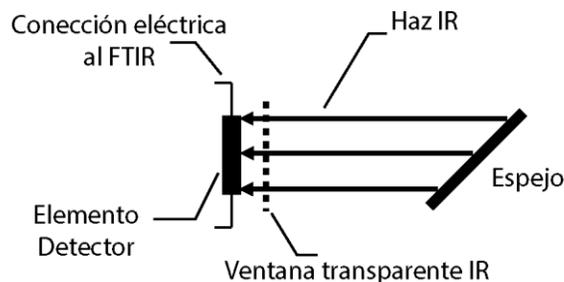


**Figura 3.11.** Tipos de detectores de IR: Fotoconductor, termopar, celda de Golay, celda piroeléctrica.

Dado que la radiación infrarroja es equivalente al calor, el detector puede también responder a cambios de temperatura. Así, los materiales cuyas propiedades eléctricas cambien con la temperatura son los apropiados para actuar como detectores de infrarrojos.

El elemento principal del detector (*elemento detector*) determina muchas de las propiedades importantes del mismo, incluyendo su rango de número de onda útil, su velocidad de respuesta y su nivel de ruido.

El último espejo en un FTIR lleva el haz infrarrojo a un foco sobre el elemento detector como se ilustra en la Figura 3.10. Idealmente el haz infrarrojo debe abarcar todo el detector, puesto que para los detectores infrarrojo el área del elemento principal es proporcional al nivel de ruido. Por lo anterior, los elementos detectores son pequeños, normalmente de 1 mm<sup>2</sup> de área.



**Figura 3.12.** Esquema de un detector infrarrojo. La radiación infrarroja es enfocada sobre el elemento detector. La señal es enviada a través de los hilos conectados al instrumento.

Los elementos del detector necesitan ser protegidos del ambiente para funcionar bien. Con este fin, una ventana transparente de infrarrojo, hecha con frecuencia del mismo material de la ventana del divisor de haces, se coloca justo delante del detector, tal como se ilustra en Figura 3.12.

Existen cables conectados al elemento detector que lo conectan a la electrónica del instrumento. La señal del elemento detector pasa a través de estos hilos y puede amplificarse, digitalizarse y luego enviarse a un computador para la transformación de Fourier.

Un tipo común de elemento detector es el sulfato de triglicina deuterado o DTGS por sus siglas en inglés (*Deuterated Triglycine Sulfate*). El DTGS presenta una polarización (distribución de cargas) que varía con la temperatura, causando un flujo de corriente cuando su temperatura cambia. Este impulso eléctrico se mide mediante contactos eléctricos colocados en la superficie del elemento DTGS.

Cuando están equipado con una ventana KBr, los detectores a base de DTGS son sensibles desde  $400 \text{ cm}^{-1}$  hasta más allá de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y por lo tanto trabajan bien cubriendo el rango del infrarrojo medio. Son relativamente baratos, resistentes y no requieren un tratamiento especial. Sin embargo, hay dos desventajas significativas para los detectores DTGS. En primer lugar es un detector "lento", lo que influye en la precisión en la medida del interferograma.

Una segunda desventaja del DTGS es su nivel de ruido. Comparado con otros tipos de detectores de infrarrojo, los detectores DTGS son relativamente ruidosos. Aun si cumplen con las expectativas para el análisis rutinario FTIR, los detectores DTGS dan espectros que son demasiado ruidosos para ser útiles en aplicaciones exigentes. Como opción, el MCT (aleación de mercurio, Hg, cadmio, Cd y telurio, Te). El MCT es detector cuatro veces más rápido y diez veces menos ruidoso que los detectores DTGS. Es de tipo fotoconductor (cuanto más intensa sea la luz infrarroja, mayor es la corriente). Los elementos detectores de MCT son de alrededor de 250 micras cuadradas. Pese a sus ventajas, la razón por la que no todos los FTIR tienen este tipo de detector es porque son miles de dólares más caros que los detectores DTGS.

### 3.5. Procesamiento de la señal

Mientras que los primeros espectros se registraban de forma analógica sobre papel, hoy en día el computador es un componente esencial con múltiples posibilidades para procesar y almacenar los espectros. Los aparatos basados en el método de transformada de Fourier ofrecen una mejor relación señal/ruido y además una rapidez mayor en la obtención de espectros.

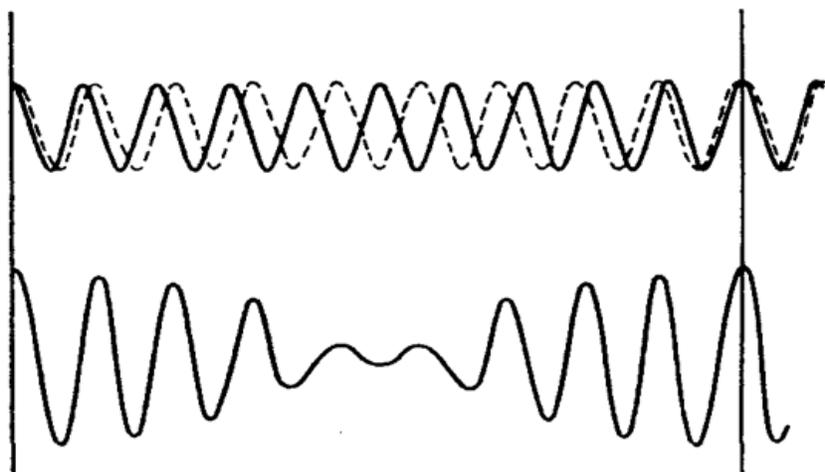
En la práctica hay varios factores que afectan a la magnitud de la intensidad  $I(\tilde{\nu})$ , estos factores están relacionados con los elementos ópticos y electrónicos del instrumento, por lo que se hace necesario la implementación de una función de corrección  $H(\tilde{\nu})$  que es independiente de la muestra y engloba todos estos factores. La ecuación (3.2) con el factor de corrección es

$$I(\delta) = \frac{1}{2} H(\tilde{\nu}) I(\tilde{\nu}) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \quad (3.4)$$

Esta ecuación se simplifica agrupando en una sola función  $B(\tilde{\nu})$  todo lo que multiplica a la función coseno, donde  $B(\tilde{\nu})$  representa la intensidad de radiación modificada por las características instrumentales.

$$I(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \quad (3.5)$$

Si en lugar de una fuente monocromática se considera que se tiene una fuente que genera dos radiaciones infrarrojas  $\nu_1$  y  $\nu_2$ , iguales en amplitud pero que difieren en una fracción de  $0.1\nu_1$ , el interferograma tendrá la forma de una oscilación periódica modulada en amplitud como se muestra en la figura 3.13.



**Figura 3.13** Interferograma que se obtiene con una fuente que emite dos radiaciones  $\nu_1$  y  $\nu_2$ , iguales en amplitud pero que difieren en una fracción  $0.1\nu_1$

Cuando la fuente de IR emite una radiación policromática, el interferograma resultante es la suma de los interferogramas correspondiente a cada número de onda:

$$I(\delta) = \sum_{\tilde{\nu}_i} B(\tilde{\nu}_i) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \quad (3.6)$$

Donde la sumatoria se extiende a las  $n$  frecuencias diferentes.

Si la fuente de IR emite un espectro de radiación continuo, la sumatoria se convierte en integral y los límites se han de extender a  $\pm \infty$ .

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) d\tilde{\nu} \quad (3.7)$$

Como vimos en el capítulo II, la ecuación ( ) corresponde a una de las dos ecuaciones del par de Transformada de Fourier, siendo la transformada inversa:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) d\tilde{\nu} \quad (3.8)$$

Ya que la radiación detectada trae la información de la muestra, la intensidad de cada línea en el dominio de las frecuencias corresponde a la información recolectada en la muestra.

Para obtener el espectro de frecuencias es necesario el desarrollo mediante la transformada de Fourier de una señal discreta, por lo tanto se usa la DFT para la señal en cuestión:

$$B_k = \sum_{n=0}^{N-1} I(n) e^{-j2\pi k \frac{n}{N}} \quad (3.9)$$

### 3.6. Ventajas de los espectroscopios IR con Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier ofrece ventajas potenciales con respecto a la espectroscopia infrarroja de dispersión convencional:

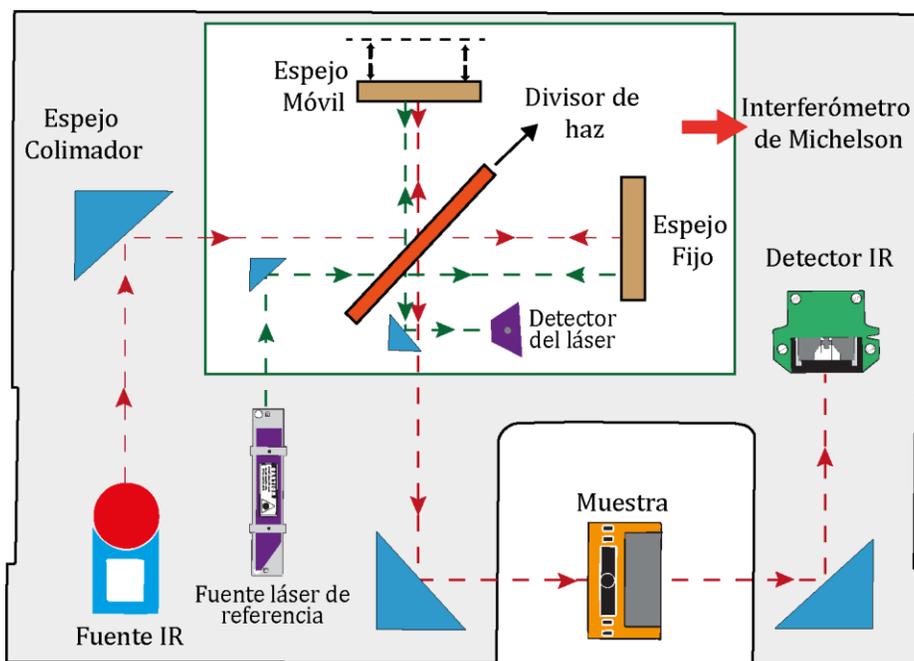
- La ventaja señal-ruido como consecuencia tanto de la medida de la señal del detector simultáneamente para todos los elementos de resolución del espectro (conocida como ventaja múltiplex o ventaja de Fellgett), como del alto rendimiento óptico del espectrómetro FT-IR (conocida como ventaja de Jacquinot).
- La mejora en la precisión de la medida de la frecuencia del espectrómetro FT-IR es una consecuencia del uso de un láser que referencia las mediciones realizadas por el interferómetro (conocida como ventaja de Connes), tal como se observa en la figura 3.14.

La ventaja del rendimiento o ventaja Jaquinot se obtiene debido a que estos instrumentos tienen pocos elementos ópticos y carecen de rendijas que atenúen la radiación, haciendo que la potencia de radiación que alcanza el detector sea mucho mayor que en los instrumentos dispersivos.

La ventaja de Fellget, resulta de la posibilidad que tiene el instrumento de medir todas las longitudes de onda simultáneamente[11]. Los espectrómetros convencionales deben separar la fuente de la luz en sus longitudes de onda componentes y luego pasar cada longitud de onda a través de la muestra de forma individual. A continuación, el instrumento "escanea" toda la gama de longitudes de onda a medir. Herramientas como la transformada de Fourier, sin embargo, miden señales para todas las longitudes de onda simultáneamente, lo que se traduce en un tiempo de exploración bastante más corto que el invertido por los instrumentos convencionales.

La ventaja Connes está basada en el espejo móvil del Interferómetro de Michelson: La escala del interferograma se establece mediante la señal producida por un láser He-Ne de  $\lambda$

perfectamente definida ( $0.6328 \mu\text{m}$ ) que se mide con un segundo detector y cumple la función de ser “referencia”. Al ser radiación monocromática produce una señal sinusoidal de periodo igual a la  $\lambda$  del láser, siendo la variable independiente el desplazamiento del espejo. El segundo detector se encarga del “interferograma” del láser. En cada punto con señal cero ( $x$  igual a cero) se mide la señal de la radiación del haz IR. Así se escala el interferograma con una precisión mucho mayor que la conseguida con espectrómetros dispersivos. El esquema del espectroscopio IR incorporando el láser y su detector, se presenta en la figura 3.14.



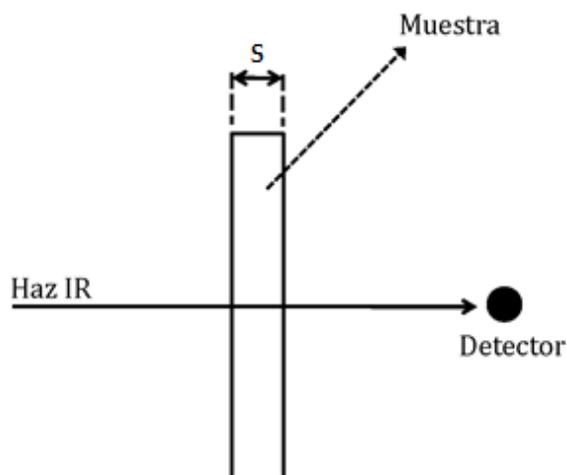
**Figura 3.14.** Esquema general del espectroscopio IR incorporando el láser y su detector, que permite establecer la escala del interferograma.

Los equipos FT-IR son robustos mecánicamente por tener sólo un componente móvil (espejo) y poseen gran versatilidad, pudiéndose acoplar con otros instrumentos. Así, hoy se comercializan sistemas de FT-IR acoplados a microscopios, cromatógrafos de gases (GC-FT-IR), cromatógrafos de líquidos (HPLC-FT-IR) y de capa fina (TLC-FT-IR).

### 3.7. Preparación de las muestras

La preparación adecuada de las muestras para el análisis FTIR es la mitad del proceso para obtener un buen espectro. Hay dos tipos técnicas de muestreo en el infrarrojo, transmisión y reflectancia. En este apartado se va a enfatizar en las técnicas de transmisión utilizadas para muestras en diferentes estados de agregación.

En el muestreo por transmisión el haz infrarrojo pasa a través de una fina película de muestra y luego se dirige al detector, tal como se muestra en la Figura 3.15.



**Figura 3.12.** Muestreo por transmisión. El haz infrarrojo pasa a través de una fina película de muestra antes de incidir sobre el detector. S indica la longitud de trayectoria (espesor de la muestra).

La letra S de la figura indica el espesor de la muestra (trayectoria del haz IR). Los espesores de muestra deben ser aproximadamente entre 1 a 20 micras.

Una ventaja importante de las técnicas de muestreo por transmisión es que es prácticamente universal; hay pocos tipos de muestras que no produzcan un espectro utilizable por transmisión. Una ventaja adicional es que las herramientas para preparar las muestras cuestan menos que las herramientas de muestreo por reflectancia. Una tercera ventaja importante es que suelen dar espectros con una buena relación señal/ ruido, una línea de base plana y características de muestra claramente definidas.

No obstante, la técnica de transmisión presenta una desventaja que se denomina opacidad: A veces la concentración es demasiado pequeña, por lo tanto la muestra no absorberá suficiente luz y no se detectará ningún espectro, por otro lado, si la concentración es demasiado grande, la muestra absorberá toda la luz y el espectro contendrá picos distorsionados. El problema de opacidad existe porque la mayoría de los materiales absorben fuertemente en el infrarrojo medio, por lo que sólo se pueden analizar generalmente muestras de 1 a 20 micras de espesor.

### ➤ Muestras sólidas y polvos

Generalmente, en esta técnica la muestra sólida se debe pulverizar hasta que el tamaño de sus partículas sea menor que la longitud de onda de la radiación ( $<2 \mu\text{m}$ ) para evitar los efectos de la dispersión de la misma. (ver figura 3.16)

Se usan pastillas de bromuro de potasio (KBr) para obtener los espectros infrarrojos de polvos y cualquier sólido que se pueda moler en polvo. El KBr y las partículas de la muestra se mezclan juntos. El KBr actúa como un diluyente transparente al infrarrojo. En primer lugar, la muestra se debe moler para reducir el tamaño de partícula a menos de  $2 \mu\text{m}$  de diámetro. Las partículas más grandes de  $2 \mu\text{m}$  dispersan el haz infrarrojo.



**Figura 3.16.** Muestra en polvo macerada en mortero ágata

El molido manual se realiza con un mortero de ágata (ver Figura 3.18(a)). Debe ser colocado un gramo o más de KBr en el mortero y moler durante al menos 1 minuto. El KBr y la muestra deben molerse en morteros separados. Si se mezclan, el calor y la presión de molienda puede hacer que el KBr y la muestra reaccionen entre sí, alterando la composición de la muestra.

Una vez que se ha completado la molienda, la muestra se diluye con el KBr; 1% a 10%. Es importante que la muestra esté bien dispersa en el KBr ya que se necesita que sea homogénea para asegurar que se mida un espectro típico. Una forma fácil de mezclar la muestra y el KBr es colocarlos en un mortero y mezclarlos juntos con una espátula durante un minuto.

A continuación, la mezcla de muestra/KBr se coloca en una prensa y se aplica de 5 a 10 mil PSI de presión para formar la pastilla. Hay diferentes tipos de prensas para fabricar pastillas de KBr. Una "prensa de pernos" consiste en un tambor y dos pernos de acero inoxidable, como se muestra en la figura 3.17 .

Las prensas de pernos proporcionan una manera sencilla y económica de fabricar pastillas de KBr. Para usar la prensa se atornilla al barril un perno hasta la mitad (ver Figura 3.18(b) ) con el barril en posición vertical. Por el lado opuesto se añade suficiente mezcla de KBr/muestra para cubrir la cara del perno. El segundo tornillo se atornilla en el cañón mientras se mantiene el dispositivo en posición vertical (Ver Figura 3.18c). A continuación, los pernos se aprietan usando llaves para aplicar la presión necesaria para hacer la pastilla (ver Figura 3.19a). Al cabo de un minuto se mantiene el barril horizontal y los pernos se desenroscan suavemente.



**Figura 3.17** Prensa de pernos. Conformada por un tambor con rosca interna en el que se introducen dos pernos.

Si todo ha salido bien se formará una pastilla semitransparente de KBr/muestra y será visible dentro del barril (ver Figura 3.19b). El barril actúa como soporte de la pastilla y se coloca en el soporte visto en la figura 3.8b. Instalado el barril con la pastilla en el compartimiento de la muestra del FTIR, el haz de infrarrojos pasa a través del barril, a través de la pastilla KBr y de las partículas de la muestra incrustada. (ver Figura 3.19c).

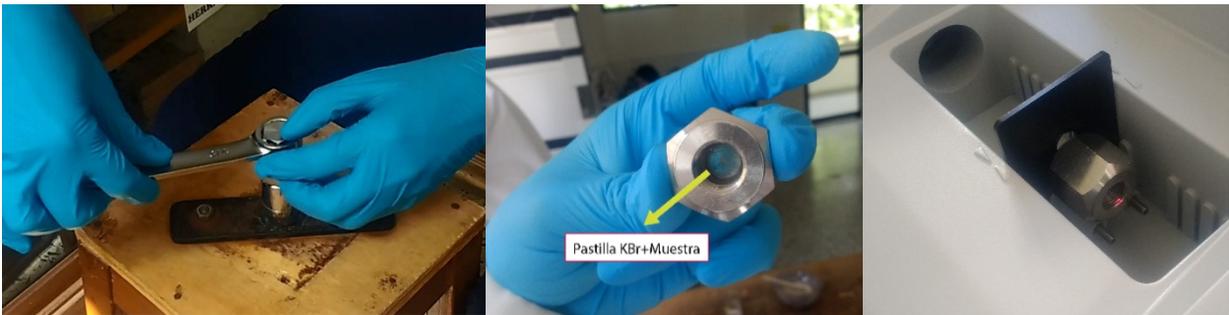
Una manera de ver la calidad de las pastilla es mantenerla a la luz y observarla. Idealmente se verá un gránulo homogéneo, translúcido. Si la pastilla es opaca, el gránulo es demasiado grueso, y se utilizó demasiado material. Los gránulos opacos darán espectros pobres en intensidad debido a que muy poca luz pasará a través de la pastilla, haciéndola totalmente absorbente. Si contiene manchas blancas indica que hay partículas grandes presentes en el gránulo debido a que la muestra no se molió lo suficiente, o que la muestra no estaba bien dispersa en la matriz de KBr. La solución es hacer una nueva pastilla utilizando menos material, moliendo la muestra más tiempo y mezclando la muestra y el KBr más a fondo. Si al abrir la prensa no hay pastilla sino sólo pequeñas porciones de polvo, significa que no se utilizó suficiente mezcla de KBr/muestra.

Una de las ventajas de las pastillas con KBr es que prácticamente cualquier sólido en polvo puede ser analizado. Si un sólido no es un polvo, pero puede ser fraccionado a trozos y molido en polvo, también se puede obtener su espectro. Si sólo pequeñas cantidades de muestra están disponibles, se pueden usar prensas de microgránulos KBr para hacer pastillas tan pequeños como de varios milímetros de diámetro.

Un problema con los gránulos de KBr es que, puesto que el KBr es higroscópico, adsorbe fácilmente agua y esto puede degradar las muestras sensibles a la humedad en una pastilla. Otro problema es que muchas cosas pueden salir mal con la técnica, desperdiciando tiempo en el análisis.



**Figura 3.18** (a) Molienda de la muestra y KBr en morteros separados (b) Deposito de muestra/KBr en la prensa de pernos (c) Cierre del tambor con el perno superior



**Figura 3.19.** (a) Presión aplicada a la pastilla KBr/Muestra (b) Pastilla traslucida formada (c) Muestra expuesta a radiación IR en compartimiento para muestras del FTIR.

### ➤ Polímeros

Los polímeros, como los polvos, son sólidos a temperatura ambiente y en teoría pueden ser analizados utilizando bolitas de KBr para polímeros duros que se pueden moler en un polvo. Sin embargo, los polímeros que son suaves, gomosos o demasiado duros no pueden ser fácilmente molidos y por lo tanto no son fáciles de analizar. Afortunadamente, existen técnicas para convertir polímeros en películas delgadas, lo que les permite ser analizados como se describe a continuación.

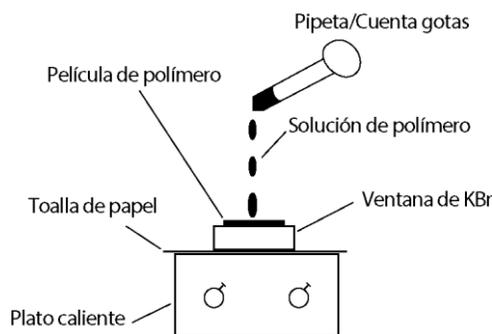
## Método de película fundida

En esta técnica, el polímero se disuelve en primer lugar en un disolvente volátil, que se requiere porque el disolvente se evaporará posteriormente. Algunos disolventes que se usan y funcionan bien incluyen acetona, Metil-etil-cetona, cloroformo, cloruro de metileno, tetrahidrofurano y tolueno.

El polímero puede estar en cualquier forma, ya sea una lámina, trozo o gránulo. Los polímeros termoestables, que consisten en enlaces tridimensionales reticulados no se disuelven en disolventes y por lo tanto no pueden ser analizados usando esta técnica.

La cantidad de polímero y disolvente utilizados puede ser "tanteada", pero se obtienen resultados más consistentes si la cantidad de polímero y disolvente es medida.

Una vez que el polímero se disuelve, se colocan gotas de la solución sobre la superficie de una ventana transparente al infrarrojo, y se deja evaporar el disolvente. Ventanas de KBr se utilizan con frecuencia para este fin. A medida que el disolvente se evapora, aparece detrás una fina película de polímero. Esto se llama "proyección de una película". Para obtener un grosor de película suficiente, puede ser necesario aplicar varias gotas de solución a la ventana, hay que permitir que se evapore y luego aplicar más gotas gradualmente. Esto se ilustra en la Figura .



**Figura 3.20.** Proceso de construcción de una película de polímero colocando gotas de solución. La placa caliente acelera la evaporación del disolvente.

Una vez que el disolvente se ha evaporado, la ventana transparente al infrarrojo y la película se colocan en un soporte en el compartimiento de muestras de un FTIR, y se mide el espectro. El soporte que se puede utilizar para esta técnica es el mostrado en la figura 3.9a.

### ➤ Muestras líquidas

En general, el muestreo por transmisión de líquidos es más rápido y más fácil que el de los sólidos porque es más fácil convertir los líquidos en una película delgada. Hay dos métodos ampliamente utilizados para obtener los espectros de transmisión de líquidos: el método de películas delgadas capilares y células líquidas selladas.

## **Películas delgadas capilares**

Para hacer una película delgada capilar basta con colocar una gota de muestra entre dos ventanas transparentes al infrarrojo. Cualquiera de los materiales de ventana mostrados en la tabla 1 pueden utilizarse, siendo el KBr el más común. La acción capilar del líquido sostiene las ventanas juntas y adelgaza la muestra, de ahí el nombre de la técnica (ver figura 3.21).

Ayuda presionar una ventana contra la otra para adelgazar y esparcir el líquido y formar una mejor película. La película se coloca en el haz infrarrojo. Un porta ventanas tal como el que se muestra en la figura 3.9a, puede usarse para el método de película delgada capilar.

La limpieza con el método de película delgada capilar implica enjuagar las ventanas con un solvente que disuelva la muestra, pero no las ventanas. Por ejemplo, acetona, etanol, cloruro de metileno y tetrahidrofurano.

Además de ser útil con líquidos, la técnica de película delgada capilar puede ser utilizada con sólidos blandos o líquidos viscosos usando la técnica elegantemente denominada "mancha".

Un problema encontrado en el método de película delgada capilar es usar demasiada muestra. Esta técnica es muy sensible. Se debe tomar menos de una gota de líquido o la cantidad de una punta de espátula de sólido blando para obtener un buen espectro.

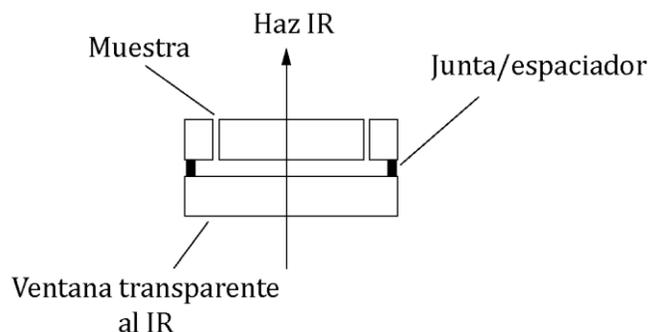
Las ventanas utilizadas con esta técnica son frecuentemente de 1 pulgada de diámetro, pero el haz de infrarrojos en la mayoría de los FTIR es de 1 cm de diámetro en el punto focal en el compartimiento de la muestra. Por lo tanto, no es necesario cubrir la ventana entera, solo será necesario cubrir el centro de ella, así que la muestra llena el haz del IR.

El método de película delgada capilar ofrece muchas ventajas. La facilidad de formar una película delgada del líquido indica que hay menos ensayo y error que con la preparación para analizar muestras de sólidos.

La técnica también es versátil ya que a través de ella se pueden obtener espectros de sólidos blandos y líquidos viscosos. El método funciona bien con líquidos orgánicos, pero en general no se utiliza con soluciones acuosas porque muchas ventanas transparentes de KBr y NaCl son solubles en agua. Cualquier muestra que contenga agua líquida dañará la medición. Una alternativa es usar ventanas transparentes infrarrojas que sean insolubles en agua tales como selenuro de zinc (ZnSe) o cloruro de plata (AgCl), pero, como vimos anteriormente son costosos.

## **Células líquidas selladas**

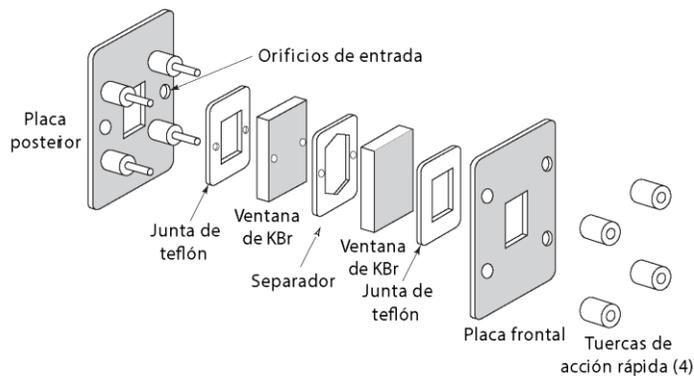
Las celdas de líquido selladas tienen una junta que sella el líquido en la celda, el método se usa para contrarrestar el problema de la evaporación presente en el método de película delgada capilar. También significa que los líquidos volátiles, malolientes y tóxicos pueden ser analizados porque no escapan y causarán daño. Un diagrama esquemático de cómo un sellado líquido se muestra en la figura 3.21.



**Figura 3.21.** Celda de líquido sellada. La junta sella el líquido entre dos ventanas transparentes al IR.

Una celda de líquido sellada consta de dos ventanas transparentes infrarrojas. Se perforan dos pequeños agujeros en una de las ventanas, como se puede ver en figura 3.21.

Se han utilizado celdas con espesores de 1 a 500 micras. Se pueden hacer juntas de teflón, o una amalgama de plomo/mercurio. Una junta de teflón se puede ver en la figura 3.22. Dado que los orificios de la muestra son pequeños, la célula se llena usualmente con una jeringa. La jeringa en la figura 3.9a tiene una punta de bloqueo Luer sobre ella, y muchas celdas de líquido selladas tienen ese tipo de bloqueo. Los accesorios de bloqueo Luer proporcionan un medio para transferir un líquido de un recipiente a otro sin fugas ni exposición al medio ambiente.



**Figura 3.22** Vista expandida de una celda IR desmontable para muestras líquidas.

Una manera fácil de llenar una celda de líquido sellada es usar dos jeringas. La jeringa que contiene la muestra está unida a uno de los accesorios de bloqueo Luer, y una jeringa vacía con su émbolo todo hacia abajo se une a la segunda conexión en la celda. Como el émbolo en la jeringa de muestra se presiona hacia abajo el émbolo en la jeringa vacía es desplazado. La primera empuja el líquido dentro de la celda; la segunda jeringa crea un pequeño vacío y tira del líquido dentro de la celda. Una vez que la celda está llena, hay que sostenerla a la luz para asegurarse de que no haya burbujas de aire presentes. Si las hay, hay que rellenar la celda para eliminar las burbujas.

Una celda de líquido sellada se mantiene en un marco metálico como el que se ve en la figura 3.9b, los bastidores se desliza dentro del soporte en el compartimiento de muestras del FTIR.

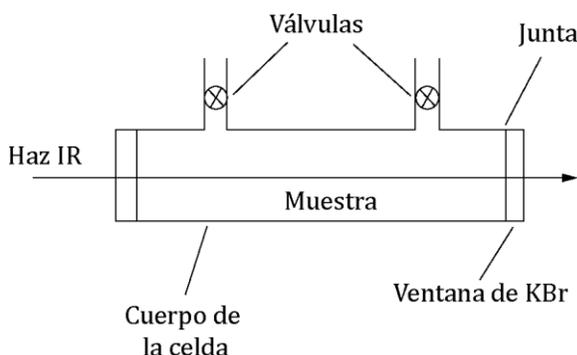
## Gases

Los espectros de gases y vapores puede medirse usando espectroscopia infrarroja. Durante el resto de esta discusión la palabra "gas" se refiere tanto a gases como a vapores. Esta sección se centrará en lo que se denomina monitoreo "extractivo" de gases, donde el gas está contenido en una celda para permitir medir su espectro.

También se pueden realizar mediciones FTIR de la atmósfera. Donde el haz infrarrojo pasa del espectrómetro a través del ambiente y se recoge la radiación en un detector.

Los gases son mucho más diluidos que los líquidos y sólidos y por lo tanto requieren más tiempo para obtener sus espectros. Para sólidos y líquidos, las longitudes de recorrido del haz podían ser del orden de las micras. Para los gases, las longitudes de la trayectoria del haz pueden ser del orden de los metros o incluso kilómetros para ver el espectro del analito.

Para altas concentraciones de gases (mayor del 1%) se analizan frecuentemente muestras en transmisión usando lo que se llama una "celda de 10 cm", ver figura 3.23 .

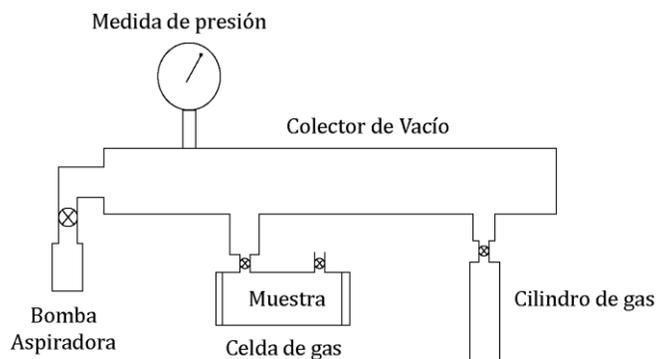


**Figura 3.23.** Diagrama de una celda de 10cm

Como sugiere su nombre, estas celdas tienen una longitud de trayectoria de 10 cm y normalmente tienen un cuerpo de vidrio o metal, ventanas de KBr u otras ventanas transparentes al infrarrojo en cada extremo de la celda sella el interior del gas mientras permite que el haz infrarrojo pase a través.

Hay un anillo de retención y una junta. Este último permite que la célula sea desmontada para la limpieza o para la introducción de muestras. Las válvulas de la celda permiten la entrada y salida de gases. Una imagen de una celda de gas de 10 cm se muestra en la figura 3.10a. Las celdas de gas de diez centímetros son lo suficiente pequeñas para caber en la mayoría de los compartimientos de la muestra FTIR y apoyarse en los compartimento de la muestra como los que se muestran en la figura 3.10b.

Los gases son contenidos en un recipiente, como un cilindro de gas o una botella. Para introducirlos en la celda de gas se utiliza un colector de vacío, cuyo diagrama se muestra en figura 3.24.

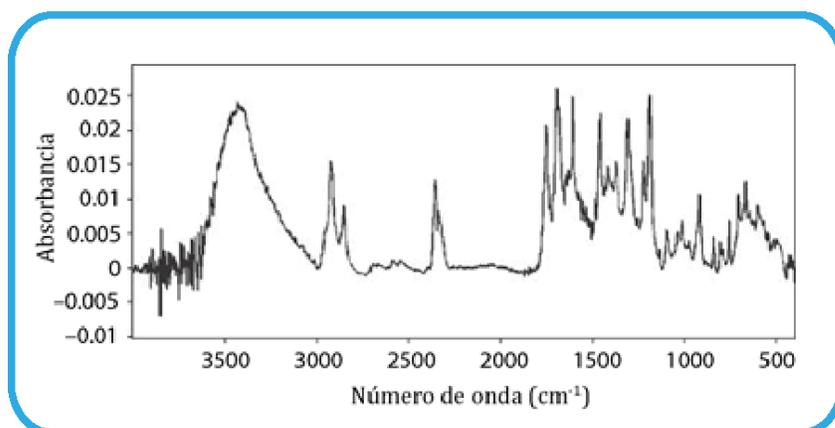
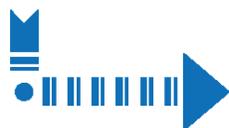
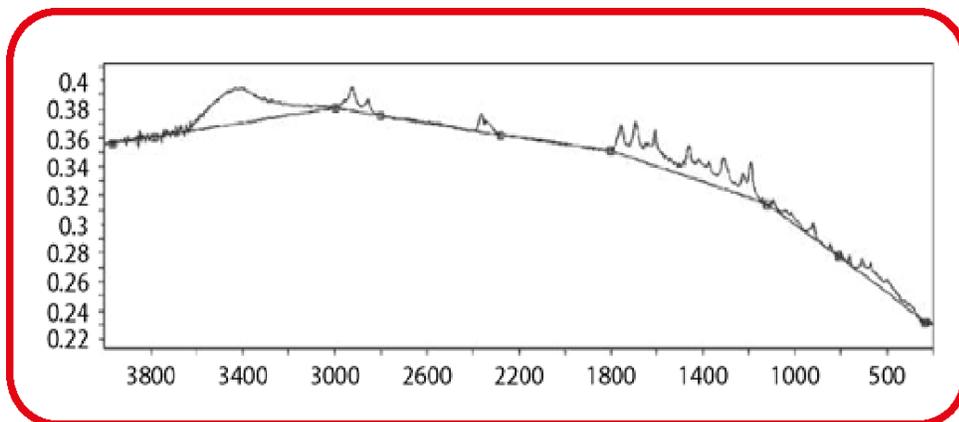


**Figura 3.24.** Colector de vacío usado para llenar y evacuar las celdas de gas en el FTIR.

Un típico colector de manipulación de gas consta de una bomba de vacío, válvulas, plomería, y un manómetro. La muestra de gas o vapor está contenida en una botella, bombilla de vidrio, cilindro de gas u otro recipiente y está conectado al colector vía plomería. Para introducir una muestra en la celda de gas, el colector es evacuado y luego la válvula que conduce a la celda se abre para permitir su evacuación también. La válvula a la bomba de vacío se cierra, y la válvula en el recipiente que contiene el gas es abierta. El gas fluirá fuera del recipiente y llenará el colector de vacío y la celda del gas. El manómetro puede utilizarse para controlar la cantidad de gas que llena la celda. Una vez se alcanza la presión deseada, se cierran las válvulas a la celda y al recipiente de gas, y la válvula a la bomba de vacío se abre para bombear lejos el exceso de gas en el colector. La celda llena puede ahora colocarse en el compartimiento de muestra de un FTIR.

**Para ampliar información sobre: Espectrofotómetro infrarrojo, consultar:**

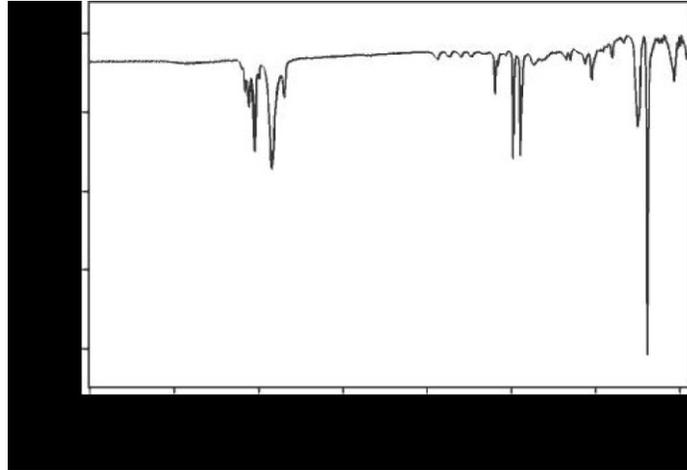
- Brian C. Smith(2011) *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group.
- Griffiths, P., & de HASETH, J. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Skoog, D. A., Holler, E. J., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Mexico DF: Learning, Inc.
- Schrader, B. (1990). *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Academic Press.



## Capítulo IV

# Procesamiento Espectral

La imagen o registro gráfico que presenta un sistema físico al ser excitado con luz infrarroja se conoce como espectro infrarrojo. Un ejemplo de un espectro infrarrojo se muestra en la figura 4.1. En el eje x se ubica el rango de radiación en unidades de número de onda [11]. Ya que el número de onda es inverso a la longitud de onda, por convención se ubica el número de onda mayor en el extremo izquierdo del eje, tal como se observa en la figura 4.1 (4000  $\text{cm}^{-1}$  está a la izquierda y 500  $\text{cm}^{-1}$  está a la derecha). En el eje y se ubica la absorbancia (transmitancia), que miden la cantidad de luz absorbancia (transmitida) por una muestra.



**Figura 4.1.** Espectro infrarrojo de poliestireno representado en porcentaje de transmitancia (% T).

El espectro de absorbancia de una muestra se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$A = \log\left(\frac{I_o}{I}\right) \quad (4.1.)$$

Donde A es la absorbancia,  $I_o$  es la intensidad del haz que incide sobre la muestra y I es la intensidad del haz que se recoge después de pasar por la muestra.

La absorbancia también está relacionada con la concentración de moléculas en una muestra:

$$A = \epsilon l C \quad (4.2)$$

La ecuación (4.2) se conoce como Ley de Beer: Donde A es la Absorbancia,  $\epsilon$  es el coeficiente molar de atenuación (o absorción),  $l$  es la longitud de la trayectoria del haz en la muestra y C la concentración de la muestra. La altura o área de una banda en un espectro de absorbancia es proporcional a la concentración, por lo que la Ley de Beer puede ser utilizada para determinar las concentraciones de las moléculas en las muestras.

El eje y de un espectro infrarrojo también se puede trazar en unidades llamadas *porcentaje de transmitancia* (% T), que mide el porcentaje de luz transmitida por una muestra, de acuerdo con:

$$\%T = 100 \left( \frac{I_o}{I} \right) \quad (4.3)$$

En el espectro de la figura 4.1 se representa en el eje  $y$  el %T y las bandas apuntan hacia abajo. Cada pico representa los números de ondas donde la muestra transmite sobre el 100% de la luz infrarroja incidente.

La absorbancia y el % T están matemáticamente relacionados entre sí, y es fácil convertir uno en otro utilizando un software de FTIR. Cuando esta conversión se realiza sólo cambia el eje  $y$  en el espectro y las posiciones de los máximos no se ven afectados. Ambos tipos de representación se pueden utilizar en análisis cualitativo, no obstante, para el análisis cuantitativo debe usarse unidades de absorbancia ya que esta es linealmente proporcional a la concentración (ecuación 4.1), además este tipo de representación de espectro es importante para aplicar algunas técnicas de procesamiento espectral que se abordarán más adelante en este capítulo.

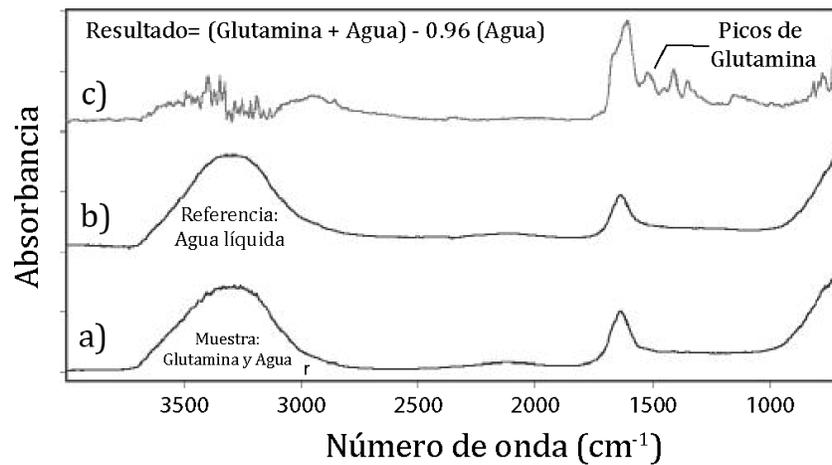
Los programas de software que utilizan los FTIR modernos contienen potentes algoritmos para procesar los espectros. Si se utilizan correctamente, estos algoritmos puede mejorar el contenido de la información de un espectro y hacer la interpretación espectral más fácil. Sin embargo, si se utilizan indebidamente, pueden alterar datos conduciendo a malas interpretaciones y conclusiones erróneas.

El objetivo de este capítulo es explicar cómo funcionan los algoritmos de procesamiento y cómo usarlos adecuadamente para maximizar la información obtenida en un espectro sin sacrificar la calidad del mismo. Los temas a tratar incluyen la **sustracción espectral**, que es una herramienta que permite una mejor interpretación de los espectros a partir de su simplificación. A continuación se explica el proceso de la **corrección de la línea base**, que es un método para eliminar la pendiente de la línea base y la curvatura en el espectro. En tercer lugar, se aborda el uso del **suavizado espectral** para reducir el nivel de ruido en un espectro. El siguiente tema a tratar es el uso de las **derivadas espectrales** para la determinación de posiciones de pico y análisis de las bandas superpuestas. Posteriormente se abordará el tema que corresponde al método matemático denominado **deconvolución** que mejora la resolución de un espectro.

#### 4.1. Sustracción espectral

La caracterización por FTIR de una muestra puede dar como resultado un espectro que sea a su vez el resultado de la mezcla de espectros, tal como el que se observa en la figura 4.2 (solución del aminoácido glutamina disuelto en agua, Figura 4.2a). La sustracción espectral es una técnica de procesamiento utilizada para simplificar la mezcla de espectros mediante la eliminación de contribuciones no deseadas, tales como vapor de agua, CO<sub>2</sub>, disolventes, impurezas y componentes conocidos. Idealmente, al eliminar estas contribuciones no deseadas, las bandas de interés se observarán con más facilidad.

Un resultado de sustracción es una gráfica de la diferencia de absorbancia entre la muestra y espectros de referencia, para cada número de onda. Se puede ver en la figura que la amplia banda del agua hace que las bandas de glutamina no se puedan ver con facilidad. Se utilizan espectros de referencia de sustancias puras, que hacen parte de la mezcla de espectros, tal como el espectro del agua líquida pura en la figura 4.2b. Cuando el espectro de agua se resta del espectro de glutamina/agua, se retiran las bandas de agua y se obtiene el resultado de observado en la Figura 4.2c. Las bandas de glutamina son ahora mucho más fáciles de identificar. Para que la sustracción funcione correctamente, los dos espectros se deben trazar con el eje *y* en unidades de absorbancia, que es linealmente proporcional a la concentración.

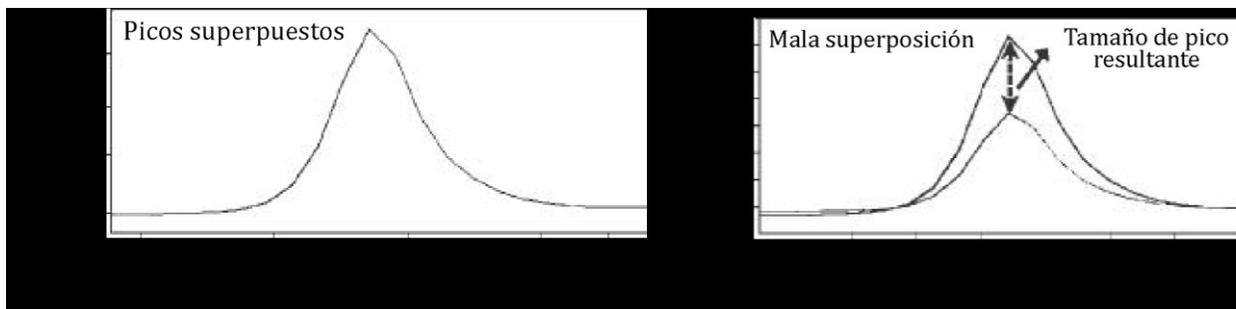


**Figura 4.2.** Sustracción espectral. (a) Espectro de muestra: Aminoácido glutamina disuelto en agua. (b) Espectro de referencia: agua líquida pura. (c) Espectro resultado: sustracción espectral.

El proceso matemático detrás de la sustracción espectral (para cada número de onda) es elemental:

$$(\text{Absorbancia Resultante}) = (\text{Absorbancia de la muestra}) - (\text{Absorbancia de referencia})$$

Idealmente, un resultado de sustracción no contendrá características del material de referencia, es decir, las características del material de referencia tendrán el cero de absorbancia y pasan a ser parte de la línea base del espectro. Para que esto suceda, las características del material del espectro en estudio y del espectro de referencia debe ser perfectamente superpuesto, es decir, debe tener la misma anchura, altura, forma y posición en el eje *x*. Esta situación se puede observar en la figura 4.3: el espectro de figura 4.3a muestra la perfecta superposición de dos bandas que, con la sustracción darán como resultado una línea plana en el cero de absorbancia. En la figura 4.3b se presenta la superposición de dos espectros cuyas bandas tienen diferentes tamaños, esto puede deberse a diferencias en la longitud de trayectoria o diferente concentración entre la muestra y la referencia.



(a) (b)  
**Figura 4.3.** (a) Bandas perfectamente superpuestas. Cuando se sustraen darán una línea base plana en el resultado. (b) Dos bandas de diferentes tamaños que al ser restados darán una banda en el espectro resultado.

Cuando estas dos bandas se restan el resultado será una característica en esta región, lo que no satisface el propósito de la sustracción, que es deshacerse de características innecesarias. Para solucionar este problema se pueden medir diferentes espectros de referencia a diferentes espesores y concentraciones de modo que se obtenga un espectro que pueda coincidir con las absorbancias del espectro de la muestra, sin embargo, este es un proceso largo y tedioso.

La mayoría de programas de software FTIR permiten multiplicar la absorbancia en el espectro de referencia por un *factor de sustracción*,  $F_{\text{sust}}$  (a veces denominado "factor de escala"), que se utiliza para ampliar el espectro de referencia para que coincida con las bandas no deseadas del espectro de muestra. Este proceso se realiza para que el proceso de sustracción sea eficiente. El algoritmo de sustracción se convierte entonces en:

$$(\text{Absorbancia Resultante}) = (\text{Absorbancia de la muestra}) - (F_{\text{sust}})(\text{Absorbancia de referencia})$$

Por ejemplo, si la absorbancia de la muestra a un determinado número de onda es 1.0 y la absorbancia referencia al mismo número de onda es 0.5, multiplicando el espectro de referencia por un factor de sustracción de 2.0 hará que las dos absorbancias sean iguales, lo que implica que la sustracción da como resultado una absorbancia de cero. En la mayoría de paquetes de software FTIR es fácil cambiar el factor de sustracción. Normalmente el resultado se muestra con rapidez, por lo que el efecto de cambiar el factor de sustracción puede ser visto simultáneamente con el cambio del factor.

El resultado mostrado en la figura 4.2c se obtuvo con un factor de sustracción de 0,96. El factor de sustracción es un parámetro ajustable por el usuario y establecer este factor determinará la calidad del resultado de sustracción.

Antes de realizar una sustracción espectral se debe comparar el espectro de la muestra con los espectros de referencia y buscar bandas similares en ambos espectros, que corresponderán a moléculas presentes tanto en la muestra como en la referencia, por tanto son las bandas que se desea eliminar. No obstante, la experiencia ha demostrado que las

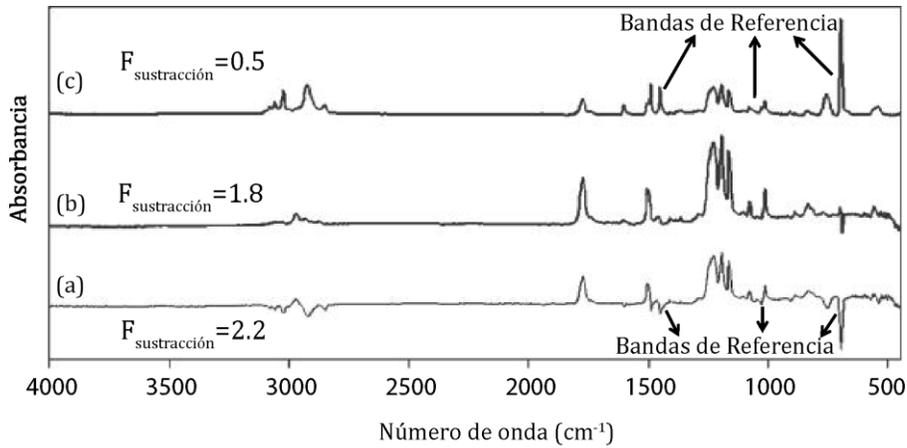
grandes bandas, aquellas cuya absorbancia es superior a 0.8, tienden a no restarse totalmente, por lo que cuando se compara la muestra con espectros de referencia, se buscan bandas medianas y pequeñas. Idealmente, todas las bandas que se desea eliminar se reducirán a la línea base con un único factor de sustracción. En la realidad el proceso resulta más complejo, puede ocurrir que diferentes bandas se pondrán en cero para diferentes factores de sustracción. En general, si se está interesado en rangos de números de onda, se deberá usar diferentes factores de sustracción para cada rango, por el contrario, si se desea obtener una sustracción como un todo, se utiliza un único factor de sustracción que minimiza el tamaño de una serie de bandas de referencia.

La sustracción funciona mejor con factores alrededor de 1.0. Por lo tanto, si se tiene control sobre la medición del espectro de referencia, es posible experimentar los parámetros de la longitud de trayectoria y la concentración para intentar obtener las absorbancias de referencia para adaptar las absorbancias de la muestra. En la sustracción que se observa en la figura 4.2, la banda de agua alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$  fue utilizado como referencia, el factor de sustracción fue 0,96.

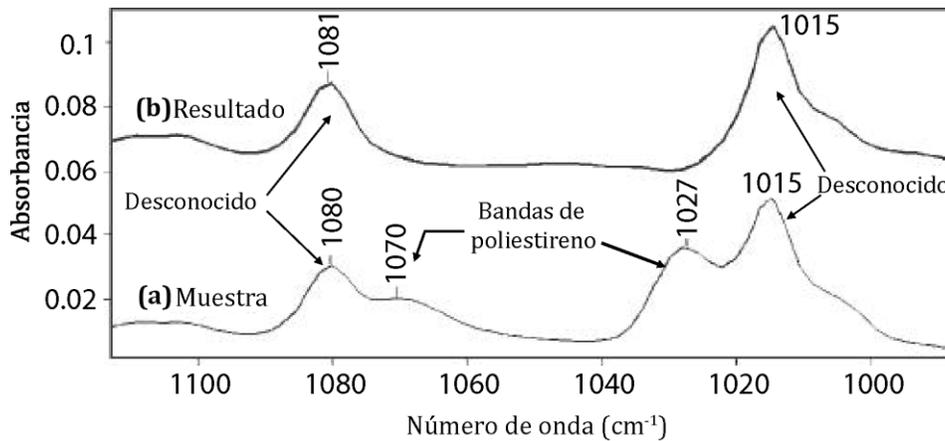
Optimizar el factor de sustracción es un proceso de ensayo-error, y los problemas que se pueden encontrar en los intentos se muestran en la figura 4.4. Los resultados mostrados en la figura se calcularon utilizando una muestra de poliestireno mezclada con otro polímero, y el espectro de referencia fue poliestireno puro.

En el espectro de la figura 4.4c el factor de sustracción, 0.5, no es suficiente para eliminar las bandas de referencia. En el espectro de la figura 4.4b el factor de sustracción, 1.8, minimiza las bandas de referencia. Si se aumenta el factor de sustracción (2.2 en la figura 4.4a) aparecen bandas “negativas”, por tanto, el factor de sustracción “óptimo” fue 1.8. Determinar un buen factor de sustracción va a depender de la experiencia en el manejo de los espectros.

Una ventaja de la sustracción espectral es que funciona incluso cuando hay bandas solapadas, como se observa en la figura 4.5. En el espectro de la figura 4.5a se visualizan dos bandas de poliestireno solapadas con dos bandas desconocidas. El espectro de la figura 4.5b muestra que en la sustracción, las bandas de poliestireno se han ido, pero las bandas desconocidas son aún más notorias, lo que evidencia la funcionalidad del método de sustracción espectral.



**Figura 4.4.** El efecto de la variación de los factores de sustracción en el resultado de la resta. (a) Factor de sustracción de 2,2 (b) Factor de sustracción de 1,8 (c) El factor de sustracción de 0,5



**Figura 4.5.** (a) Espectro de muestra de una mezcla de dos polímeros. (Poliestireno y desconocido) (b): Resultado de la sustracción. Los picos de poliestireno se han eliminado y los picos desconocidos son ahora más claramente visibles.

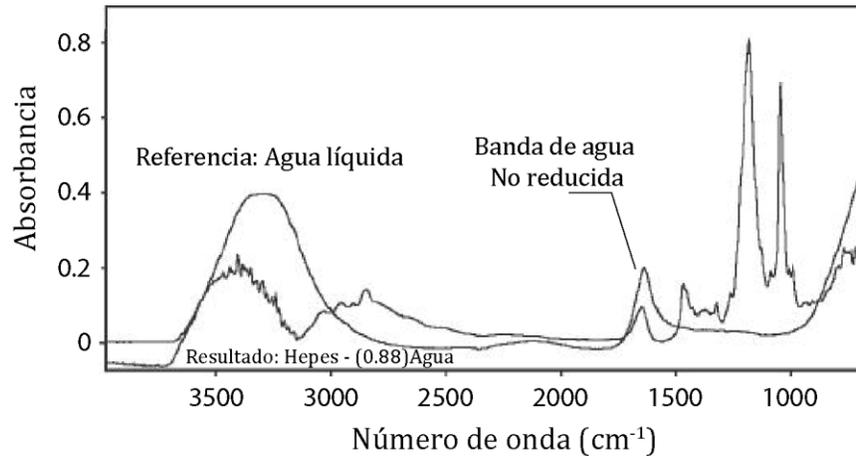
### ➤ Artefactos de sustracción

Un problema con los espectros resultado de la sustracción es que son más ruidosos que los espectro de muestra y que los espectros de referencia. Por lo tanto, para que la técnica sea útil, la relación señal/ruido (SNR) de los espectros resultado, debe ser alta.

Otro problema encontrado con el resultado de la sustracción son los artefactos, es decir, las características espectrales no deseadas. Una banda que no se puede reducir es un tipo de artefacto de sustracción, como la que se muestra en la figura 4.6.

Como se había dicho anteriormente, las bandas grandes con frecuencia no se restan completamente, siendo una posible causa una relación no lineal entre la absorbancia y la concentración. Por tanto, por estas bandas se tendrán artefacto de sustracción. La comparación entre el espectro de referencia y el del resultado de sustracción pueden ayudar

a detectar estos artefactos; cualquier característica común a ambos son bandas de referencia no restadas.

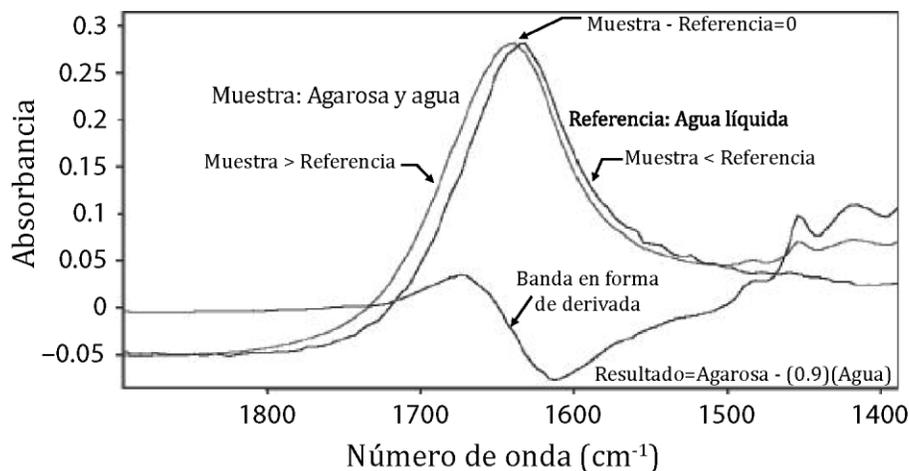


**Figura 4.6.** Comparación de un espectro de referencia y un espectro de resultado. Revela una banda de referencia no reducida a debido al agua líquida.

Este tipo de comparación se observa en la figura 4.6 que muestra una banda no restada del espectro del agua líquida comparando el espectro de la referencia con el resultado. Este tipo de artefactos (consecuencia de no cumplirse la ley de Beer) no pueden ser eliminados, por lo tanto hay que aprender a reconocerlos e ignorarlos.

Un segundo tipo de artefacto de sustracción son las bandas de forma derivada. En la figura 4.7 se muestra una comparación de una muestra y un espectro de referencia, ambos espectros con bandas de agua líquida. En teoría estos dos espectros podrían ser restados y el resultado de la sustracción sería la eliminación de la banda de agua. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las bandas de agua de la figura están en números de onda levemente diferente. Este cambio en el número de onda es el resultado de las interacciones químicas entre las moléculas de agua y las moléculas de solutos en la muestra; las interacciones son lo suficientemente fuertes como para cambiar el espectro del agua y hacer que su posición máxima cambie.

Para números de onda mayores las absorbancias de la muestra son mayores que las absorbancias de referencia, por lo que el resultado es positivo como se ve en el espectro resultante en la parte inferior. En el punto donde los dos espectros se cruzan tienen la misma absorbancia, y el resultado de la sustracción es igual a cero. Para números de onda menores las absorbancias de la muestra son inferiores a las absorbancias de referencia, por lo que el resultado de resta es negativo. El espectro del resultado contiene entonces una característica que tiene lóbulos positivos y negativos, es decir una banda en forma de derivada. Ya que no es posible suprimir las interacciones entre las moléculas, no es posible evitar el tipo de cambios de banda descritos, por lo tanto, nuevamente, no hay nada que se pueda hacer con las bandas en forma de derivada en el espectro resultante de la sustracción, excepto aprender a reconocerlos e ignorarlos.



**Figura 4.7.** Una ilustración de cómo restar dos picos que no están en el mismo número de onda puede conducir a bandas en forma de derivada en el resultado de la sustracción.

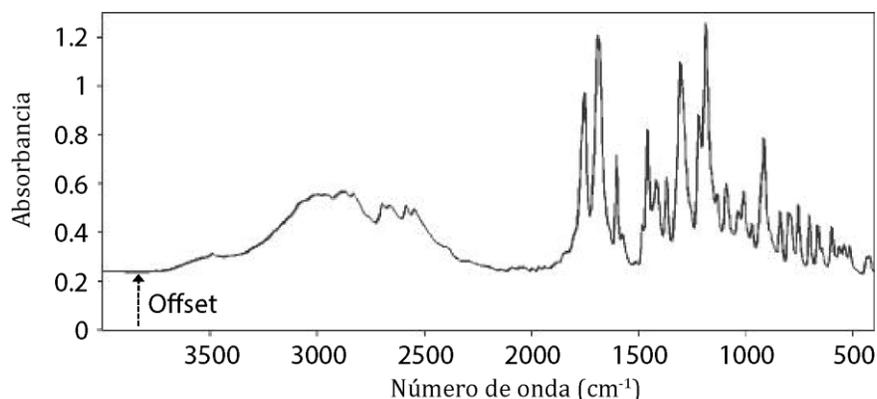
A pesar de los problemas mostrados, la sustracción espectral, si se utiliza correctamente, es un mecanismo muy útil para simplificar mezcla de espectros, y los hace más fácil de interpretar.

#### 4.2. Corrección de la línea base

Idealmente, un espectro infrarrojo medido debe tener una línea de base plana que corresponde a cero absorbancia (transmitancia del 100%). En realidad, habrá espectros que se midan que no cumplan con estas características. Este tipo de espectros pueden ser de tres categorías.

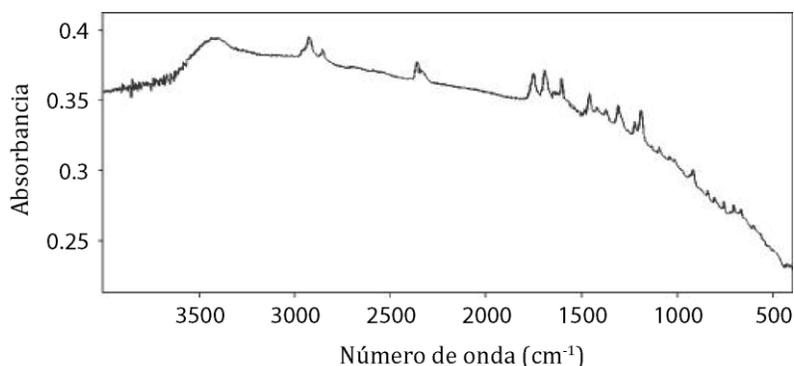
En primer lugar, toda la línea de base de un espectro puede ser desplazada desde cero, como se observa en la figura 4.8. Este tipo de desplazamiento (*offset*) es equivalente a añadir un valor constante a todas las absorbancias para cada número de onda. El espectro de KBr/aspirina mostrado en la figura 4.8 tiene un desplazamiento de aproximadamente 0.2 unidades de absorbancia. El gránulo KBr/muestra al parecer fue demasiado grueso y refleja y absorbe cantidades significativas del haz de infrarrojos en todos los números de onda. Este problema se puede corregir haciendo un gránulo de KBr más delgado.

El segundo tipo de problema de línea de base es la pendiente, como se ilustra en la figura 4.9, que muestra el espectro de un gránulo de KBr/muestra en el que la muestra y el KBr no estaban suficientemente molidos. Las partículas grandes de la muestra dispersaron el haz infrarrojo, cuya intensidad aumenta con el número de onda. Este problema se puede corregir simplemente rehaciendo el gránulo con suficiente muestra y KBr.



**Figura 4.8** Espectro infrarrojo tableta de aspirina/KBr cuya línea de base está desplaza  $\sim 0.2$  unidades de absorbancia. El desplazamiento de línea base es causado por el gránulo demasiado grueso.

Otro problema que provoca líneas de base inclinadas es la deriva del instrumento, que puede ser causada por la variación de la temperatura dentro del instrumento y las fluctuaciones de tensión en la línea eléctrica que alimenta el espectrómetro. Este problema puede ser corregido obteniendo un nuevo espectro de fondo.

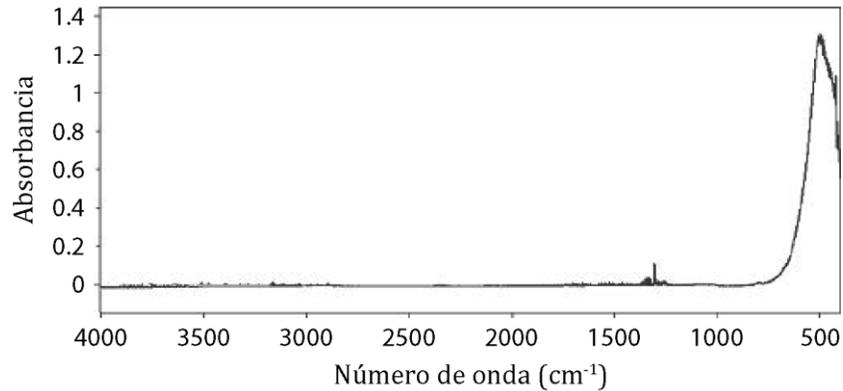


**Figura 4.9** Espectro con una línea de base inclinada. Espectro infrarrojo de un gránulo de KBr donde el KBr y la muestra no estaban suficientemente molidos. La dispersión resultante del haz de luz aumenta con el número de onda, causando la distorsión de línea de base.

El tercer tipo de problema básico es la curvatura. Un ejemplo donde se puede apreciar este problema es el mostrado en la figura 4.10. En este caso particular la curvatura es un problema asociado al detector del instrumento.

Otros factores que pueden incidir en que se presente curvatura en la línea base incluyen problemas con el láser o interferómetro del FTIR. Hay que tener en cuenta que estos tres tipos de problemas de línea de base (desplazamiento, pendiente y curvatura) se deben a causas conocidas y tienen solución. Lo que se debe tener en cuenta son todos los factores que alteren la línea base en la experimentación y minimizarlos para poder aplicar algún algoritmo de corrección. Sin embargo, es probable que los problemas básicos no puedan ser corregidos experimentalmente. Por ejemplo, si hay partículas incrustadas en una muestra de polímero que dispersan la luz y causan una línea de base inclinada, y no puedan ser retiradas.

En estos casos, se puede usar la técnica de procesamiento espectral denominada *corrección de línea de base*, que dependerá del problema de línea base que se haya encontrado.



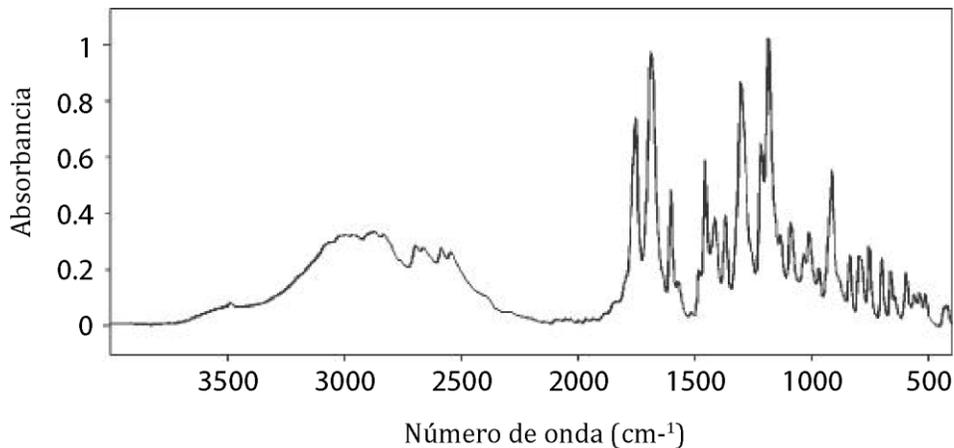
**Figura 4.10.** Espectro con una línea base muy curvada.

Puesto que con el *offset* todo el espectro se aumenta o disminuye por una constante a lo largo del eje *y*, la solución con la línea base implica restar o sumar una constante apropiada al espectro para obtener la línea base a cero. Se toma entonces la absorbancia mínima en el espectro y se resta este valor a todas las otras absorbancias, de la siguiente manera:

$$A_c = (A_i - A_{\min}) \quad (4.4)$$

Donde  $A_c$  es la absorbancia corregida del espectro,  $A_i$  es la absorbancia para cada número de onda  $i$  en el recorrido del espectro y  $A_{\min}$  es el valor mínimo de absorbancia del espectro.

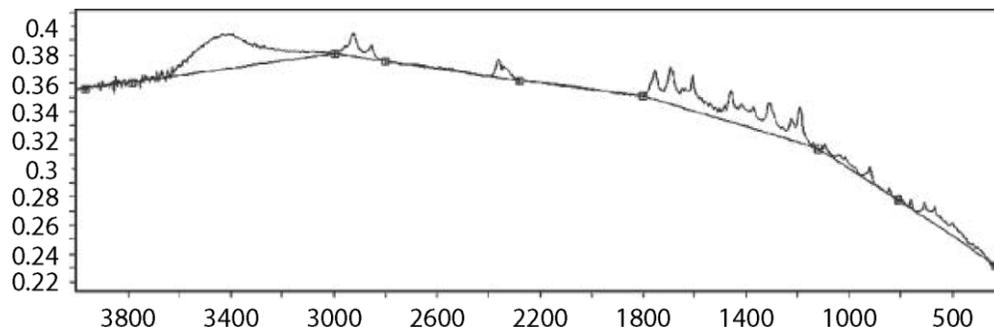
El *offset* del espectro mostrado en la figura 4.8 se corrigió restando la absorbancia mínima (=0,23) de todo el espectro. El espectro resultante se muestra en figura 4.11, con una línea base de absorbancia cero.



**Figura 4.11.** Espectro corregido por sustracción de absorbancia mínima de la figura 4.8.

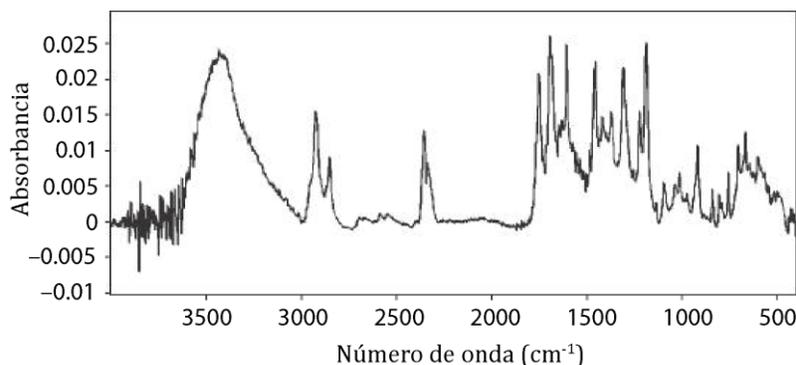
Para corregir la pendiente o curvatura en una línea base, se utiliza una línea que se dibuja siguiendo la línea base del espectro, línea que deberá restarse al espectro final, corrigiendo la línea base sin alterar los datos espectrales de interés.

Los programas que realizan esta operación utilizan una serie de segmentos de línea para paralelizar una línea base inclinada o curvada. Como parámetros se usan el número y la longitud de los segmentos de línea. Se observa por ejemplo en la figura 4.12 que se utilizan ocho segmentos de línea para seguir la pendiente del espectro visto en la figura 4.9.



**Figura 4.12** Espectro inclinado de la figura 4.8 con una función dibujada paralela a su línea base que consta de 8 segmentos de línea.

Se puede establecer un procedimiento para hacer la línea que sigue la línea base del espectro, a partir de segmentos. El proceso consiste en establecer los valores mínimos de absorbancia y los números de onda donde la pendiente tiene cambios significativos; posteriormente se unen esos puntos para ir formando segmentos de recta como el de la figura 4.12. La corrección del espectro se observa en la figura 4.13.

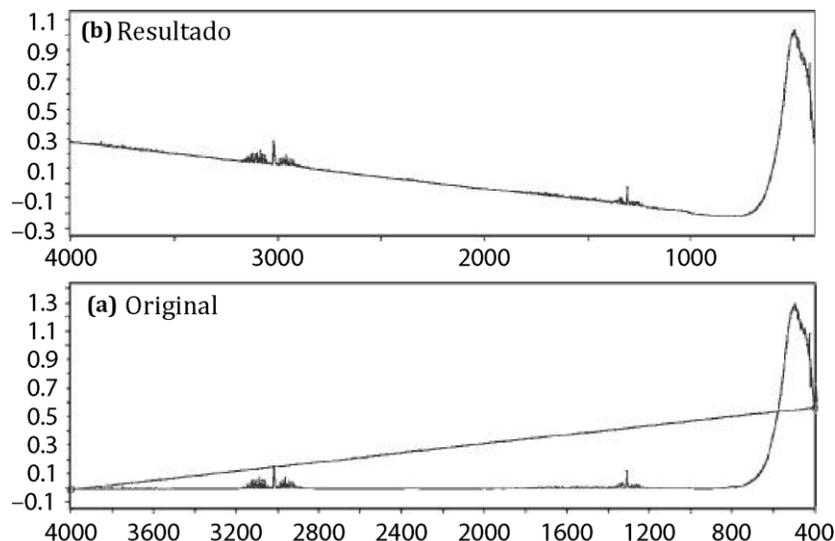


**Figura 4.13** Espectro de la figura 4.8 después de haber sido corregido en la línea de base utilizando segmentos de línea mostrados en la Figura 4.12.

Obsérvese en la figura 4.13 que la pendiente de la línea de base ha desaparecido y que la línea de base está en unidades de absorbancia cero. En general, se debe utilizar el número mínimo de segmentos de línea. Si hay curvatura en una línea de base, se puede usar una serie

de segmentos cortos de línea, además hay algunos paquetes de software que permiten dibujar funciones no lineales para paralelizar una línea de base curva.

Los problemas con la corrección de línea base surgen cuando la función dibujada no es paralela a la línea de base del espectro. Esto se puede ver en la figura 4.14: el espectro 4.14a presenta una curvatura severa en la línea base entre 700 y 800, se observa también una línea recta trazada a través del espectro que se utilizará como una "función de línea paralela" que, como se observa, no es realmente paralela a la línea base. El resultado se observa en el espectro 4.14b: en lugar de reducir la pendiente de la línea base, la aumenta.



**Figura 4.14.** (a) Espectro que necesita corrección de línea de base y una función paralela.  
(b) Resultado de la utilización de una función paralela.

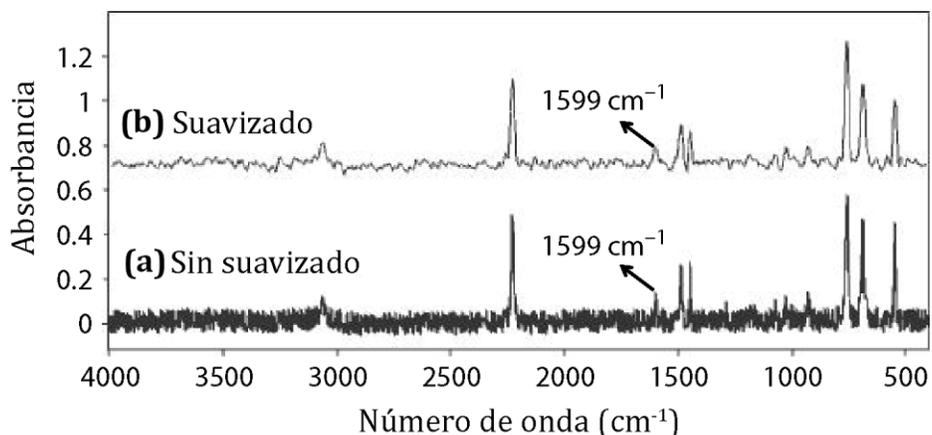
Las funciones paralelas mal dibujadas también pueden introducir bandas falsas u ocultar bandas reales. Por esta razón se exige que la función sea paralela en la corrección de línea de base.

### 4.3. Suavizado espectral

El suavizado es el proceso mediante el cual se reduce el nivel de ruido en un espectro y aumenta la visualización de la señal de interés. Un ejemplo del efecto de suavizado se observa en la figura 4.15.

Como se observa, el espectro en la figura 4.15a presenta ruido, mientras que el espectro de 4.15b ha sido sometido a un proceso de suavizado, lo que permite identificar bandas características de la muestra con más facilidad, por ejemplo, la banda 1599  $\text{cm}^{-1}$ .

Cuando se interpretan las bandas de un espectro con ruido hay que tener en cuenta las características de la señal. En general, las bandas asociados al ruido van a ser estrechas, mientras que la señal asociada con el espectro de muestras sólidas o líquidas va a presentar bandas más anchas.



**Figura 4.15** (a): Espectro ruidoso de benzonitrilo. (b): Espectro de benzonitrilo después de Suavizado (17 puntos de alisado en Savitsky-Golay, polinomio grado dos). El pico en  $1599\text{ cm}^{-1}$  es mucho más fácil de ver después del suavizado.

Los paquetes de software de un FTIR contienen funciones de suavizado, y hay varios algoritmos para tal propósito. El más simple de los algoritmos es llamado vagón de suavizado, que es de poco uso, pero es el más fácil de explicar.

Para entender cómo funciona el vagón de suavizado, se toman varios puntos de datos en un espectro y se dibuja un cuadro imaginario alrededor de ellos. Este cuadro se conoce como la ventana de suavizado. A cada uno de los datos contenidos les va a corresponder un valor de absorbancia y un número de onda. Los valores de absorbancia correspondientes a cada dato de la ventana se promedian y se el promedio se ubica en el eje y. El número de onda correspondiente al valor promedio de absorbancia es el punto medio en el eje x (dentro del cuadro imaginario), es decir, el número de onda. A continuación, se desplaza la ventana al siguiente conjunto de datos para realizar un nuevo promedio. Este proceso se hace hasta cubrir todo el espectro y al finalizar, lo que se obtiene son promedios de absorbancias en el eje y, con sus respectivos números de onda.

El promedio en cada ventana atenúa el ruido, es decir, suaviza el espectro. La relación señal ruido (SNR) está dada por siguiente ecuación:

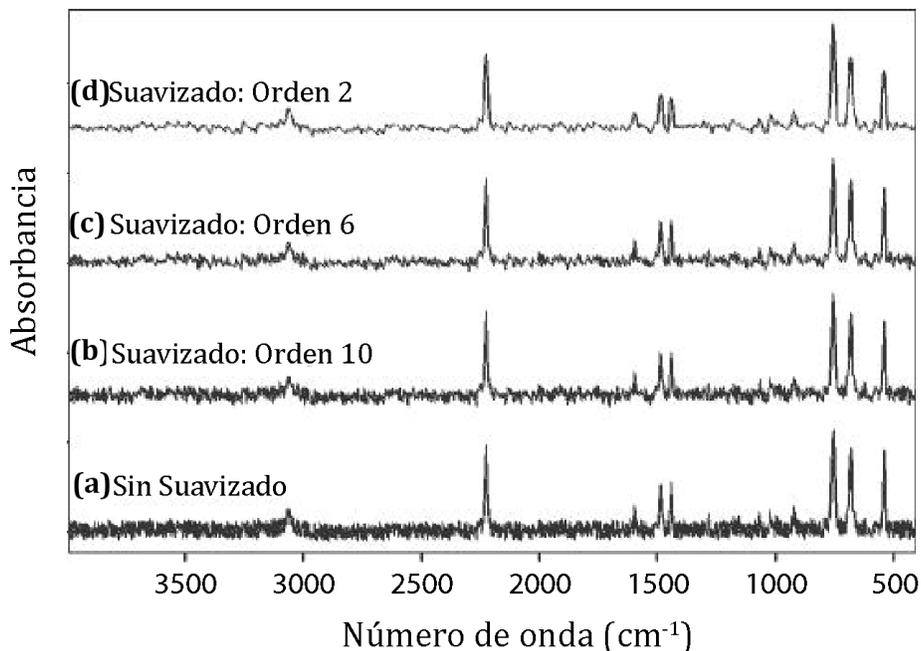
$$SNR = \sqrt{N} \quad (4.4)$$

donde  $N$  es el número de puntos en la ventana de suavizado, por tanto, la calidad del suavizado es proporcional al número de puntos incluidos en la ventana. La ventana de suavizado siempre debe tener un número impar de puntos o de lo contrario no hay un punto medio asociado a un número de onda. Con el suavizado de la señal se pierden los puntos extremos ya que estos datos nunca son un punto medio de una ventana de suavizado.

La diferencia básica entre los algoritmos de suavizado radica en cómo se calcula el promedio en la ventana. Por ejemplo, se pueden usar algoritmos que le dan más o menos peso a los puntos medios y finales en una ventana de suavizado. Algunos de los algoritmos más comunes son los de caja, triángulo, transformada rápida de Fourier y Savitsky-Golay.

Un algoritmo ampliamente conocido es el método de Savitsky-Golay. Funciona haciendo el ajuste por mínimos cuadrados de una función polinomial al conjunto de datos en la ventana de suavizado. El valor del eje y asignado al punto medio en el eje x es el valor de la función polinomial en el centro de la ventana de suavizado.

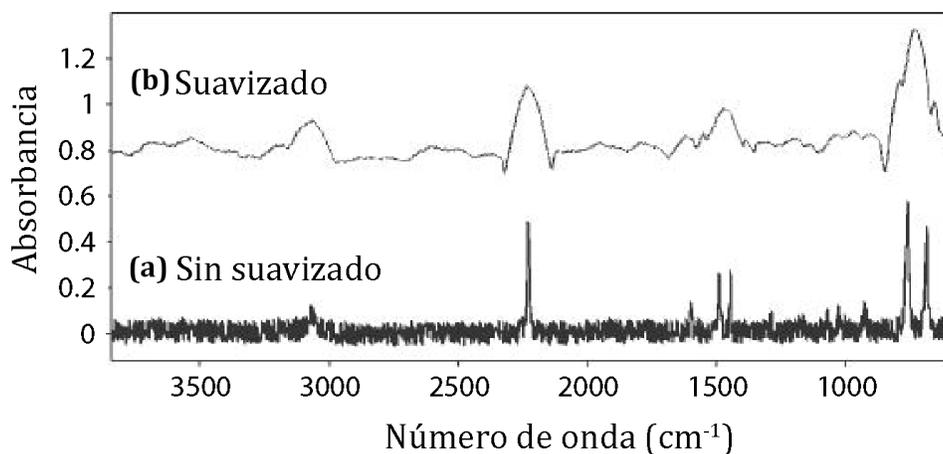
Cuando se utiliza el algoritmo de Savitsky-Golay, además del número de puntos en la ventana de suavizado, debe especificarse el orden de la ecuación utilizada en el ajuste de los mínimos cuadrados, ya que cuanto más alto es el grado del polinomio, es menor el suavizado, tal como se muestra en la figura 4.16.



**Figura 4.16** Cambio de orden en el algoritmo de Savitsky-Golay (a) Benzonitrilo sin suavizado. (b), (c), (d) Espectros suavizados utilizando el algoritmo de Savitsky-Golay con 15 puntos, y polinomios de orden 10, 6 y 2, respectivamente. El suavizado aumenta a medida que el orden del polinomio disminuye.

El espectro en la figura 4.16a es un espectro no suavizado y con ruido. Cada uno de los otros espectros se suavizó utilizando el algoritmo de Savitsky-Golay con polinomio de orden 10, 6 y 2, respectivamente. Se puede observar en la figura que a medida que el orden disminuye, la calidad del suavizado es mayor.

Un inconveniente del suavizado es que degrada el espectro haciendo que las bandas se ensanchen. Si un espectro es sometido a este proceso de forma exagerada, las formas de los bandas pueden distorsionarse y pueden incluso hasta combinarse, como se observa en la figura 4.17.

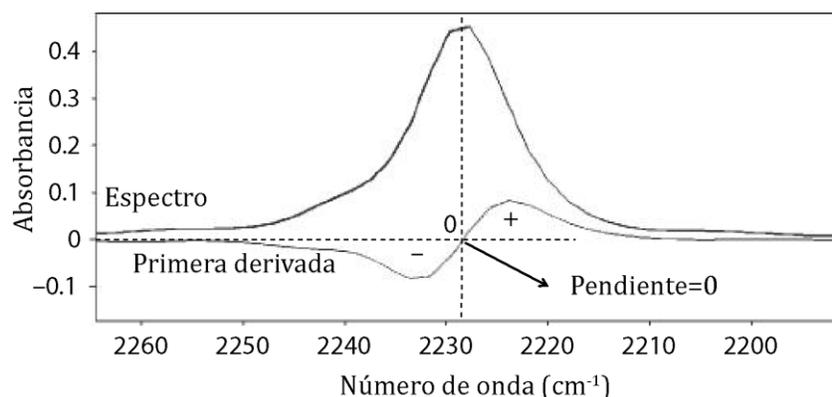


**Figura 4.17** (a): Espectro ruidoso de benzonitrilo. (b): Espectro suavizado. La amplitud de los picos aumenta (99 puntos en Savitsky-Golay, segundo orden).

Para evitar que el suavizado afecte los datos, se recomienda comenzar con un pequeño número de puntos en la ventana de suavizado, aumentar este número en pequeños incrementos, y estar atento a los cambios en las bandas del espectro suavizado.

#### 4.4. Derivadas espectrales

Dado que el espectro de infrarrojo es una función matemática que relaciona la intensidad de radiación IR (absorbida o transmitida) con el número de onda de la radiación, se puede calcular la derivada tal como se indica en la figura 4.18.

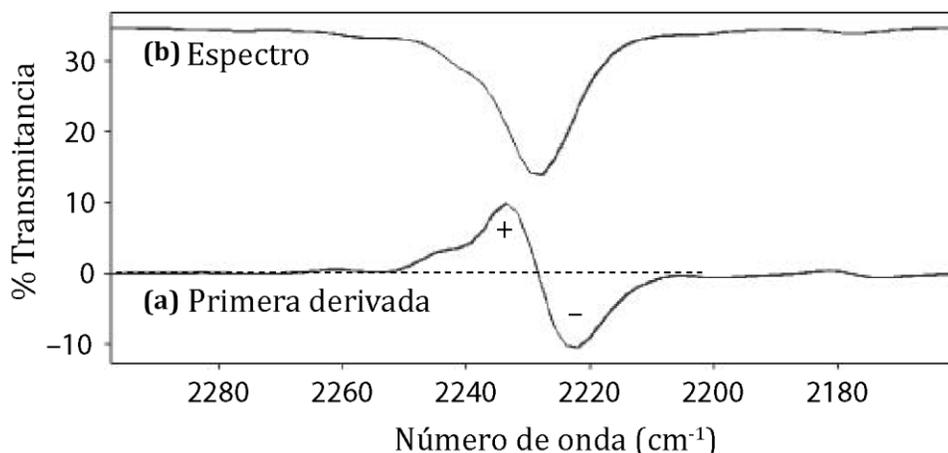


**Figura 4.18.** Espectro de benzonitrilo en unidades de absorbancia y su primera derivada (algoritmo de Savitsky-Golay, segundo orden, 5 puntos). La intersección de las líneas punteadas indica el número de onda para el cual se obtiene el máximo de absorbancia (pendiente cero).

Los dos lados de una banda de absorbancia tienen diferentes pendientes. Un lado tiene pendiente positiva y el otro pendiente negativa, razón por la cual la derivada en la figura 4.18 tiene un cambio de signo a los dos lados del valor máximo de la banda.

Es de esperar que la apariencia del espectro derivado cambie si la derivada se aplica a un espectro en unidades de absorbancia o a uno de transmitancia. La figura 4.18 muestra un

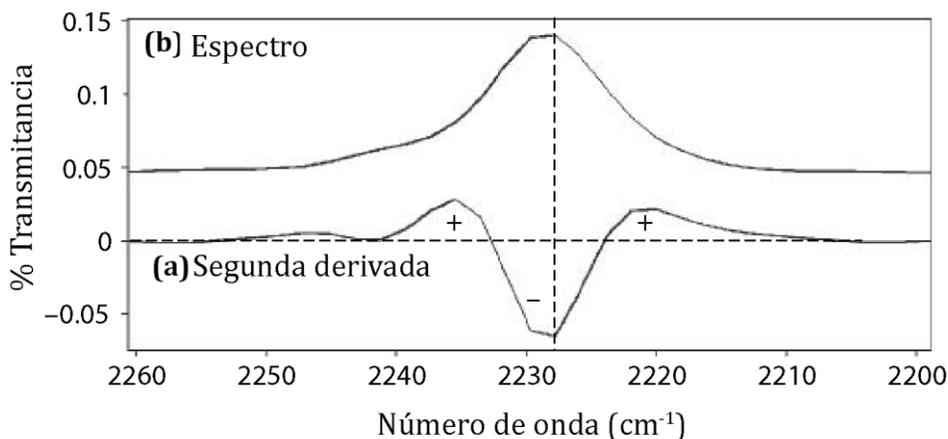
espectro de absorbancia y su primera derivada. La figura 4.19 muestra la misma banda pero para un espectro en porcentaje de transmitancia con su primera derivada. En la figura 4.18 se observa que la primera derivada de un pico de absorbancia tiene un cambio de signo de negativo a positivo, mientras que en la figura 4.19 la primera derivada de un pico de porcentaje de transmitancia tiene cambio de signo de positivo a negativo.



**Figura 4.19** (b) Banda de benzonitrilo representado en porcentaje de transmitancia. (a) Primera derivada del espectro (algoritmo de Savitzky-Golay, segundo orden, 5 puntos).

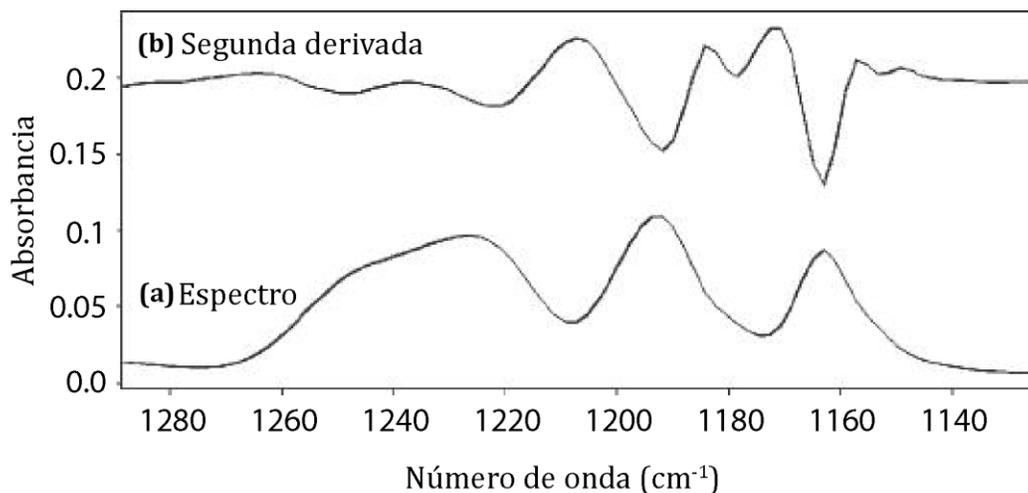
Las líneas base de las primeras derivadas en las figuras 4,18 y 4,19 caen en cero. Recordemos que sumar o restar una constante a los valores del eje y del espectro provoca un desplazamiento de la línea base (offset). Del cálculo se sabe que la primera derivada de una constante es cero; así, la primera derivada no contiene offset.

La técnica derivada más usada es el algoritmo de Savitsky-Golay. Algunos algoritmos derivados se pueden utilizar para calcular derivadas de diferentes órdenes. Por ejemplo la segunda derivada de un espectro de absorbancia (que mide la concavidad) se muestra en la figura 4.20b.



**Figura 4.20.** (b): Banda de benzonitrilo trazado en absorbancia. (a) Segunda derivada del espectro (Algoritmo de Savitzky-Golay, segundo orden, 5 puntos).

En la figura se observa que la línea discontinua vertical pasa por el máximo del pico de absorbancia y por el mínimo de su segunda derivada; el mínimo en una segunda derivada corresponde al máximo pico o el pico desde el cual se ha calculado. Una de las ventajas de las segundas derivadas es que pueden ser útiles para separar características superpuestas, como se observa en la figura 4.21.

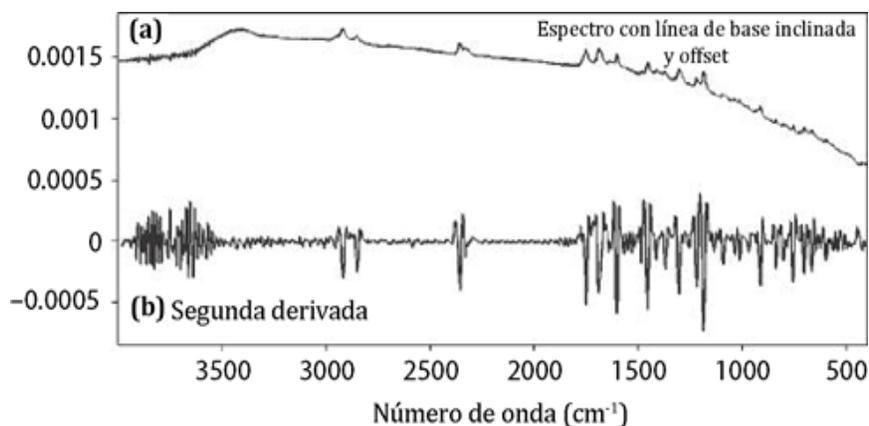


**Figura 4.21.** (a) Espectro de absorbancia de una mezcla de poliestireno y un policarbonato. (b) Segunda derivada del espectro (algoritmo de Savitsky-Golay, Segundo orden, 5 puntos).

El espectro en la figura 4.21a es una mezcla de poliestireno y policarbonato. En la figura de la segunda derivada se observan seis lóbulos negativos, indicando que hay seis bandas en esta región del espectro. Esto sucede debido a la presencia de bandas superpuestas que afectan el cambio de pendiente. Así, la segunda derivada se puede usar para separar las características superpuestas, determinar cuántas bandas se han formado juntas, y dónde se encuentran esas bandas.

Las áreas de las bandas características en los espectros derivados son proporcionales al área de las bandas en el espectro de absorbancia del que se calcularon. Por lo tanto, el tamaño de bandas en espectros derivados es proporcional a la concentración y pueden usarse estos espectros para calibración en análisis cuantitativo. La primera derivada se utilizan en los datos para eliminar el offset de los espectros estándar y la segunda derivada se utiliza para eliminar el offset y la pendiente, es decir, términos que varían linealmente con la longitud de onda, como se observa en la figura 4.22.

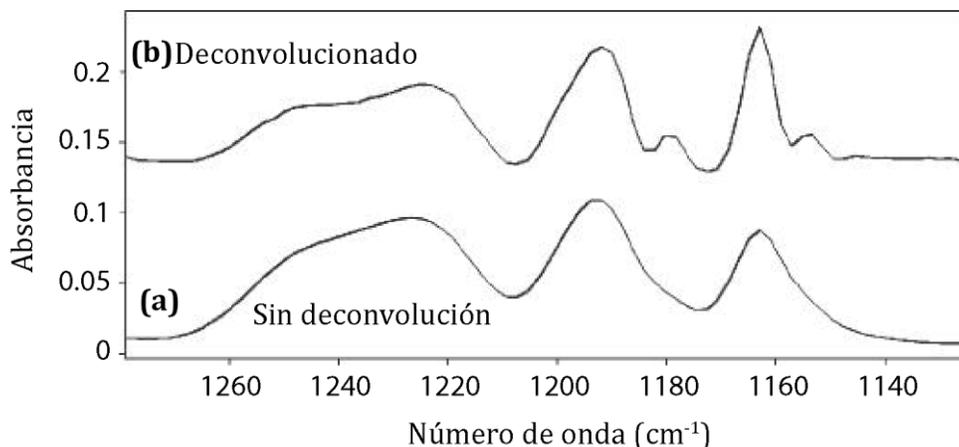
Un problema con los espectros derivados es que contienen más ruido que los espectros originales. Esto significa que se debe tener un espectro con buena SNR para obtener un espectro derivado utilizable. El algoritmo de derivada propuesto por Savitsky-Golay permite suavizar la señal mientras se calcula la derivada. Esto reduce el nivel de ruido y en ocasiones se hacen visibles ciertas bandas que no eran evidentes en un principio. Sin embargo, también hay una ampliación significativa de bandas como resultado del suavizado.



**Figura 4.22.** (a) Espectro de absorbancia con pendiente y desplazamiento. (b) Segunda derivada del espectro. (Algoritmo de Savitsky- Golay, segundo orden, 13 puntos).

#### 4.5. Deconvolución

En el espectro infrarrojo, dos o más bandas pueden superponerse. La deconvolución (a veces llamada auto-deconvolución de Fourier o FSD) se puede utilizar para mejorar matemáticamente la resolución de un espectro, lo que permite separar las bandas superpuestas y así obtener una información clara a partir del espectro. En la figura 4.23a se indican un grupo de bandas superpuestas que pueden ser tratado por deconvolución.

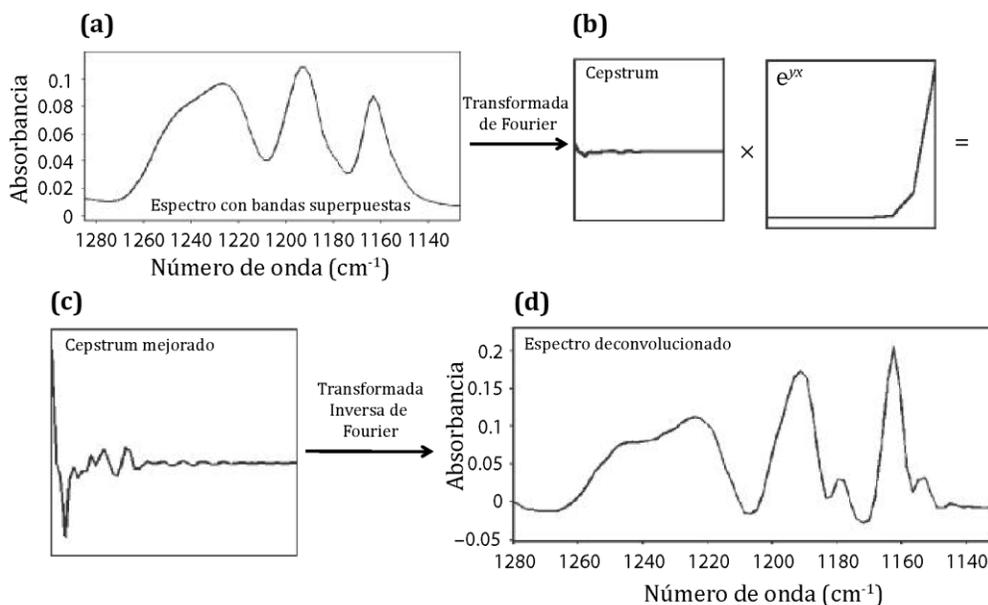


**Figura 4.23.** (a) Región espectral con picos superpuestos. (b) Después de la deconvolución, el número y la posición de los picos en esta región son más fáciles de ver.

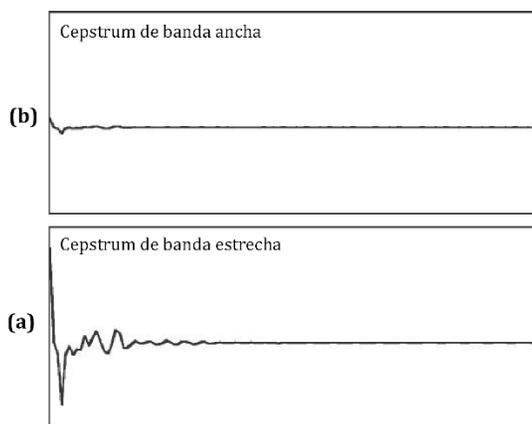
El espectro en la figura 4.23b es una deconvolución exitosa del espectro de 4.23a. La deconvolución ha estrechado las bandas, haciendo aparecer bandas que estaban superpuestas. Inicialmente sólo había cuatro bandas, ahora se observan seis, lo que representa mayor información.

El proceso de deconvolución se ilustra en la figura 4.24. Una espectro con bandas superpuestas se muestra en la figura 4.24a (este es el mismo espectro mostrado en la figura 4.23a). Al espectro se le aplica la transformada de Fourier para obtener una función

matemática llamada cepstrum<sup>14</sup> como se muestra en la figura 4.24b. Para realizar una deconvolución se aprovecha una de las propiedades de cepstra mostrada en la figura 4.25.



**Figura 4.24.** Diagrama esquemático del proceso de deconvolución.



**Figura 4.25** Los cepstra<sup>15</sup> de una banda amplia y estrecha de infrarrojos.

El cepstrum de la figura 4.25a es de una banda de infrarrojos ancha, y se observa que su intensidad disminuye rápidamente yendo de izquierda a derecha, mientras que el cepstrum

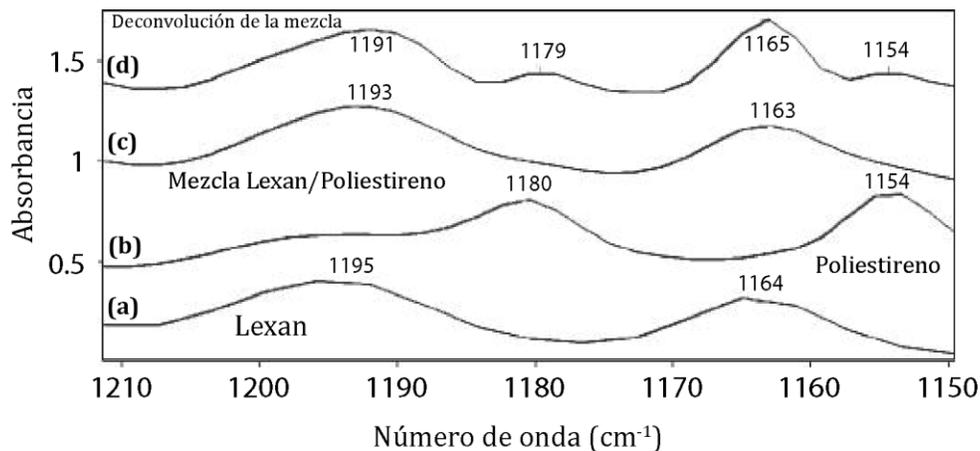
<sup>14</sup> El cepstrum de una señal es el resultado de calcular la transformada inversa de Fourier (FT, del inglés Fourier Transform)). El nombre cepstrum deriva de invertir las cuatro primeras letras de spectrum.

<sup>15</sup> Cepstra es el plural de cepstrum

en la figura 4.25b es de una banda infrarroja estrecha, y se observa que su intensidad disminuye lentamente.

La idea detrás de la deconvolución es hacer que el cepstrum de una banda ancha parezca el cepstrum de una banda estrecha multiplicándolo por una función exponencial,  $e^{\gamma x}$ , donde  $x$  es el retardo óptico y  $\gamma$  está relacionado con la cantidad de mejora de resolución, como se muestra en la figura 4.24c. Al resultado (cepstrum mejorado) se le aplica la transformada inversa de Fourier, lo que da como resultado un espectro con bandas más estrechas que el original, como se observa en la figura 4.24d.

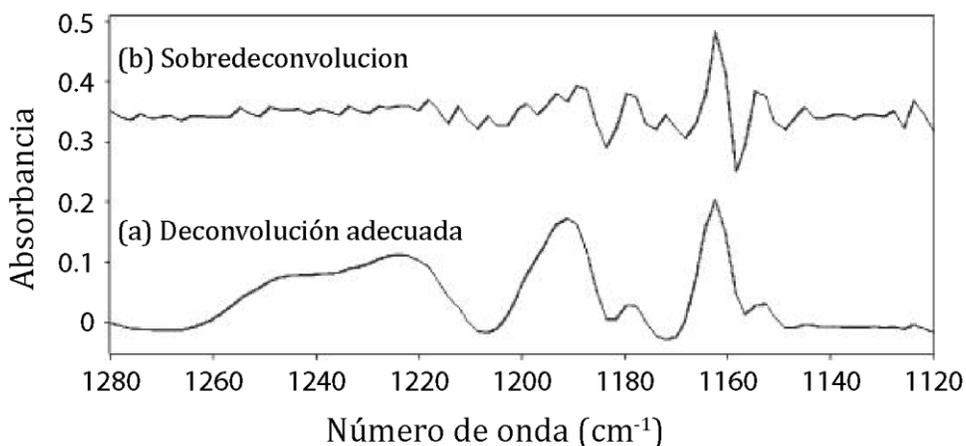
Gracias a la deconvolución se observa un aumento en la resolución del espectro y el resultado obtenido tiene más bandas que el espectro original. Puede surgir la pregunta de si la información obtenida por deconvolución es real, para resolver esta inquietud se presenta la figura 4.26.



**Figura 4.26** (a) Espectro del policarbonato Lexan de 1210 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ . (b) Espectro de poliestireno (c) Espectro de la mezcla de Lexan y poliestireno. (d) Espectro deconvolucionado de la mezcla.

El espectro en la figura 4.26a es del policarbonato Lexan, el espectro de poliestireno se indica en la figura 4.26b. El Lexan tiene bandas en 1195 y 1164  $\text{cm}^{-1}$  mientras que el poliestireno tiene bandas en 1180 y 1154  $\text{cm}^{-1}$ . Un espectro de una mezcla de estos dos polímeros se observa en la figura 4.26c. Se esperaría que este espectro tuviera cuatro bandas, dos de cada uno de los componentes en la mezcla, sin embargo, sólo las bandas de Lexan a 1195 y 1164  $\text{cm}^{-1}$  se observan porque son lo suficientemente grandes como para ocultar (contener) las bandas de poliestireno en esta región. El espectro en la figura 4.26d es el espectro de deconvolución de la mezcla, el cual si muestra cuatro bandas visibles, en 1191, 1179, 1163 y 1154  $\text{cm}^{-1}$ , que se alinean bien con las bandas de los espectros de Lexan y poliestireno. Lo anterior verifica que la deconvolución puede ayudar a encontrar bandas en el infrarrojo reales que no son normalmente visibles debido a la superposición espectral. Sin embargo, si el proceso no es bien usado puede distorsionar y destruir datos espectrales, por lo tanto hay que familiarizarse con algunas de sus limitaciones a fin de usarse correctamente.

Todos los espectros FTIR se miden a una resolución instrumental dada, lo que determina el espaciado de los puntos de datos en un espectro. Por ejemplo, un espectro medido a una resolución de  $8 \text{ cm}^{-1}$  nominalmente tiene un dato cada 8 números de onda. Al aplicarle la deconvolución este espectro no se puede mejorar matemáticamente su resolución más allá de  $8 \text{ cm}^{-1}$  porque una banda no puede ser más estrecha que su espaciado de puntos experimental. En esencia, la deconvolución se aplica a las bandas más amplias que la resolución instrumental utilizada para medir el espectro, y dichas bandas no pueden hacerse más estrechas que esta resolución. No es evidente después de la observación de un espectro cuánta mejora en la resolución necesita. El software encargado de la deconvolución permite hacer el ajuste una cantidad arbitraria, que puede dar lugar a la aparición de muchas nuevas bandas. Este fenómeno se denomina sobredeconvolución, y es mostrado en la figura 4.27.



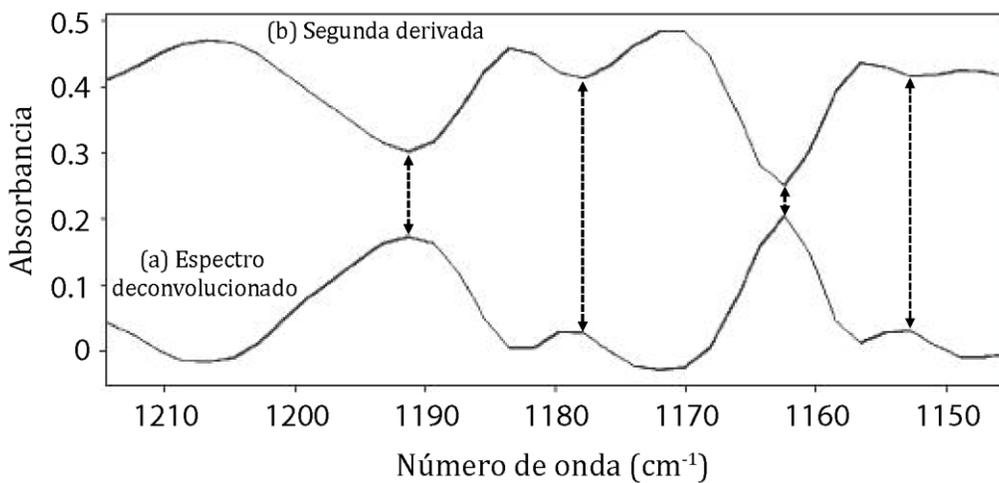
**Figura 4.27** (a) Espectro deconvolucionado. (b) Sobredeconvolución del mismo espectro.

El espectro en la figura 4.27a es el resultado de una deconvolución apropiada, mientras que el espectro en la figura 4.27b está sobredeconvolucionado y no es sencillo identificar qué bandas son reales.

Debido a la naturaleza de la matemática de la transformada de Fourier, se introducen ondulaciones de línea base en espectros deconvolucionados. Si estas ondulaciones son lo suficientemente grandes, pueden confundirse con las bandas de muestra, como se observa en el espectro 4.27b. Por lo tanto, hay que tener mucho cuidado con el factor de resolución, teniendo en cuenta nunca utilizar un valor que proporcione ondulaciones de línea de base visibles.

Otro inconveniente con el espectro sobredeconvolucionado es el ruido. Cuando el cepstrum de la muestra se multiplica por una función exponencial durante el proceso de deconvolución, la intensidad del cepstrum se realza y también lo hace el ruido, como resultado se obtiene un espectro con más ruido que los espectros normales. Esto es en parte por qué el espectro de la figura 4.27b tiene poca semejanza con el espectro de la figura 4.27a. Por lo tanto se recomienda aplicar el proceso de deconvolución a señales que presenten una SNR alta.

La manera de evitar una sobreconvolución es examinar la segunda derivada de un espectro antes de deconvolucionarlo. Como se observa en la figura 4.20a, el lóbulo negativo en una segunda derivada coincide con el número de onda del pico de la banda de absorbancia, y también se puede observar en la figura 4.21 que la segunda derivada puede ayudar a localizar picos superpuestos. En general, las bandas que apuntan hacia abajo en una segunda derivada dará el número de onda (posición) de las bandas para un grupo de bandas superpuestas. El procedimiento que se debe seguir es realizar la deconvolución de un espectro hasta que se observen las características que se indican en la segunda derivada, ya que esos datos son reales y fiables. El proceso de comparación se observa en la figura 4.28.



**Figura 4.28** (a) Espectro deconvolucionado de la mezcla Lexan/poliestireno (b) Segunda derivada del espectro Los lóbulos negativos coinciden con las cuatro bandas en el espectro deconvolucionado.

El espectro en la figura 4.28a es el espectro deconvolucionado del Lexan/poliestireno mostrado en la figura 4.26. La segunda derivada de la Lexan/poliestireno se muestra en figura 4.28b. Se puede observar cómo hay cuatro características en la segunda derivada coincidiendo con las cuatro bandas de la deconvolución de la mezcla. Cuando las bandas observadas en la segunda derivada aparecen en la deconvolución se detiene el proceso.

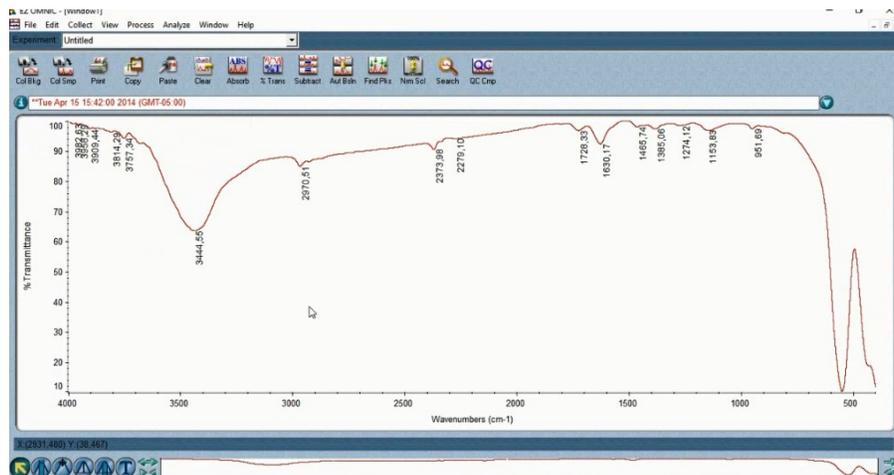
Como se ha mostrado, la deconvolución es quizá el procedimiento más potente para obtener información a partir de un espectro, la utilidad radica en poder obtener las bandas constituyentes de una banda superpuesta e identificar los diferentes números de ondas correspondientes a dichas bandas. Al ser un proceso matemático, se pueden emplear diferentes métodos y software para la implementación de la deconvolución.

En esta sección se abordará el método que siguen los integrantes del grupo de investigación CYTEMAC, partiendo de la obtención de los datos del espectro en el FTIR, el procesamiento del espectro y la aplicación de la deconvolución.

- **Obtención de los datos**

Dependiendo del fabricante del instrumento es posible obtener una extensión especial para los archivos que contienen la información del espectro. El formato de archivo Thermo Scientific .SPC ó .SPA es un formato genérico utilizado en todos los productos de software de Thermo Scientific. Además, los paquetes de software de muchos vendedores de espectrómetros ofrecen la posibilidad de exportar sus archivos a este formato o lo usan como su formato nativo. Este tipo de formato brinda confiabilidad cuando se realiza la búsqueda en las bases de datos, ya que garantiza una correcta interpretación de la información cuando se comparan espectros.

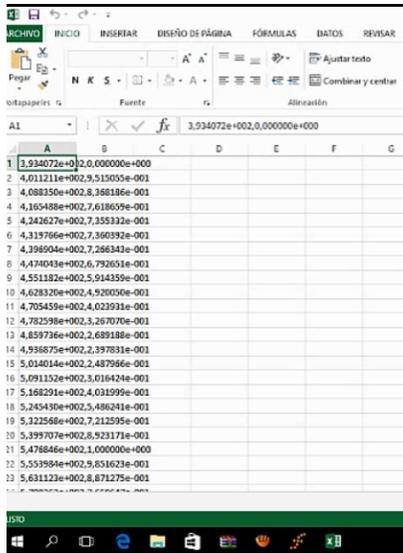
Cuando se obtiene un espectro en el laboratorio en un instrumento de Thermo Scientific como el de la figura 4.29, es importante tener en cuenta que no se dispone del Software de instrumento para realizar su respectivo análisis y es necesario tener el archivo correspondiente al espectro en un formato que pueda ser compatible con el software de procesamiento (software libre) del cual se disponga.



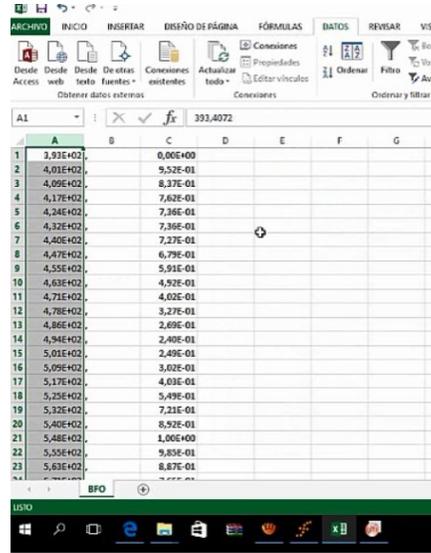
**Figura 4.29.** Espectro IR BiFeO<sub>3</sub> en FTIR Nicolet iS10 Thermo Fiher Scientific

La exportación del archivo se debe hacer en la extensión .CSV (del inglés comma-separated values), los cuales son un tipo de documento en formato abierto sencillo para representar datos en forma de tabla, en las que las columnas se separan por comas y las filas por saltos de línea.

Lo que se obtiene al exportar el espectro en la extensión .CSV es un archivo con los datos presentados en una sola columna, como se indica en la figura 4.30a. Cada dato va a tener la forma: (“Número de onda , Absorbancia “ ). El paso siguiente es separar número de onda y absorbancia, cada uno en una columna.



(a)



(b)

**Figura 4.30** (a) Datos en una sola columna en formato .CSV (b) Datos separados a tres columnas (C1: número de onda, C2: “coma” C3: absorbancia)

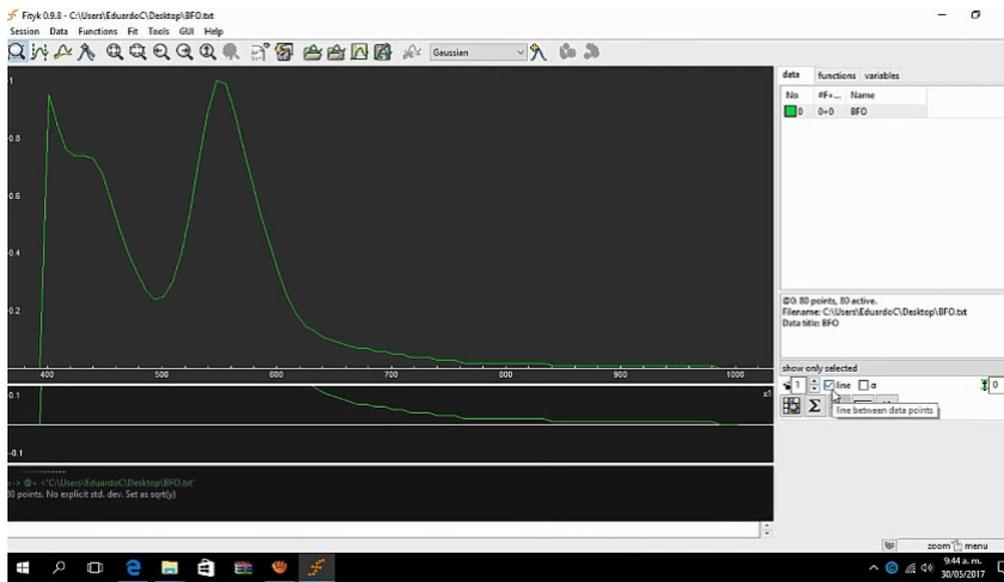
El proceso se puede realizar en Microsoft Excel y se realizan los siguientes pasos: Pestaña Datos -> Texto en Columna -> Delimitados -> Siguiente.

Esta herramienta permite delimitar por medio de unas líneas guías la columna del número de onda, la columna de la coma (que se eliminará posteriormente) y la columna de la absorbancia. A fin de que terminado el proceso te obtengan dos columnas con los datos de interés. (ver figura 4.30b), antes de guardar el nuevo archivo se recomienda primero hacer un ajuste al formato de los datos, puede ser un ajuste que permita presentar los datos con dos cifras decimales, y segundo reemplazar la separación entero decimal de coma a punto.

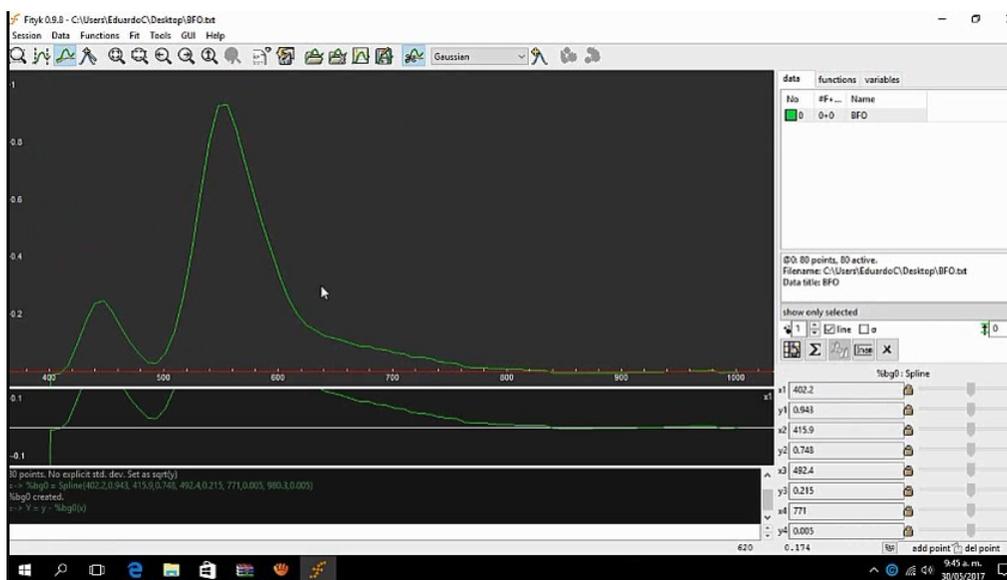
El formato de exportación se realiza en una extensión .txt que es un tipo de formato genérico que puede ser utilizado en cualquier software de procesamiento de datos. Para el procesamiento que se va a llevar a cabo se utilizó Fityk, que es un software especializado para tal propósito.

Inicialmente los datos con los que se va a realizar el procesamiento van a corresponder a una zona de interés que se haya elegido en el espectro, esto obviamente va a depender del tipo de estudio de que esté desarrollando.

Para este caso en particular se eligió la zona comprendida entre  $[400 - 1000] \text{ cm}^{-1}$  como se observa en la figura 4.31a.



(a)



(b)

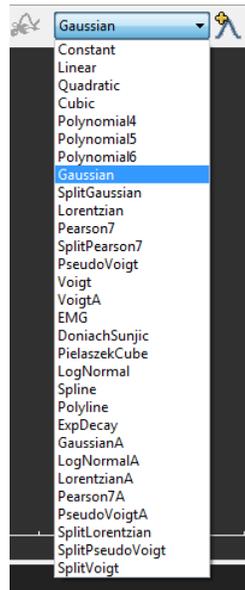
**Figura 4.31.** (a) Datos entre [400-100]  $\text{cm}^{-1}$   $\text{BiFeO}_3$  en Fityk (b) Datos con corrección de línea base

Antes de realizar el proceso de deconvolución es importante corregir la línea base, como se había dicho anteriormente, este proceso se hace eligiendo las menores absorbancias en el espectro, uniendo los puntos y obteniendo una función que se reste al espectro. Este proceso se puede realizar de manera muy sencilla en el software con la opción (“corrección de línea base”)  y se obtiene la figura (4.31b)

En la figura 4.31b se diferencian dos bandas anchas, por lo que se podría pensar que dichas bandas son el resultado de la superposición de otras bandas. El proceso de deconvolución va a consistir en usar diferentes tipos de funciones que van a superponerse a las bandas del

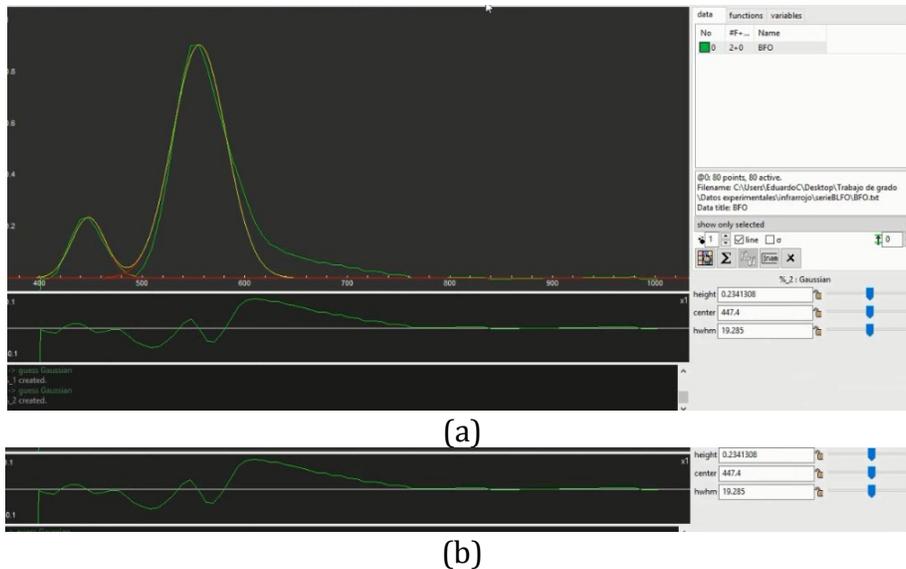
espectro y el objetivo será que a medida que se agreguen funciones la correlación entre las bandas originales y la suma de las nuevas funciones sea lo más precisa posible. Hay que tener en cuenta cada uno de los elementos que permiten realizar el proceso en el software.

Lo primero que hay que tener en cuenta es que hay diferentes tipos de funciones para superponer las bandas, ver figura 4.32.



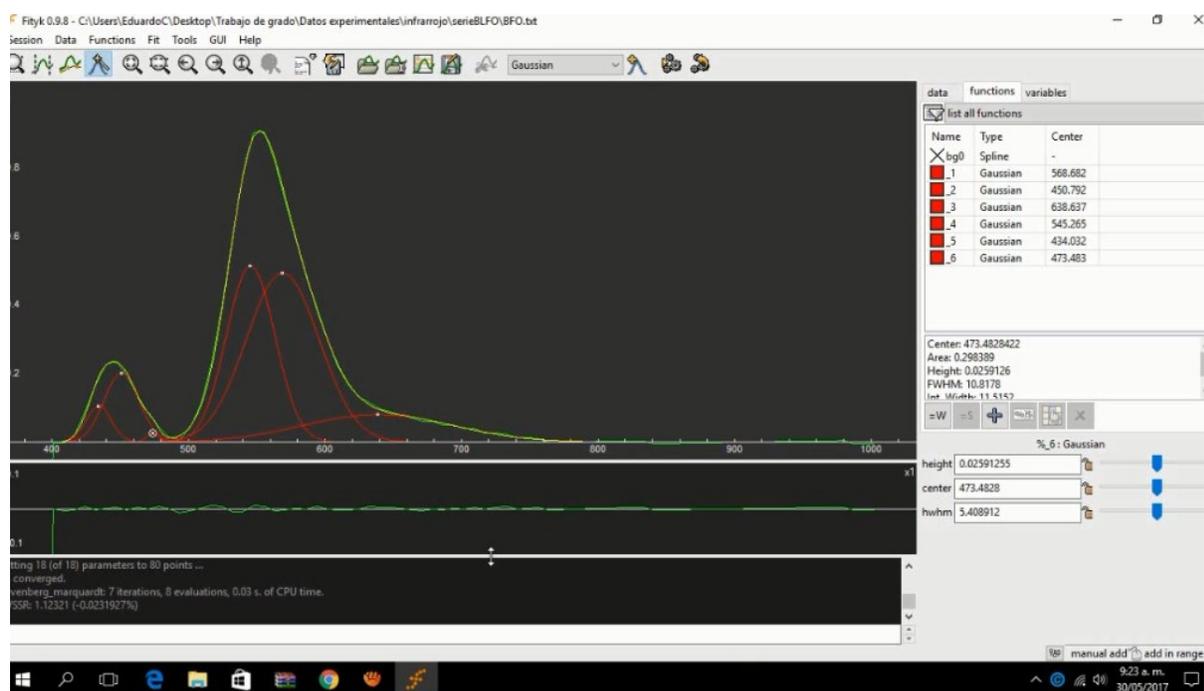
**Figura 4.32.** Diferentes tipos de funciones que se pueden usar para la superposición de las bandas

Después de identificar en la lista la función adecuada, se agrega con el botón “agregar”  y se ajusta con “autoajustar”  (ver figura 4.33). El seguimiento de este proceso se puede llevar a cabo utilizando un indicador de sustracción que tiene el software (ver figura 4.34b).



**Figura 4.33.** (a) Superposición de dos funciones Gaussianas (b) Indicador de sustracción entre bandas originales y funciones superpuestas

El indicador muestra la diferencia entre las bandas y las funciones que se agregan. Para el ejemplo se utilizó un par de funciones Gaussianas debido a la simetría que presentan el par de bandas originales (ver figura 4.35a). Aun así, el indicador de sustracción muestra que es posible agregar más funciones debido a que idealmente debe ser una línea horizontal si el proceso de superposición de funciones fue exitoso, como se puede observar en la figura 4.35b, el indicador de sustracción no es una línea horizontal. Se pueden agregar muchas funciones, el número de funciones está limitado por la aproximación del indicador de sustracción con una línea horizontal, cuando esto ocurre el proceso de deconvolución ha terminado. En la figura 4,36 se muestra un proceso de deconvolución completo, en total se agregaron 6 funciones gaussianas.



**Figura 4.36.** Proceso de deconvolución completo en Fityk

A cada función gaussiana le corresponde un valor de absorbancia con su respectivo número de onda, los cuales corresponderán a enlaces que inicialmente no se podían apreciar en las bandas originales. Para el ejemplo con  $\text{BiFeO}_3$  serán los mostrados en la figura 4.37.

| Name | Type     | Center  |
|------|----------|---------|
| bg0  | Spline   | -       |
| .1   | Gaussian | 568.682 |
| .2   | Gaussian | 450.792 |
| .3   | Gaussian | 638.637 |
| .4   | Gaussian | 545.265 |
| .5   | Gaussian | 434.032 |
| .6   | Gaussian | 473.483 |

**Figura 4.37.** Números de onda correspondientes a las bandas obtenidas por deconvolución

#### 4.6. Búsqueda de los espectros en base de datos

Comparar visualmente los espectros desconocidos con los de referencia para ayudar en la interpretación es parte de la espectroscopia infrarroja. Antes de los computadores, las colecciones de espectros de referencia en base de datos (bibliotecas) se trazaron en papel y se almacenaron en folios. Estas colecciones fueron hechas con cientos o miles de espectros que necesitaban ser vistos para encontrar un patrón.

En la actualidad las bibliotecas espectrales se pueden conseguir en forma digital. Algunos programas comparan matemáticamente los espectros (técnica de la comparación espectral computarizada). La búsqueda bibliográfica es una ayuda de interpretación y es una poderosa herramienta para el análisis de espectros de mezclas.

Tal vez el mayor proveedor de bibliotecas es la división de informática de la corporación Bio-Rad, a veces conocida como la división Sadtler de Bio-Rad (Filadelfia, PA). La Sadtler Research Co. fue una de los primeros en comenzar a compilar y catalogar espectro en papel. Con el advenimiento de los computadores personales, Sadtler digitalizó sus datos, y ahora tienen más de 220.000 espectros disponibles. Toda la base de datos está disponible para buscar por suscripción, o bibliotecas más pequeñas para propósitos específicos que pueden ser alquiladas o compradas.

Otro importante proveedor de bibliotecas espectrales infrarrojas es Aldrich Chemical (Milwaukee, WI). Tienen más de 70.000 espectros disponibles, incluyendo bibliotecas organizadas por aplicación y tipo de muestra. Una cosa interesante que Aldrich ha hecho con su base de datos es que está disponible en Internet en [www.ftirsearch.com](http://www.ftirsearch.com). Por una pequeña tarifa, cualquier persona puede buscar en la base de datos Aldrich, comparar la biblioteca con el espectro desconocido, y descargar y trazar los resultados. Además de Sadtler y Aldrich, otros vendedores de bibliotecas FTIR suelen vender colecciones más pequeñas y más especializadas de espectros, incluyendo S.T. Japón-Estados Unidos y Fiveash Data Management.

La mayoría de los paquetes de software comerciales FTIR vienen equipados con una biblioteca o se puede comprar por un cargo adicional. Cuando se realiza una búsqueda en una biblioteca espectral se compara el espectro desconocido con cada espectro en la biblioteca. Por lo tanto, si hay 1000 espectros en una biblioteca, habrá 1000 comparaciones. Como resultado de cada comparación se genera un número denominado el índice de calidad de impacto (HQI), que es una medida numérica de la similitud entre dos espectros.

Existen diferentes tipos de búsquedas en la biblioteca que son, en parte, una función del paquete de software que está utilizando. Una búsqueda de texto utiliza palabras clave para encontrar espectros en una biblioteca y es muy útil si conoce el nombre del espectro que está buscando. Algunas bibliotecas también clasifican espectros según sus propiedades, por ejemplo su punto de fusión. Por lo tanto, si se tiene una muestra con un punto de fusión de 140 ° C se podrá buscar el espectro de todos los materiales con ese punto de fusión y comparar el espectro desconocido.

Otro tipo de búsquedas en la biblioteca se denomina búsqueda de picos. En este caso las posiciones de los picos en el espectro desconocido son determinadas por un algoritmo y se comparan con las posiciones de pico en el espectro de la biblioteca determinado por el mismo algoritmo.

Este tipo de búsqueda fue muy popular en el pasado porque era rápido y utilizaba muy poca memoria del computador. Sin embargo, viendo solamente los picos en un espectro, miles de puntos de datos se ignoran, lo que reduce la precisión de los resultados de búsqueda. Con la llegada de computadores más rápidos y potentes ya no es necesario realizar búsqueda de máximos para ahorrar tiempo. Sin embargo, la búsqueda de picos puede ser útil si un espectro es de muy baja calidad.

El tipo de búsqueda de biblioteca que se usa en paquetes de software de FTIR se denomina búsqueda de espectro completo. En este tipo de búsqueda todos los puntos de datos en un espectro se utilizan. Antes de que se pueda realizar una búsqueda en la biblioteca el espectro desconocido debe estar en las mismas unidades del espectro en la biblioteca. Generalmente los espectros deben estar en términos de absorbancia.

Otra cosa a tener en cuenta al configurar una búsqueda de biblioteca son las partes del espectro a incluir en la búsqueda. Por defecto, una búsqueda de espectro completo utiliza todo el espectro. Sin embargo, algunos paquetes de software de búsqueda FTIR permiten incluir o excluir regiones de un espectro. Esta es una buena idea si hay regiones espectrales que contienen grandes picos de vapor de agua y CO<sub>2</sub>, gran cantidad de ruido, artefactos o problemas.

El espectro desconocido se debe procesar antes de que se realicen las comparaciones espectrales; el propósito del procesamiento espectral antes de la búsqueda es eliminar la información de un espectro que no se refieren a la composición química de una muestra. Como se explicó anteriormente, por ejemplo, la pendiente de línea base y curvatura en un espectro son frecuentemente causados por problemas con la preparación.

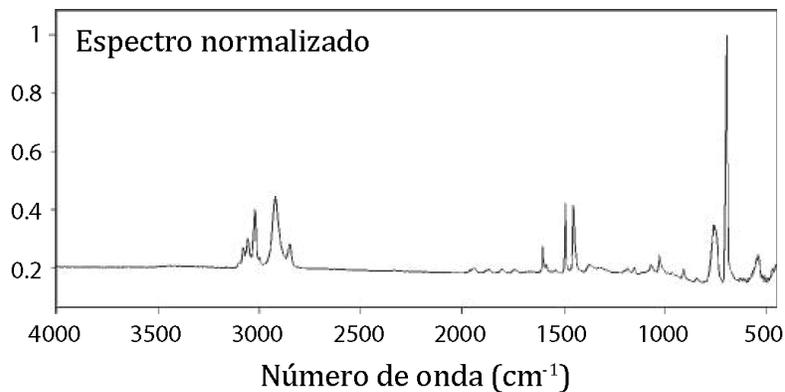
Otra etapa de procesamiento espectral realizada antes de la búsqueda en la biblioteca es la normalización. En este paso todas las absorbancias en un espectro están divididas por la mayor absorbancia, como se muestra en la ecuación 4.5.

$$A_n = \frac{A_i}{A_{\max}} \quad (4.5)$$

Donde  $A_n$  es el valor de absorbancia normalizado,  $A_i$  es el valor de absorbancia para cada número de onda  $i$ , y  $A_{\max}$  es el valor máximo de absorbancia en el espectro.

Aplicando la ecuación 4.5 a un espectro se obtiene un nuevo espectro con una escala de cero a uno en el eje  $y$ . Un ejemplo de un espectro normalizado se muestra en la figura 4.38, donde, el pico más grande en el espectro original tenía una absorbancia de 0,308. Cuando todas las otras absorbancias en el espectro se dividen por este valor, el pico más grande toma un valor de 1,0 ( $0,308 / 0,308 = 1,0$ ) y todas las demás absorbancias serán inferiores a 1.

La normalización se realiza por dos razones. En primer lugar porque es mejor comparar los espectros con una escala de intensidad común, ya que los espectros de la biblioteca y los espectros desconocidos se normalizan antes de realizar comparaciones espectrales. En segundo lugar, la normalización espectral elimina el efecto de diferentes longitudes de trayectoria para las muestras. De acuerdo a la ecuación 4.1 se tiene que la absorbancia es proporcional a la longitud de trayectoria, que es una propiedad física de una muestra que no dice nada acerca de la composición química. Su variabilidad a través de las muestras puede hacer que las intensidades máximas varíen y alterar los resultados.



**Figura 4.38.** Espectro de infrarrojos normalizado, etapa de procesamiento espectral utilizado frecuentemente antes de la búsqueda en la biblioteca

En general, para dos absorbancias cualesquiera del espectro dado, las escalas deben ser las mismas. Cuando se hace la normalización, las longitudes de trayectoria en el numerador y el denominador son las mismas y se eliminan. Esta es la razón por la cual los espectros normalizados son independientes de la trayectoria y, por lo tanto, el proceso es apropiado para la búsqueda de la biblioteca espectral.

**Para ampliar información sobre: Procesamiento espectral, consultar:**

- *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. (2011). Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group.
- Griffiths, P., & de HASETH, J. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Larkin, P. (2011). Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral interpretation. En P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral interpretation* (págs. 7-15). San Diego, CA: Elsevier Inc.

# **Conclusiones**

El objetivo principal del trabajo fue alcanzado: Se estructuró un documento con los fundamentos, tanto físicos como instrumentales y técnicos, de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Durante el desarrollo de cada capítulo se llegó a las conclusiones que se describen a continuación

- Un sistema complejo, tal como el de las vibraciones moleculares que contiene una serie de subsistemas (átomos enlazados, interacciones internas, características propias de cada enlace, entre otros) puede ser fácilmente tratado con modelos simples. Para el caso, el modelo masa-resorte mapea de forma adecuada las vibraciones moleculares y permite obtener soluciones próximas a las reales.
- El análisis cuántico del modelo masa-resorte permite identificar transiciones entre estados vibracionales discretos. Lo anterior hace posible la implementación de una instrumentación que mida (registre) experimentalmente tales transiciones.
- El espectrómetro IR requiere del registro de todas las longitudes de onda IR envueltas en el experimento. No obstante, esto sólo es posible de forma eficiente implementando el interferómetro de Michelson.
- En el mercado existen una serie de materiales diferentes que pueden hacer parte del diseño de un espectrómetro, no obstante no todos son adecuados. La elección correcta debe basarse en los requerimientos específicos de la radiación a utilizar y del tipo de muestra a medir.
- La transformada de Fourier es una función matemática que ha tenido un fuerte impacto en la ingeniería. Para el caso específico de la espectroscopía FTIR, el algoritmo conocido como transformada rápida de Fourier disminuye considerablemente el tiempo de muestreo y mejora la resolución del espectro.
- La evolución del software de procesamiento de datos ha permitido mejorar cada vez la calidad de los espectros incidiendo en cada uno de los aspectos, tales como la línea base, el ruido y la superposición de bandas. No obstante, hay problemas en el espectro que se pueden identificar solamente con la experiencia.
- Dependiendo del instrumento utilizado y del estado de agregación de la muestra a medir, la muestra debe ser tratada de forma particular.

## Referencias

- [1] Espectroscopia Infrarroja (s.f.). En *Wikipedia*. Recuperado el 18 de octubre de 2016 de [https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_infrarroja](https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja)
- [2] La transformada Rápida de Fourier. [www.ehu.eus](http://www.ehu.eus). Recuperado el 1 de abril de 2017 <http://www.ehu.eus/Procesadodesenales/tema7/ty3.html>
- [3] Skoog, D. A., Holler, E. J., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Mexico DF: Learning, Inc.
- [4] Barrow, G. M. (1962). Introduction to Molecular Spectroscopy. En G. M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*. Tokio: Mc Graw-Hill.
- [5] W. E. Brighth , D. J.C, & P. Cross, *Molecular Vibrations. The theory of infrared and Raman Vibrational Spectra*.
- [6] Tipos de vibraciones moleculares. [www.quimicaorganica.org](http://www.quimicaorganica.org). Recuperado el 16 de octubre de 2016. <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/771-tipos-de-vibracion.html>
- [7] Ureña, F. P. (1 de Diciembre de 2001). Estudio Vibracional de la molécula de piridina y de sus derivados monoácidos y sus sales. Jaén, España.
- [8] Skoog, D. A., Holler, E. J., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Mexico DF: Learning, Inc.
- [9] Transformada de Fourier. [www.ni.com](http://www.ni.com). National Instruments. Recuperado el 7 de abril de 2017. <http://www.ni.com/support/esa/cvi/analysis/analy3.htm>
- [10] Estructura de Macromoléculas [archivo PDF] Departamento de Química-Física, Universidad de Granada. OLM. <http://quimicafisica.ugr.es/>
- [11] Brian C. Smith(2011) *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group.

## Bibliografía

- Alpert, N. (1983). *IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. New York: Plenum/Roseta.
- Barrow, G. M. (1962). Introduction to Molecular Spectroscopy. En G. M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*. Tokio: Mc Graw-Hill.
- Brian C. Smith (2011) *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group.
- Chang, R. (1971). *Basics principles of Spectroscopy*. New York: Mc Graw Hill.
- Fernandez, G. (s.f.). [www.quiicaorganica.org](http://www.quiicaorganica.org). Obtenido de [www.quiicaorganica.org](http://www.quiicaorganica.org):
- Griffiths, P., & de HASETH, J. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Larkin, P. (2011). Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral interpretation. En P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral interpretation*. San Diego, CA: Elsevier Inc.
- Lauro, C. d. (2013). Rotational Structure in Molecular Infrared Spectra. En C. d. Lauro, *Rotational Structure in Molecular Infrared Spectra*. Elsevier.
- Nakanishi, K. (1962). *Infrared absorption spectroscopy*. Tokio: Nankodo Company Limited.
- Schrader, B. (1990). *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Academic Press.
- Skoog, D. A., Holler, E. J., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Mexico DF: Learning, Inc.
- Ureña, F. P. (1 de Diciembre de 2001). Estudio Vibracional de la molécula de piridina y de sus derivados monoácidos y sus sales. Jaén, España.
- W. E. Brigh, D. J.C, & P. Cross, *Molecular Vibrations. The theory of infrared and Raman Vibrational Spectra*.