

Anexo IV

IV-Aspectos fundamentales de la espectroscopía infrarroja

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las entidades moleculares. La naturaleza de la interacción (excitación electrónica, vibraciones o rotaciones moleculares) depende de la región del espectro en la que se trabaje y por lo tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud de onda, λ). La energía de la radiación electromagnética infrarroja es del orden de las diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales de la mayoría de las moléculas. Por lo tanto, el espectro infrarrojo se origina como consecuencia de la absorción de la radiación electromagnética de frecuencias tales que se corresponden a la vibración de los enlaces químicos presentes en una molécula. Al absorber la radiación infrarroja, las moléculas cambian su estado de energía vibracional y rotacional. En fase gaseosa se observan transiciones vibro-rotacionales, mientras que en muestras sólidas y líquidas solo se consideran los cambios de estados de energía vibracional.

El espectro de absorción infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación incidente absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones de energía característica se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Vibraciones moleculares

A temperatura normal, los átomos unidos por un enlace de constante de fuerza k en una molécula están en continuo movimiento vibratorio sobre sus posiciones de equilibrio, lo que determina niveles de energía vibracional en la molécula. En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. En moléculas complejas esta posibilidad es más difícil tanto por el elevado número de vibraciones como por las interacciones entre los distintos centros vibracionales que se producen.

Hay dos clases de vibraciones básicas o fundamentales, de estiramiento (*stretching*) y de deformación ó flexión (*bending*). Las vibraciones de tensión producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace. Las vibraciones de deformación o flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y se clasifican en cuatro tipos, de tijera (*scissoring*), de oscilación en el plano (*in plane*), de sacudida fuera del plano (*out of plane*) y de torsión fuera del plano.

Modelos vibracionales

Las características de una vibración atómica de tensión en una molécula biatómica son, en principio, similares a un modelo mecánico consistente en dos masas unidas por un resorte u oscilador armónico. Para iniciar el desarrollo se considera la vibración de una masa unida a un resorte que cuelga de un objeto inmóvil; la energía potencial para un desplazamiento de la masa sobre su posición de equilibrio es (ecuación IV-1):

$$E_{potencial} = \frac{1}{2}kd^2 \quad (IV-1)$$

donde k es la constante de fuerza y d , la distancia recorrida por la masa. La curva de energía potencial para una oscilación armónica simple, obtenida a partir de la ecuación anterior, es una parábola. En la posición de equilibrio, $d=0$, la energía potencial es nula y alcanza el valor máximo cuando el resorte está extendido o comprimido a máxima amplitud.

La frecuencia de esta vibración, en ciclos por segundo, se calcula como sigue (ecuación IV-2):

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

donde m es la masa del objeto. La ecuación IV-2 se puede aplicar a un modelo de oscilador armónico formado por dos bolas de masas m_1, m_2 ; lo mismo que a dos átomos unidos por un enlace y en movimiento vibratorio, como sigue (ecuación IV-3):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}} \quad (IV-3)$$

donde (m_1m_2/m_1+m_2) es la masa reducida (μ) y k es la constante de fuerza del resorte o del enlace químico. Sin embargo, el movimiento vibratorio de dos átomos unidos por un enlace químico difiere del sistema de dos masas unidas por un resorte, debido a que la energía vibracional de los átomos en una molécula está cuantizada, y solamente son permitidos ciertos niveles energéticos, según la siguiente expresión (ecuación IV-4):

$$E = \left(\frac{1}{2} + \nu\right) h \nu = \left(\frac{1}{2} + \nu\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{IV-4})$$

donde ν es el número cuántico vibracional y toma valores de 0, 1, 2, 3, etc., h es la constante de Planck, ($h = 6,6252 \cdot 10^{-27}$ erg seg) y ν es la frecuencia de vibración de enlace. La energía de una transición entre dos niveles energéticos vibracionales consecutivos corresponde a un ΔE_{vib} y queda definido como (ecuación IV-5):

$$\Delta E_{\text{vib}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{IV-5})$$

La absorción de radiación con energía igual a ΔE_{vib} da lugar a una transición vibracional que queda reflejada en el espectro. Las radiaciones electromagnéticas con esta energía se encuentran en la región infrarroja del espectro electromagnético.

El espectro IR

La cuantización de la energía vibracional en un sistema molecular no es la única diferencia existente entre dos átomos unidos por un enlace (vibraciones moleculares) y un oscilador armónico definido por dos masas unidas por un resorte (mecánica clásica). Cuando dos átomos se acercan entre sí, en el movimiento vibratorio, se produce una repulsión entre los dos núcleos con una fuerza que actúa en la misma dirección que la fuerza restauradora del enlace. Este efecto produce un rápido aumento de la energía potencial cuando los núcleos se acercan; mientras que cuando los átomos se alejan al máximo, se produce una disminución de la fuerza restauradora y por tanto de la energía potencial. A energías potenciales bajas, la curva de energía potencial correspondiente a un oscilador armónico (dos masas unidas por un resorte) y la de un oscilador no armónico (vibraciones moleculares) son similares.

La transición desde el nivel $\nu=0$ al primer estado excitado $\nu=1$ absorbe intensamente la radiación electromagnética incidente dando lugar a bandas espectrales fundamentales. La absorción de luz entre niveles separados por dos o más unidades, $\Delta\nu=\pm 2$ ó ± 3 , origina bandas débiles, conocidas como sobretonos, a frecuencias dos o tres veces mayores que la frecuencia de la vibración fundamental. También pueden aparecer "bandas de combinación", como suma o diferencia de dos o más vibraciones fundamentales. Por lo tanto, la energía de una vibración, y por consiguiente, la posición de su banda de absorción en el espectro, puede ser influida por otras vibraciones de la molécula. En este caso, el acoplamiento tiene lugar cuando hay un átomo común a dos vibraciones; la intensidad de la absorción es mayor cuando los grupos acoplados tienen energías individuales similares. Por último, la "resonancia de Fermi" aparece cuando un sobretono o una banda de combinación posee una energía cercana a una vibración fundamental.

Una molécula con varios átomos presenta un número elevado de vibraciones fundamentales que depende de los grados de libertad de ésta. El número de grados de libertad de una molécula es igual a la suma de las coordenadas que son necesarias para localizar a todos los átomos en el espacio. Un átomo tiene tres grados de libertad, porque se necesitan tres coordenadas para localizarlo (x, y, z); todos los grados de libertad son traslacionales.

Una molécula poliatómica (n átomos) presentará $3n-6$ modos de vibración diferentes (si es lineal: $3n-5$), cada uno de los cuales podrá ser representado por una curva de energía potencial diferente. El número de vibraciones fundamentales de estiramiento es $(n-1)$ y el número de vibraciones fundamentales de deformación es $(2n-5)$, si la molécula es no lineal, y $(2n-4)$ si la molécula es lineal. No todas las vibraciones fundamentales de una molécula darán lugar a bandas de absorción de radiación electromagnética en el espectro IR. Para que esto ocurra se debe generar un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración, ya que sólo en estas circunstancias el campo eléctrico de la radiación puede interactuar con la molécula y la banda de absorción debe ser suficientemente intensa para ser registrada.

El rango de radiación del espectro infrarrojo se extiende desde 10 a 14300 cm^{-1} y se divide en tres regiones: IR lejano ($200-10\text{ cm}^{-1}$), donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales además de vibracionales, el IR medio o simplemente IR ($4000-200\text{ cm}^{-1}$), donde se producen las vibraciones fundamentales y el IR cercano (NIR, $14300-4000\text{ cm}^{-1}$) donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.