

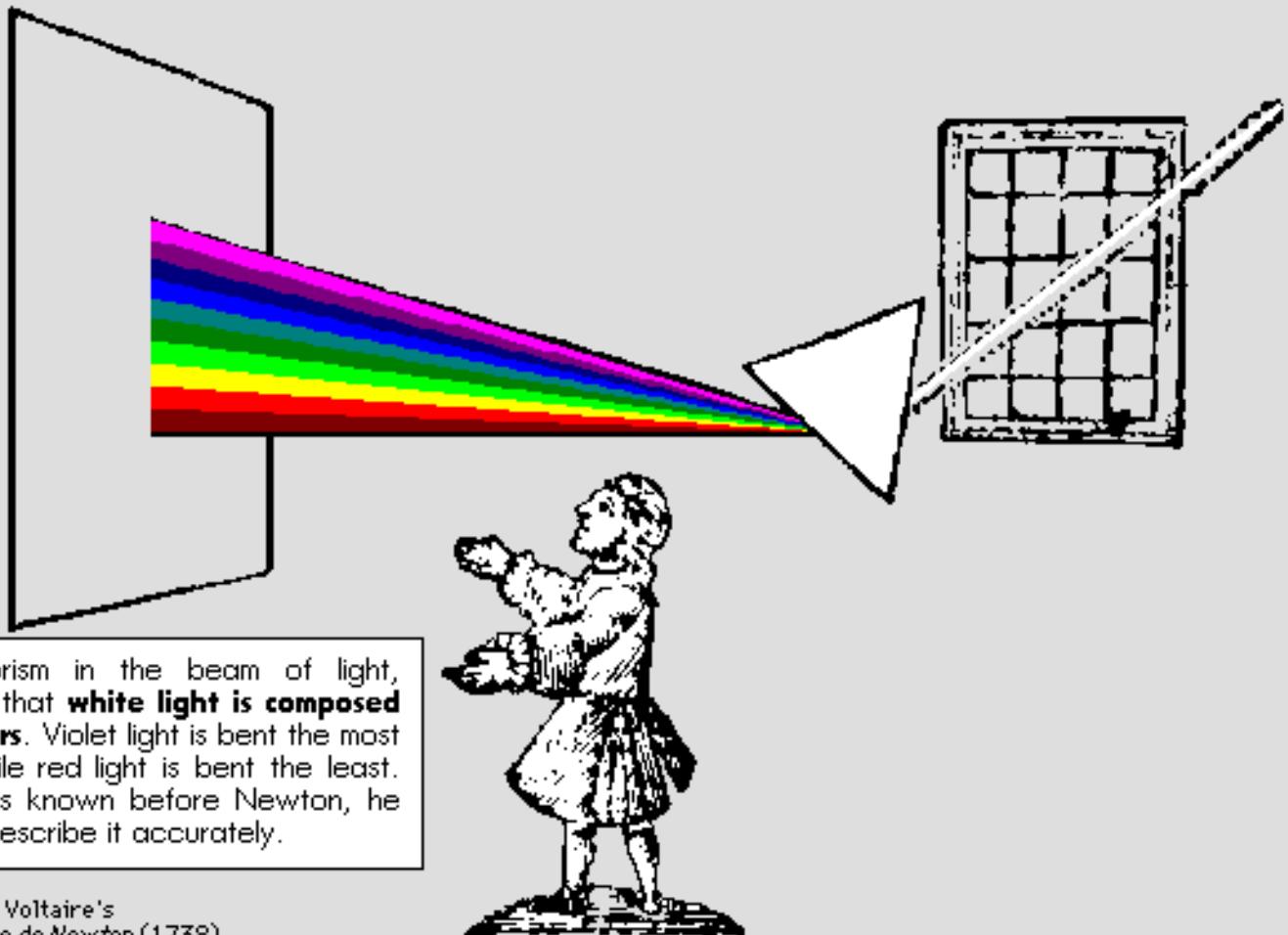
Espectrometría en la región Infrarroja

- Fernando de J. Amézquita L.
- Diana Mendoza O.



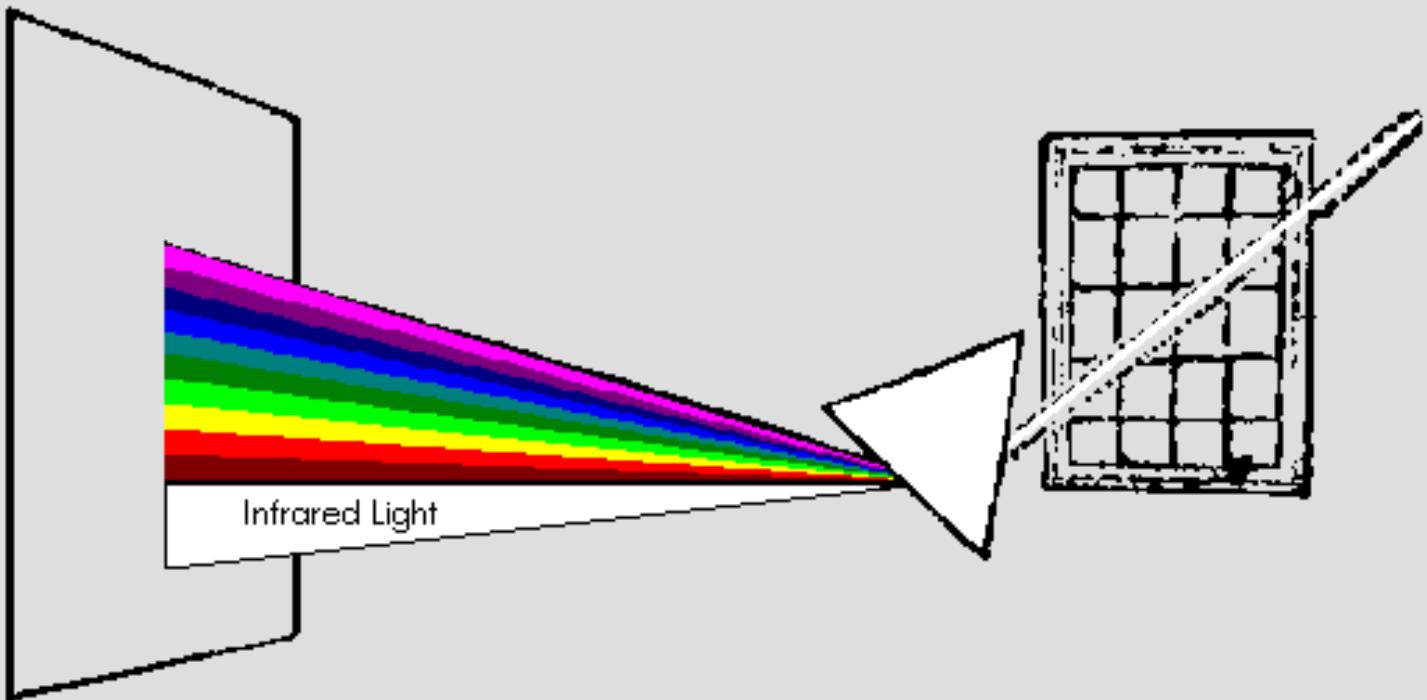
Universidad de Guanajuato

Descomposición de la luz



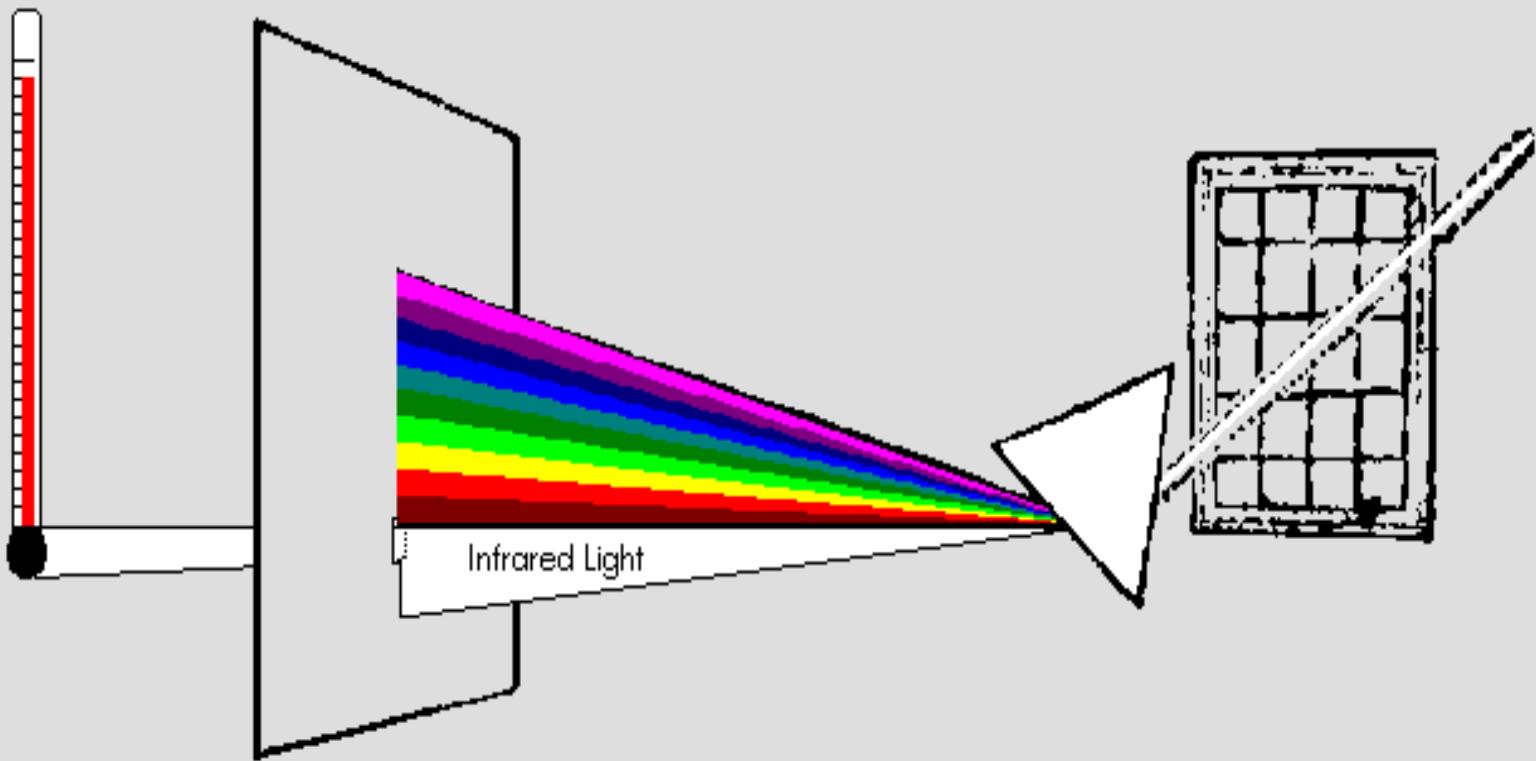
By placing a prism in the beam of light, Newton showed that **white light is composed of different colors**. Violet light is bent the most by the prism, while red light is bent the least. Although this was known before Newton, he was the first to describe it accurately.

Radiación Infrarroja



Much later, Frederic William Herschel imagined the existence of other components of white light, outside the visible region. The region after the red part of the visible spectrum is called the **infrared (IR) region**.

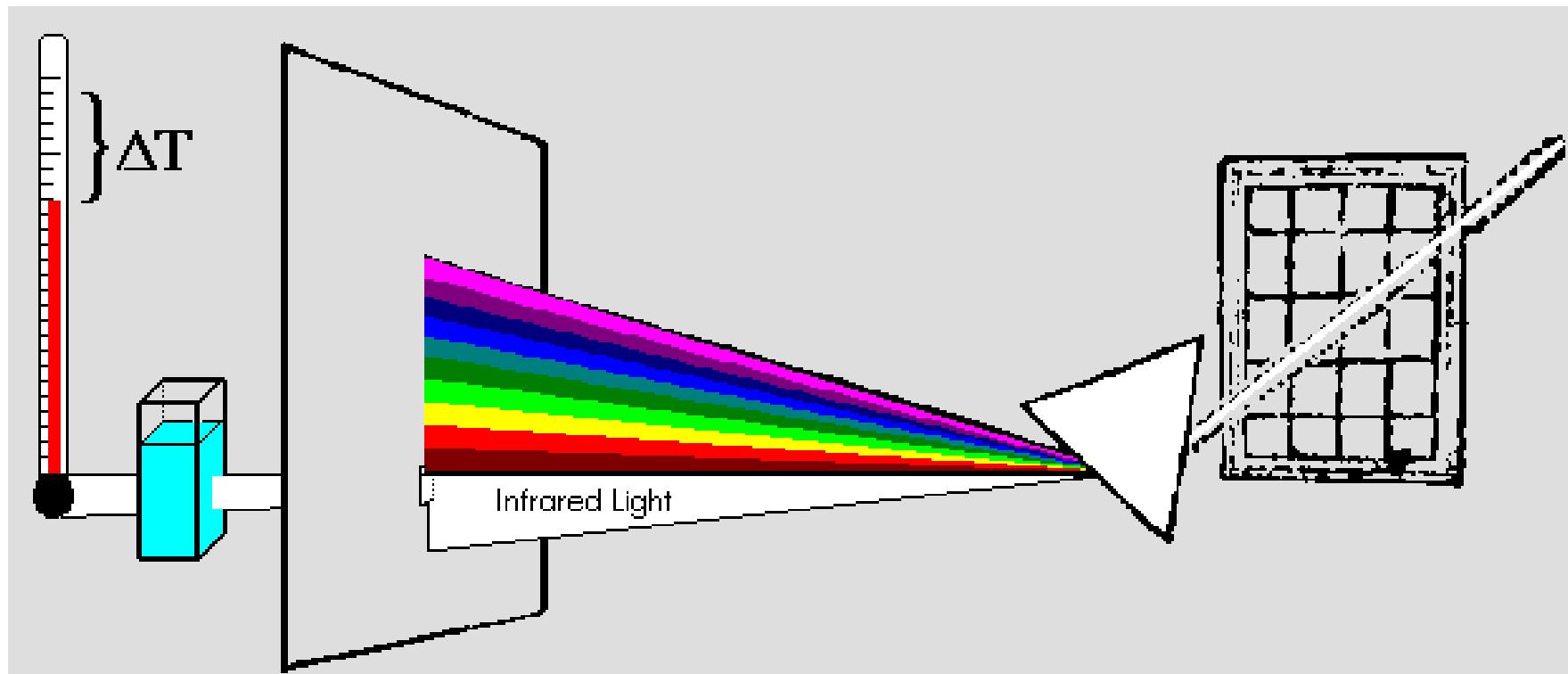
Comprobación



Since this region is invisible to the human eye, Herschel needed a way to detect it. A blackened thermometer bulb was the answer. When placed in the beam of infrared light, the thermometer warms above room temperature.

**Remove
Thermometer**

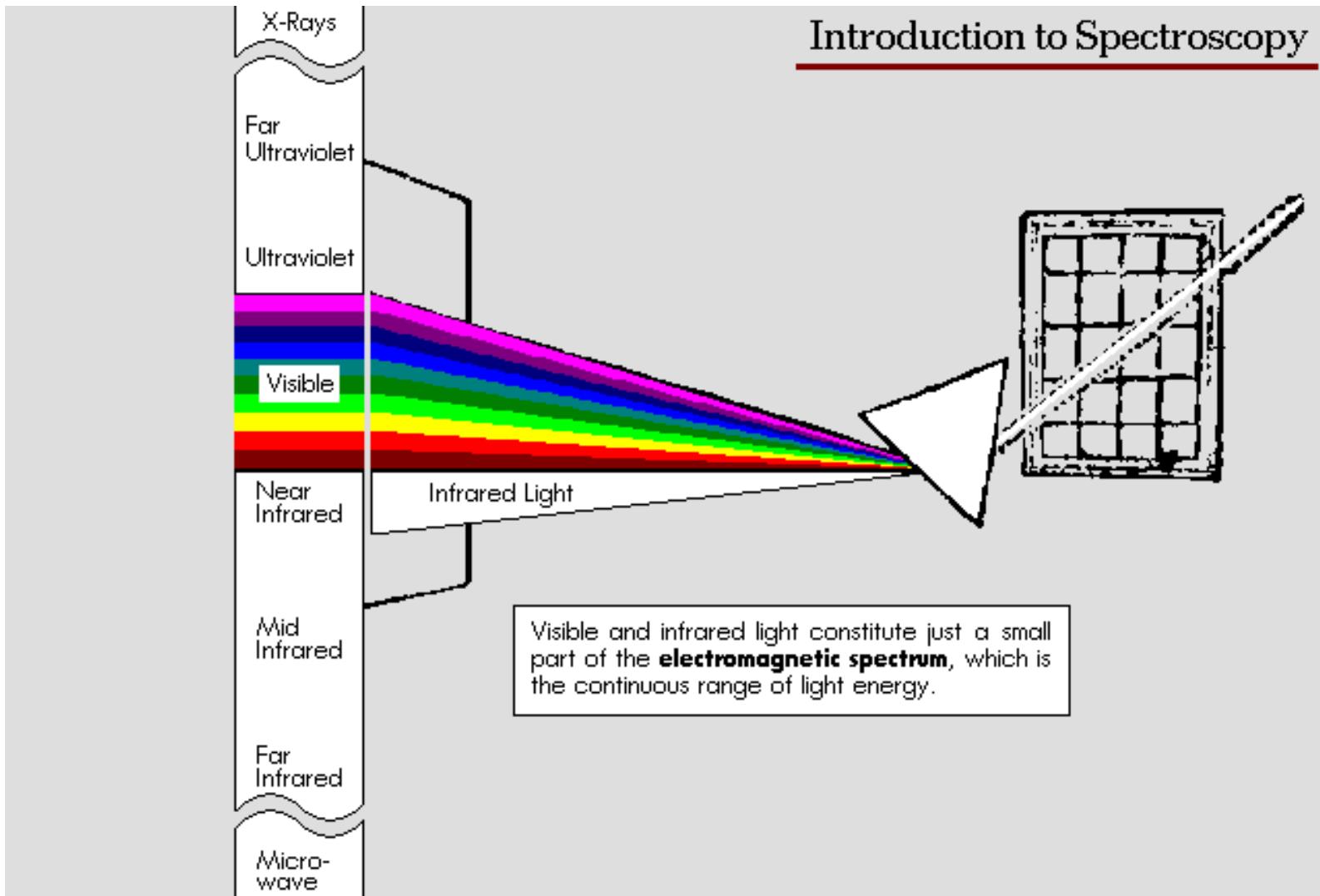
El proceso de absorción



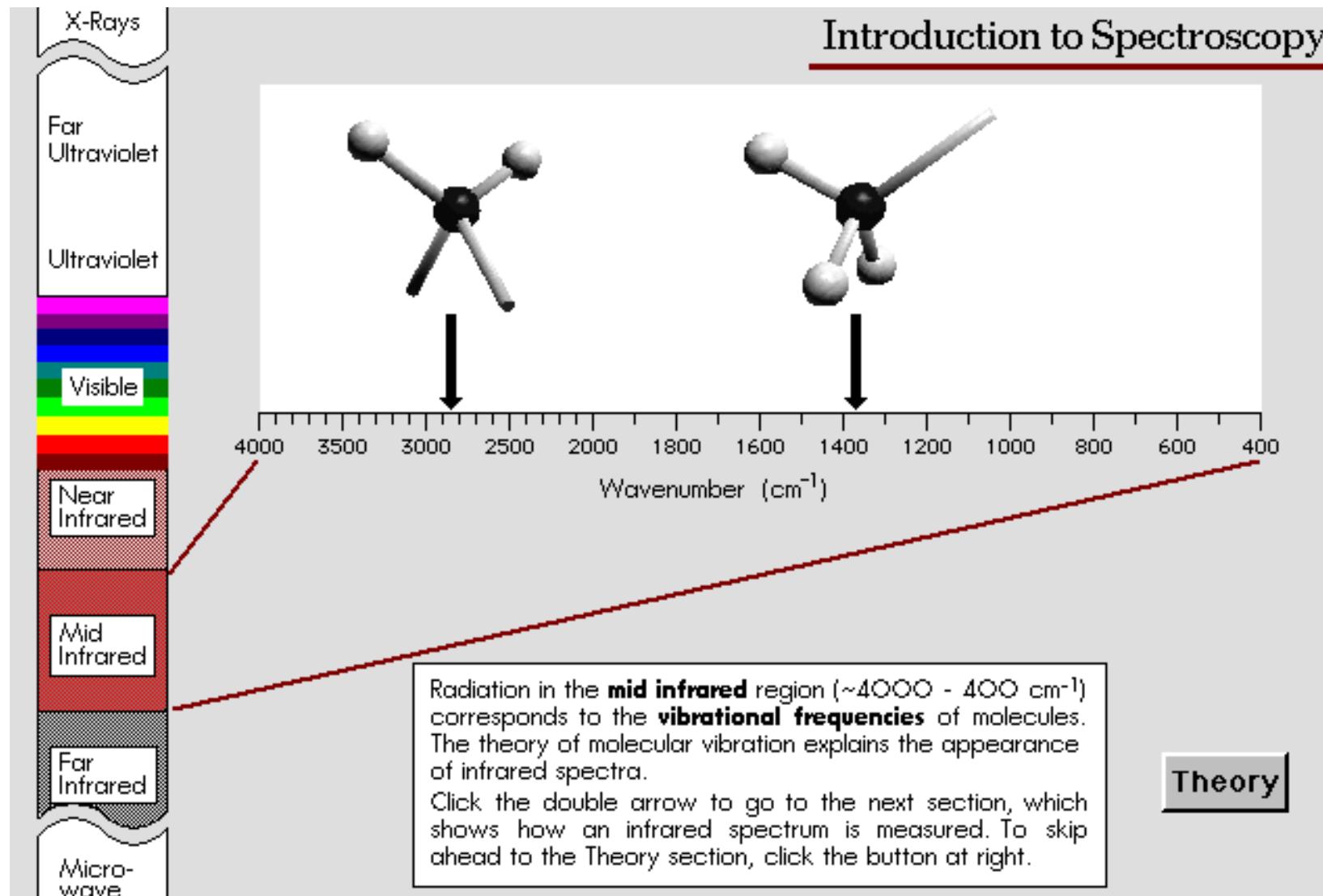
Finally, in March of 1800, Herschel put a sample of well water in the path of the beam. The difference between the unobstructed (reference) and sample temperatures is a measure of the **absorption of infrared light**.

Remove
Sample

Región del espectro



Utilidad del medio infrarrojo



Divisiones de la región IR

TABLA 4.1

| SUBDIVISIONES COMUNES DEL ESPECTRO INFRARROJO | | | |
|--|--|---|--|
| Región | Tipo de transición de nivel energético | Rango de longitud de onda μm . | Rango de $\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$. |
| CERCANO INFRARROJO (IR) | Sobretonos | 0,75-2,5 | 13 300-4 000 |
| IR FUNDAMENTAL | Vibraciones y rotaciones | 2,5-25,0 | 4 000-400 |
| LEJANO IR | Vibraciones estructurales, rotaciones | 25-1 000 | 400-10 |

$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (4.1)$$

Como un contraste muy marcado con las regiones ultravioleta y visible casi todas las sustancias muestran absorción en la región infrarroja, las únicas excepciones son las moléculas monoatómicas y homopolares tales como He, Ne, O₂, N₂, e H₂. Además ningún par de compuestos con diferentes estructuras tienen el mismo espectro infrarrojo, excepto para isómeros ópticos y ciertos polímeros de alto peso molecular, las cuales no pueden ser diferenciables con instrumentos de fácil adquisición.

Por otra parte, los límites de detección y sensibilidad de la espectrofotometría infrarroja son apreciablemente más bajos que los de la espectrofotometría ultravioleta y visible. En general, los componentes que están presentes en una mezcla abajo del 1% no son detectables.

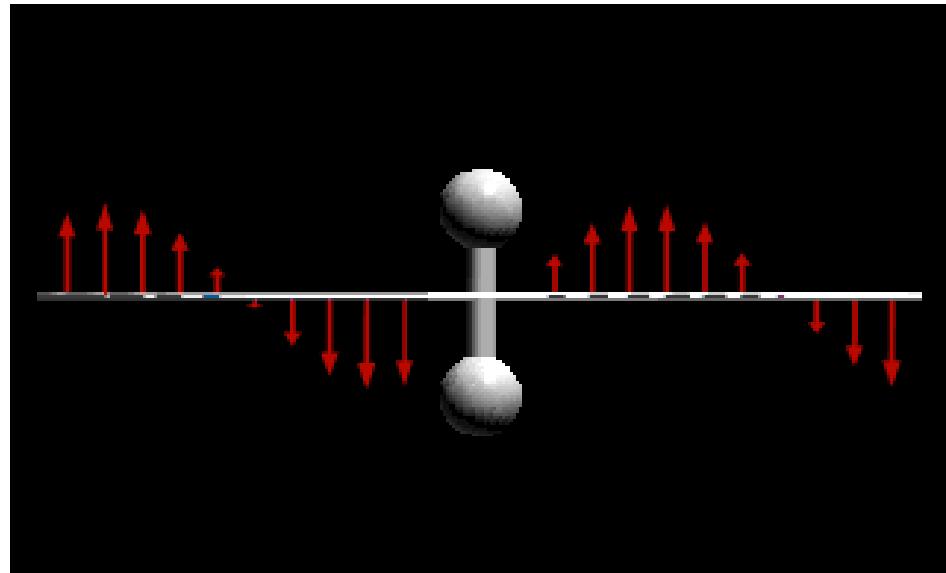
Actividad en la región IR del EREM

- La radiación en la región infrarrojo tiene la magnitud apropiada de energía para causar transiciones vibracionales en las moléculas y el primer requerimiento para la absorción está satisfecho si una frecuencia dada de radiación infrarroja **corresponde exactamente a una frecuencia de vibración fundamental** de una molécula dada.
- Para satisfacer el segundo requerimiento para la absorción, la molécula debe sufrir un **cambio en el momento dipolar** cuando ocurre la vibración fundamental. Si no ocurre cambio en el momento dipolar cuando la molécula vibra no habrá interacción entre la radiación electromagnética y la molécula y no habrá absorción. A tal vibración se la llama inactiva en el infrarrojo.

Momento Dipolar

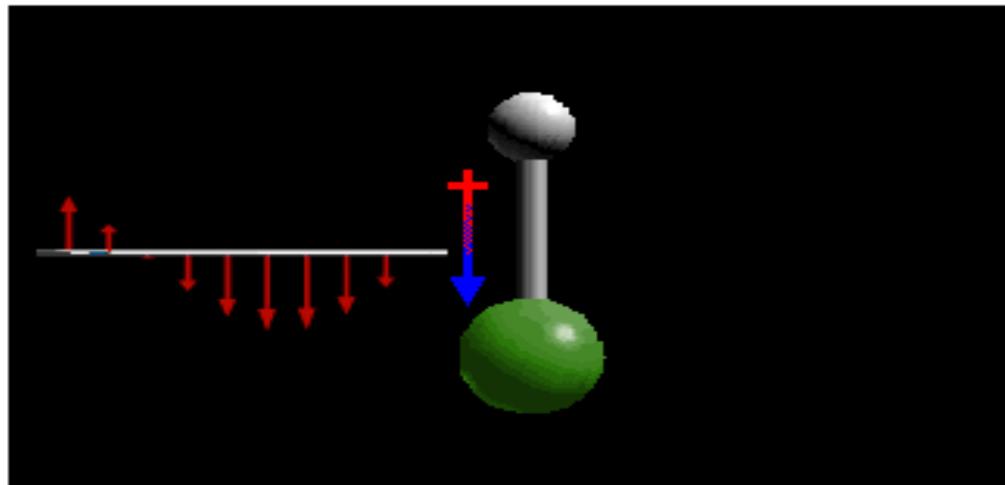
- El momento dipolar es una propiedad vectorial, es decir, tiene magnitud y dirección, y resulta de la desigual compartición de electrones entre átomos. Aunque es una magnitud vectorial, el momento dipolar es una propiedad estacionaria y no dinámica de la molécula.
- Las propiedades estacionarias deben permanecer invariables en cada operación de simetría de la molécula, y para que el vector momento dipolar permanezca invariable, éste debe encontrarse sobre cada uno de los elementos de simetría.

Limitación fundamental para la actividad en la región infrarroja



One final limitation is required to complete the model. In order to absorb light, the molecular **dipole** must change when a transition occurs. For example, H_2 always has a net zero dipole, and does not absorb infrared light.

Cambio en momento dipolar



However, HCl does have a dipole change as it stretches. When this dipole aligns with the electric field of a beam of light, the light is absorbed (so long as the frequency is correct). The intensity of the absorption is related to the magnitude of the dipole change.

$$\mu = qr \quad (4.2)$$

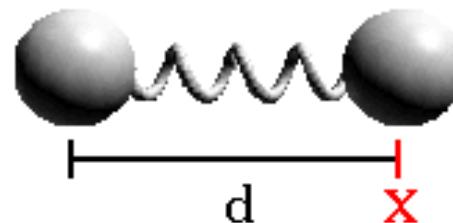
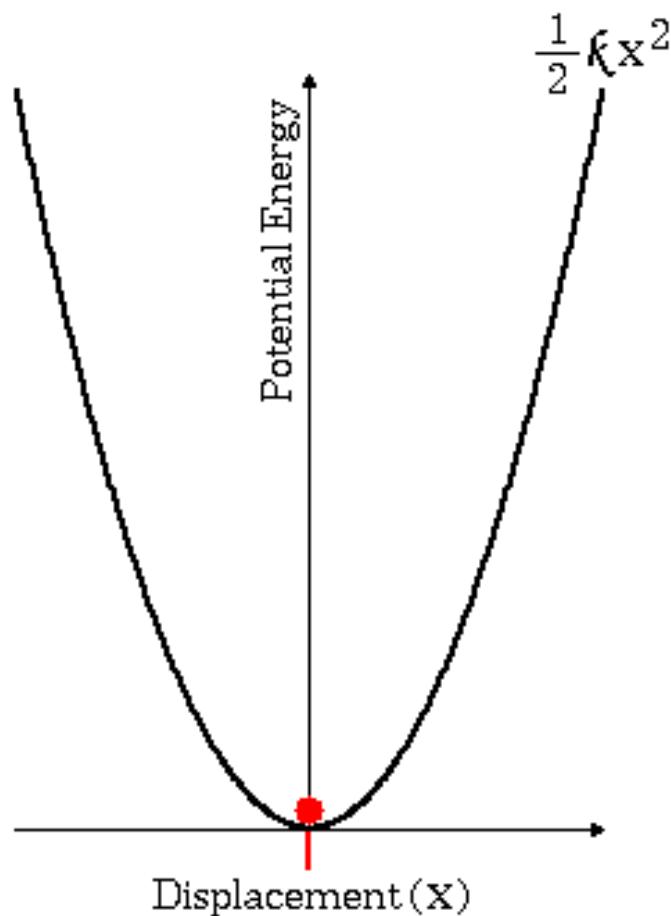
Modelo del Oscilador



Model of a Simple Molecule

A diatomic molecule can be modelled by a spring with force constant k attached to two balls of mass m . This is called the **classical harmonic oscillator** model.

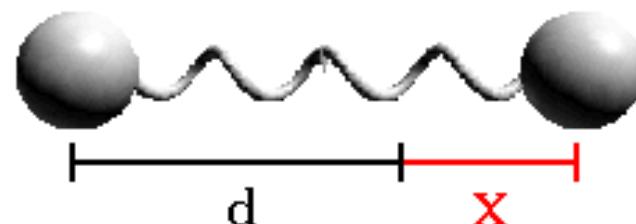
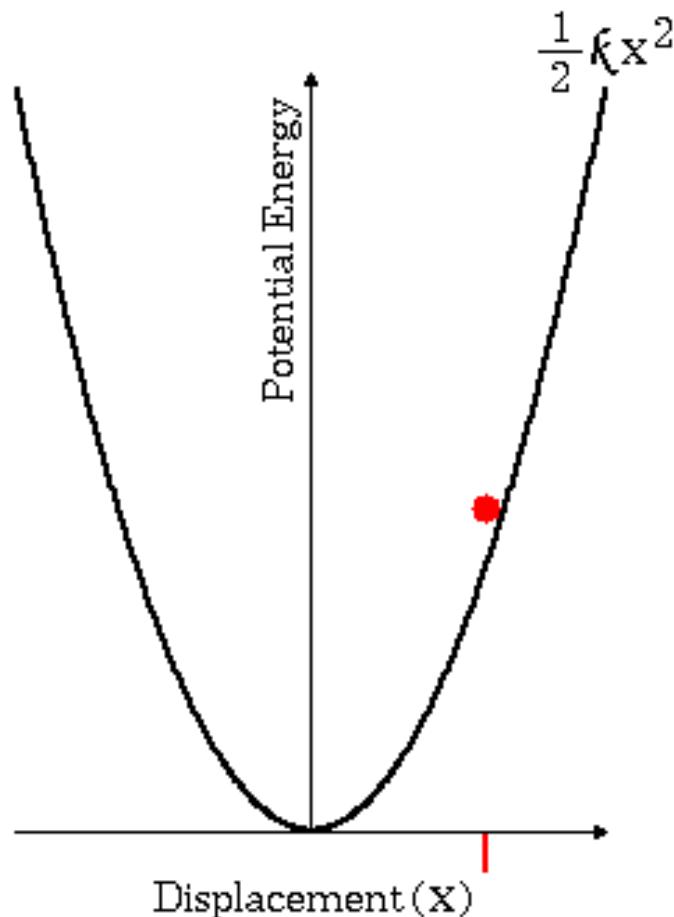
Potencial Armónico



At the equilibrium length d , the spring has zero (relative) potential energy. As the spring is stretched or compressed, the potential energy increases along a parabola. This curve is called the **harmonic potential**.

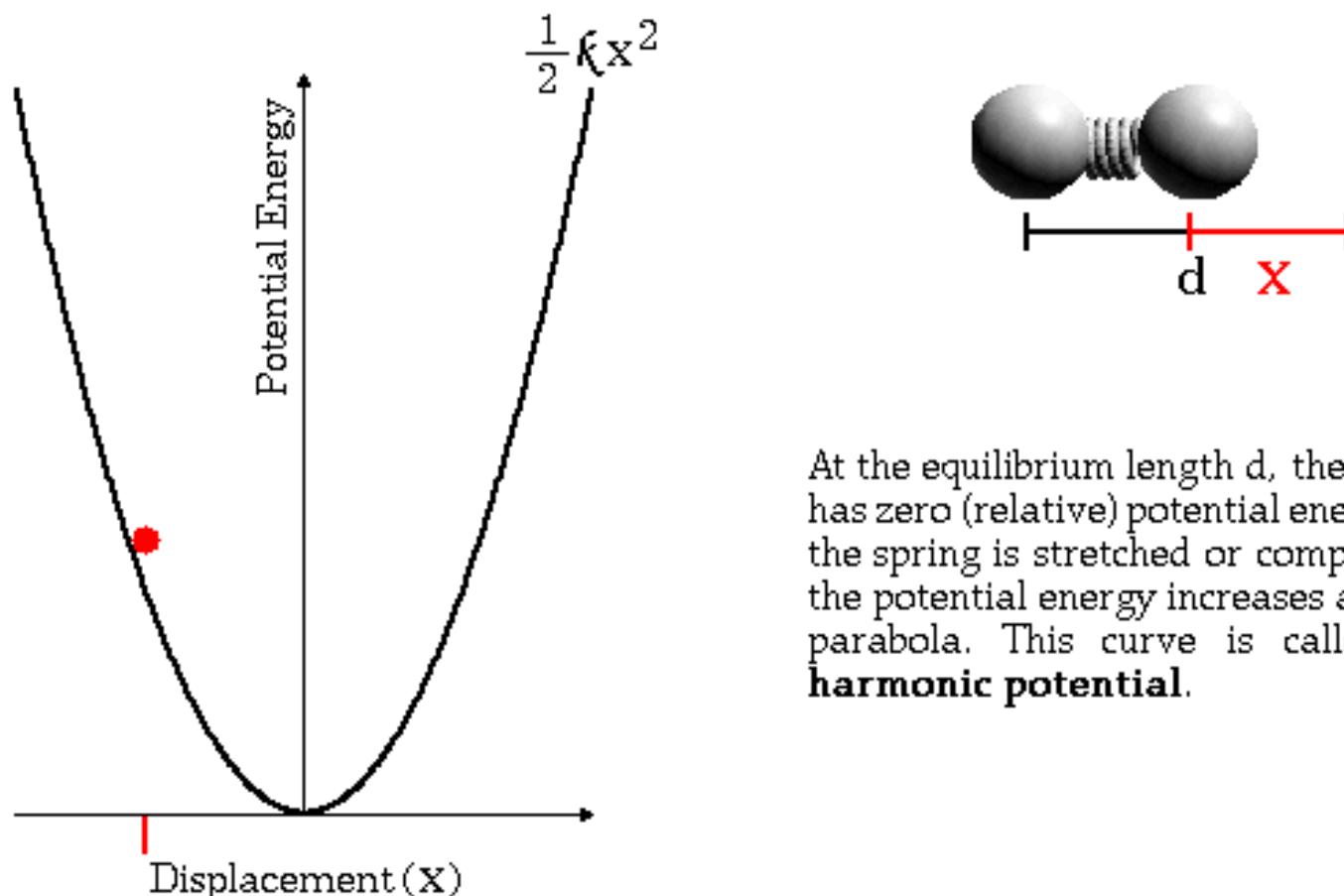
(Click the right arrow to continue..)

Energía potencial máxima



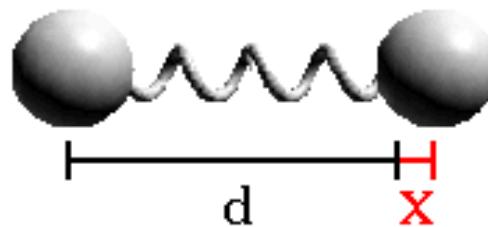
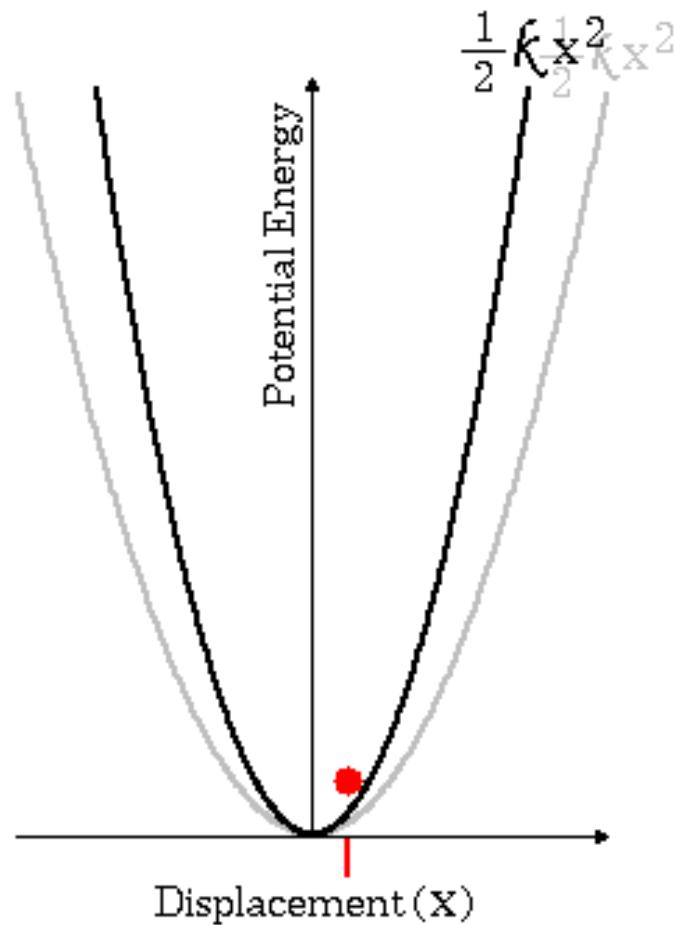
At the equilibrium length d , the spring has zero (relative) potential energy. As the spring is stretched or compressed, the potential energy increases along a parabola. This curve is called the **harmonic potential**.

Mínima energía potencial



At the equilibrium length d , the spring has zero (relative) potential energy. As the spring is stretched or compressed, the potential energy increases along a parabola. This curve is called the **harmonic potential**.

Frecuencia de vibración

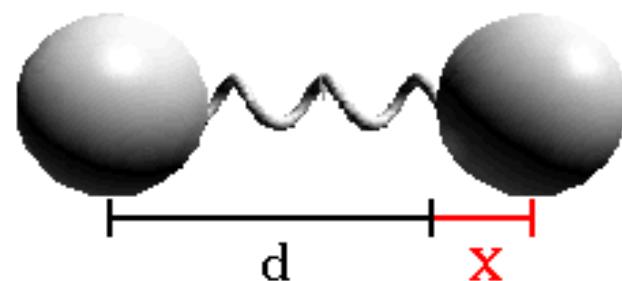
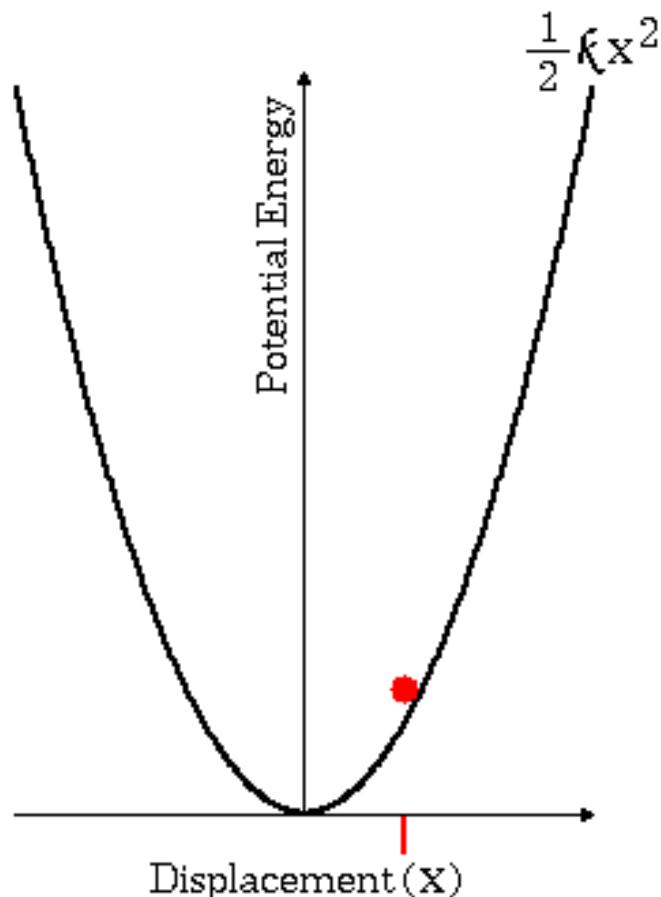


The **vibration frequency** ν is related to the force constant k and mass m by the equation:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Therefore, a larger force constant (stronger spring) results in a higher frequency...

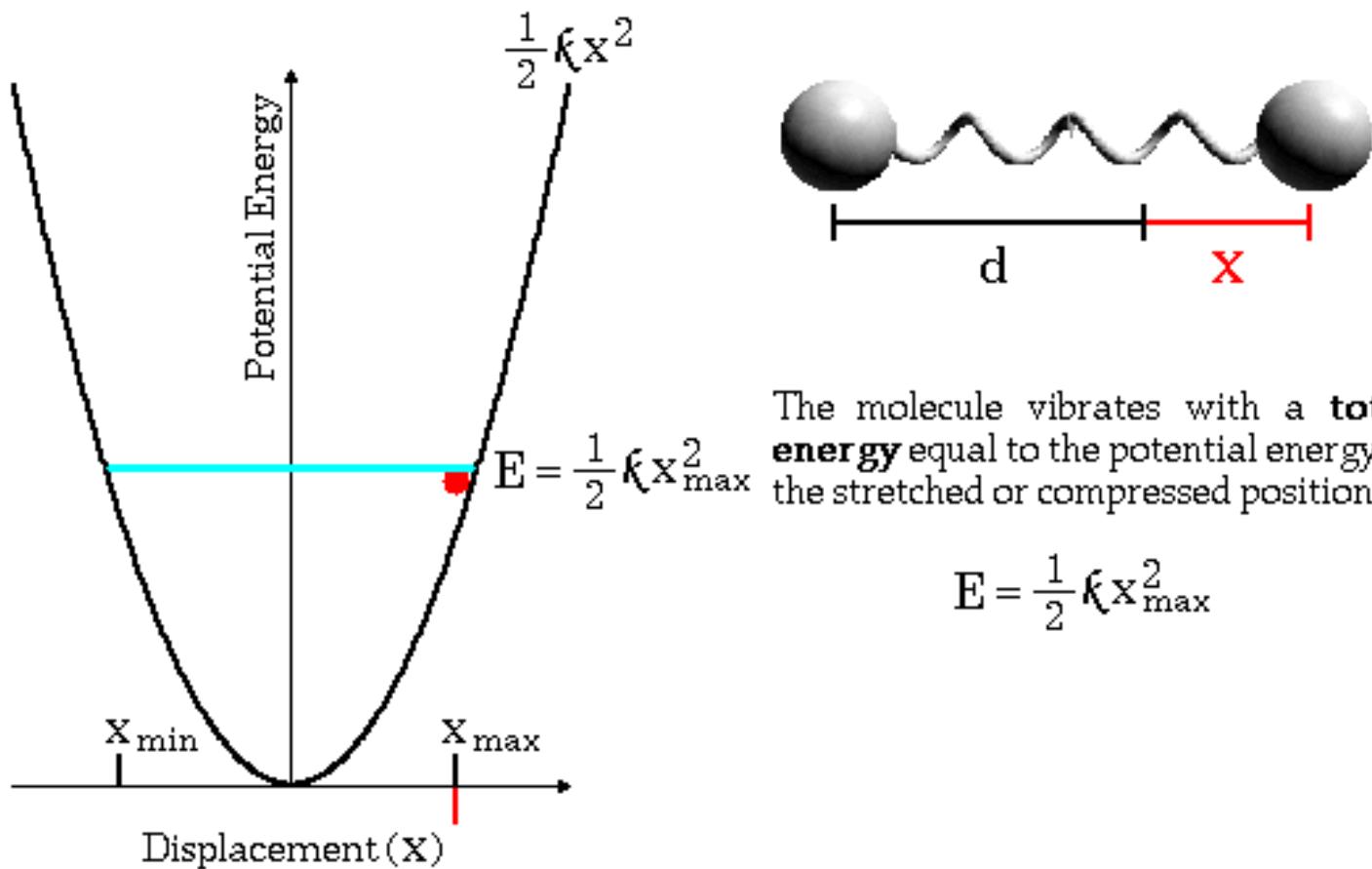
Efecto de una masa grande



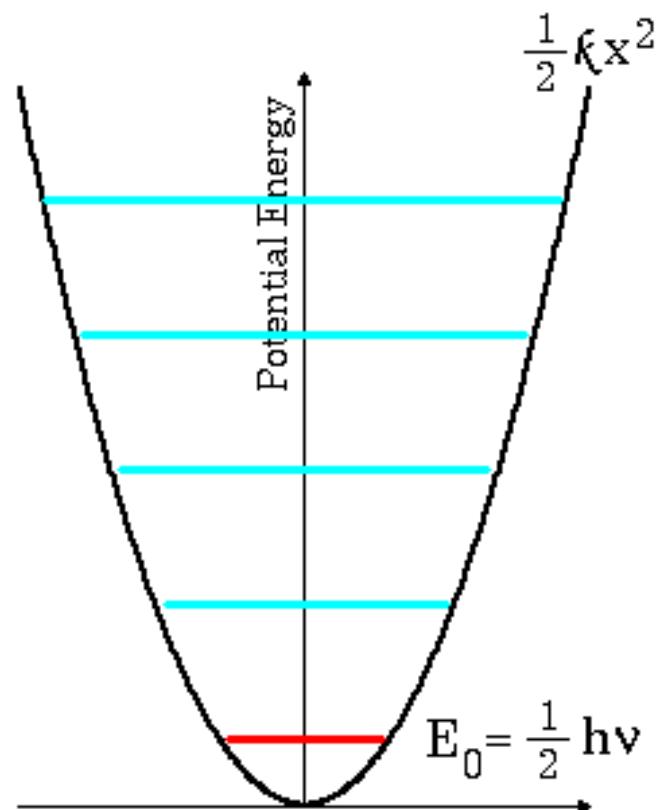
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

A larger mass results in a lower frequency, but the potential energy curve does not change.

Energía potencial



Modelo mecánico cuántico



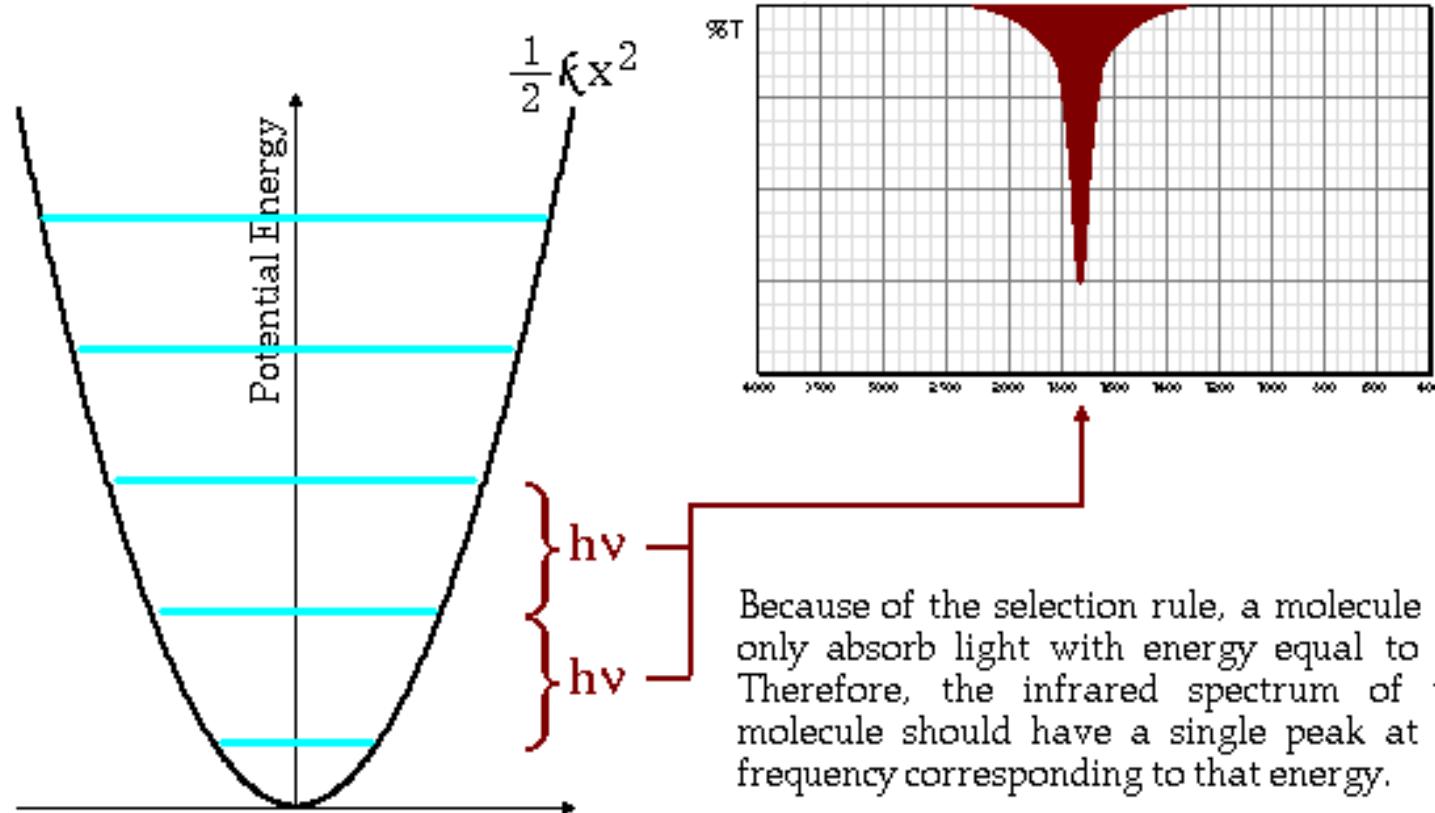
Quantum Mechanical Model of a Molecule

Quantum mechanics predicts the same relationships between vibration frequency, force constant, and mass that are predicted by classical physics. However, quantum mechanics predicts that **the molecule may vibrate only at energy levels which fit the formula:**

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

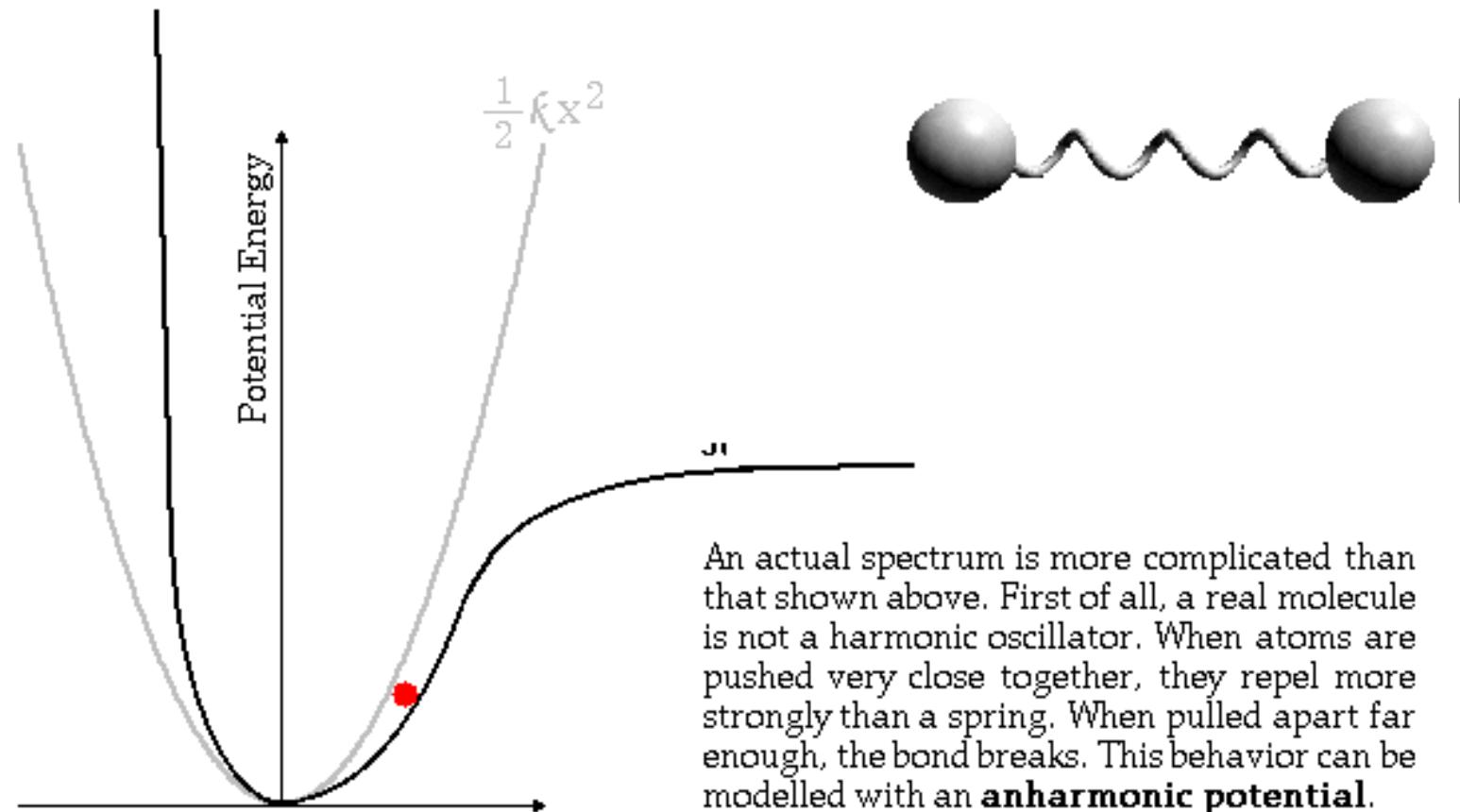
h is Plank's constant, 6.626×10^{-34} Joule · sec.
The energy is said to be **quantized**.

Requerimientos de energía

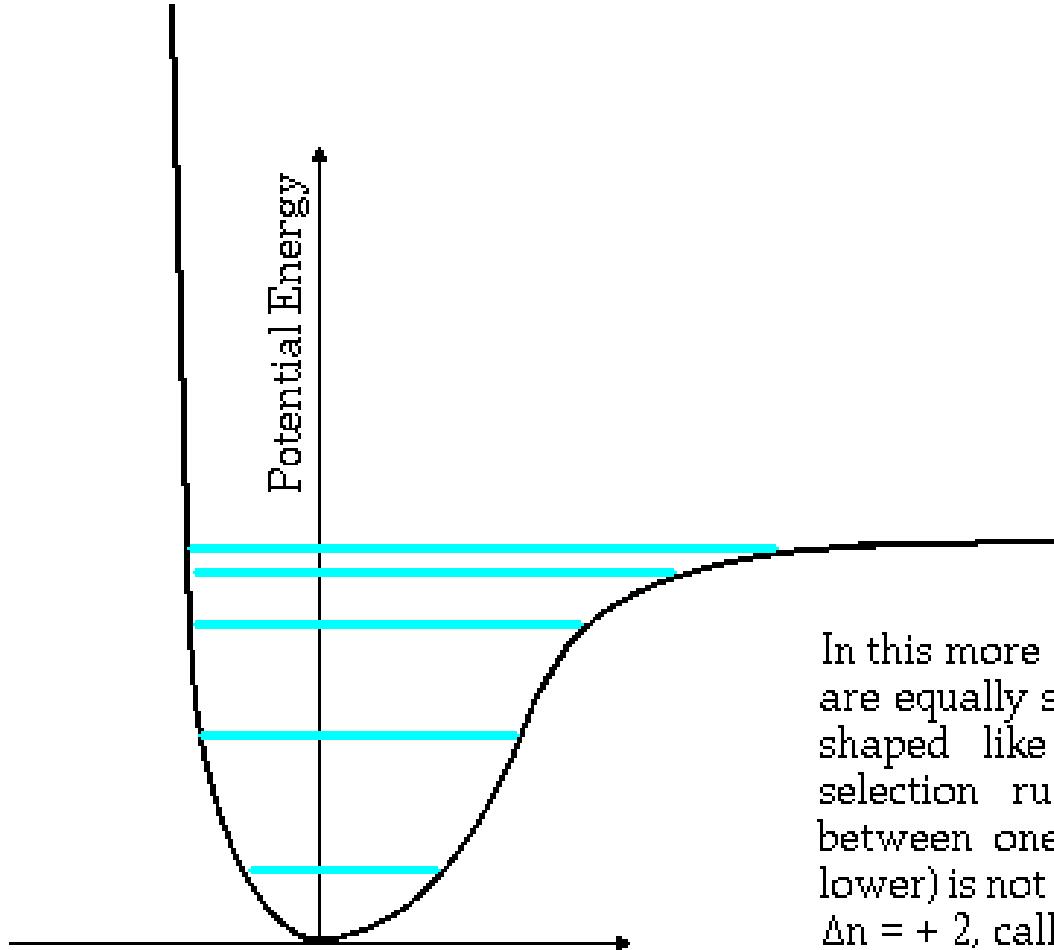


Because of the selection rule, a molecule can only absorb light with energy equal to $h\nu$. Therefore, the infrared spectrum of this molecule should have a single peak at the frequency corresponding to that energy.

Potencial armónico vs potencial anarmónico

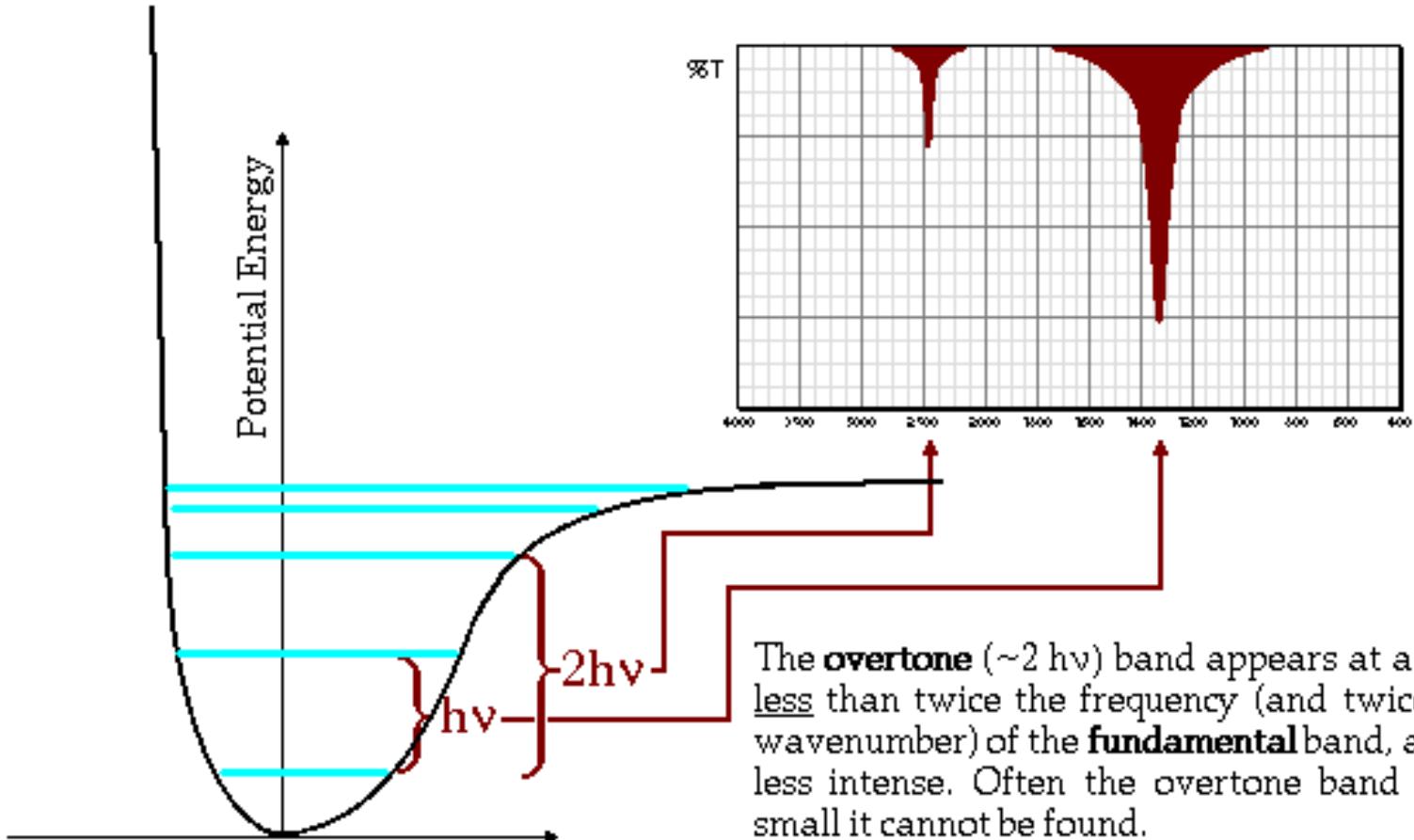


Diferencias en los niveles de energía



In this more realistic model, the energy levels are equally spaced only in the region that is shaped like the harmonic potential. The selection rule, which allowed transitions between one level and the next higher (or lower) is not rigorously true. A transition with $\Delta n = + 2$, called an **overtone**, corresponds to ΔE approximately $2 h\nu$.

Armónicos o sobretonos



Ecuaciones importantes

La energía potencial del oscilador armónico simple (modelo de dos esferas unidas por un resorte) está dada por la expresión:

$$E_p = \frac{1}{2} k (d_1 + d_2)^2 \quad (4.7)$$

Derivemos una expresión que relacione la longitud de onda de la luz absorbida que causa una transición entre dos niveles de energía en la molécula A-B, la constante de fuerza de A-B es K_{AB} y la masa reducida de los átomos A y B es μ_{AB} .

$$\lambda = \frac{c}{\nu} ; \text{ Como } \nu_{AB} = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}} ; \text{ entonces } \lambda = \frac{c}{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}}}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} ; \quad \text{Por tanto} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}} \quad (4.8)$$

Para usar la *ecuación* (4.8) de tal manera que k esté en 10^5 dyn/cm, m_1 y m_2 en unidades de peso atómico en gramos se usa el siguiente factor: $\bar{\nu} = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu_r}}$ (4.9)

Que es mucho más conveniente que: $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}}$ ya que para calcular μ_r en gramos hay que dividir la

unidades de masa atómica, entre el número de Avogadro, y para la frecuencia ν . $\nu = 3,9059 \times 10^{13} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}}$ (4.10)

Cálculo de la constante de fuerza de enlace

La constante de fuerza del enlace k puede ser estimada mediante la regla de *Gordy* descrita mediante la ecuación:

$$\frac{k}{10^5} = aN \left(\frac{\chi_A \cdot \chi_B}{d^2} \right)^{3/4} + b \quad (4.11)$$

Donde:

N es el orden de enlace (número de enlaces que actúan entre los dos átomos).

χ_A y χ_B son las electronegatividades de *Pauling* de los átomos A y B.

d es la distancia internuclear en *Angstroms*; y

Las constantes a y b son 1,67 y 0,30 para moléculas que ejercen su covalencia normal.

La constante k así obtenida tiene unidades de dyn/cm.

| | N | X _A | X _B | μ _r | d (A) | $\frac{k}{10^5} = aN \left(\frac{X_A X_B}{d^2} \right)^{3/4} + b$ (10 ⁵ dyn/cm) | $\nu = 3,9059 \times 10^{13} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}}$ | $\bar{V} = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu_r}}$ (cm ⁻¹) |
|-----|---|----------------|----------------|----------------|--------|--|--|--|
| O-H | 1 | 3,44 | 2,2 | 0,9412 | 0,9600 | 8,4011 | 1,16696E+14 | 3904,8903 |
| N-H | 1 | 3,04 | 2,2 | 0,933 | 1,0100 | 7,1424 | 1,0805 E+14 | 3615,5835 |
| C-H | 1 | 2,55 | 2,2 | 0,9231 | 1,0900 | 5,6493 | 9,66274 E+13 | 3233,3660 |
| C-C | 1 | 2,55 | 2,55 | 6,0000 | 1,5400 | 3,8583 | 3,13217 E+13 | 1048,0920 |
| C=C | 2 | 2,55 | 2,55 | 6,0000 | 1,3400 | 9,0680 | 4,80176 E+13 | 1606,7756 |
| C≡C | 3 | 2,55 | 2,55 | 6,0000 | 1,2000 | 15,8194 | 6,34222 E+13 | 2122,2452 |
| C≡N | 3 | 2,55 | 3,04 | 6,4615 | 1,1580 | 19,9782 | 6,69392 E+13 | 2239,9340 |
| C=O | 2 | 2,55 | 3,44 | 6,8571 | 1,2200 | 12,93337 | 5,36427 E+13 | 1795,0041 |
| N=N | 2 | 3,04 | 3,04 | 7,0000 | 1,2500 | 12,9675 | 5,31619 E+13 | 1778,9148 |
| C=N | 2 | 2,55 | 3,04 | 6,4615 | 1,3520 | 10,1706 | 4,90033 E+13 | 1639,7590 |
| C-N | 1 | 2,55 | 3,04 | 6,4615 | 1,4750 | 4,6310 | 3,03667 E+13 | 1106,4844 |
| C-O | 1 | 2,55 | 3,44 | 6,8571 | 1,4300 | 5,2778 | 3,4267 E+13 | 1146,6476 |

Formas de vibración de los enlaces

Los efectos de estas vibraciones sobre los enlaces químicos entre átomos son agrupadas en dos clasificaciones importantes:

Alargamiento ν (*stretching*) y .

Deformación o doblez, δ , (*bending*) que está descrita por formas de vibración tales como:

- i) tijereo (σ) (*scissoring*)
- ii) sacudimiento (ρ) (*rocking*)
- iii) meneo (ω) (*wagging*)
- iv) torción (τ) (*twisting*)

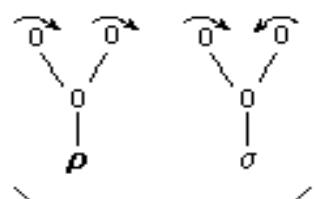
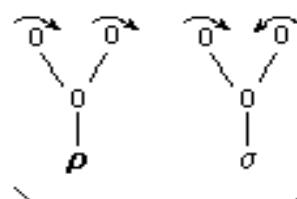
De las cuales (i) y (ii) se encuentran en el plano y (iii) y (iv) fuera del plano.

Ilustración de las formas de vibración

VIBRACIONES DE ALARGAMIENTO



VIBRACIONES DE DEFORMACIÓN

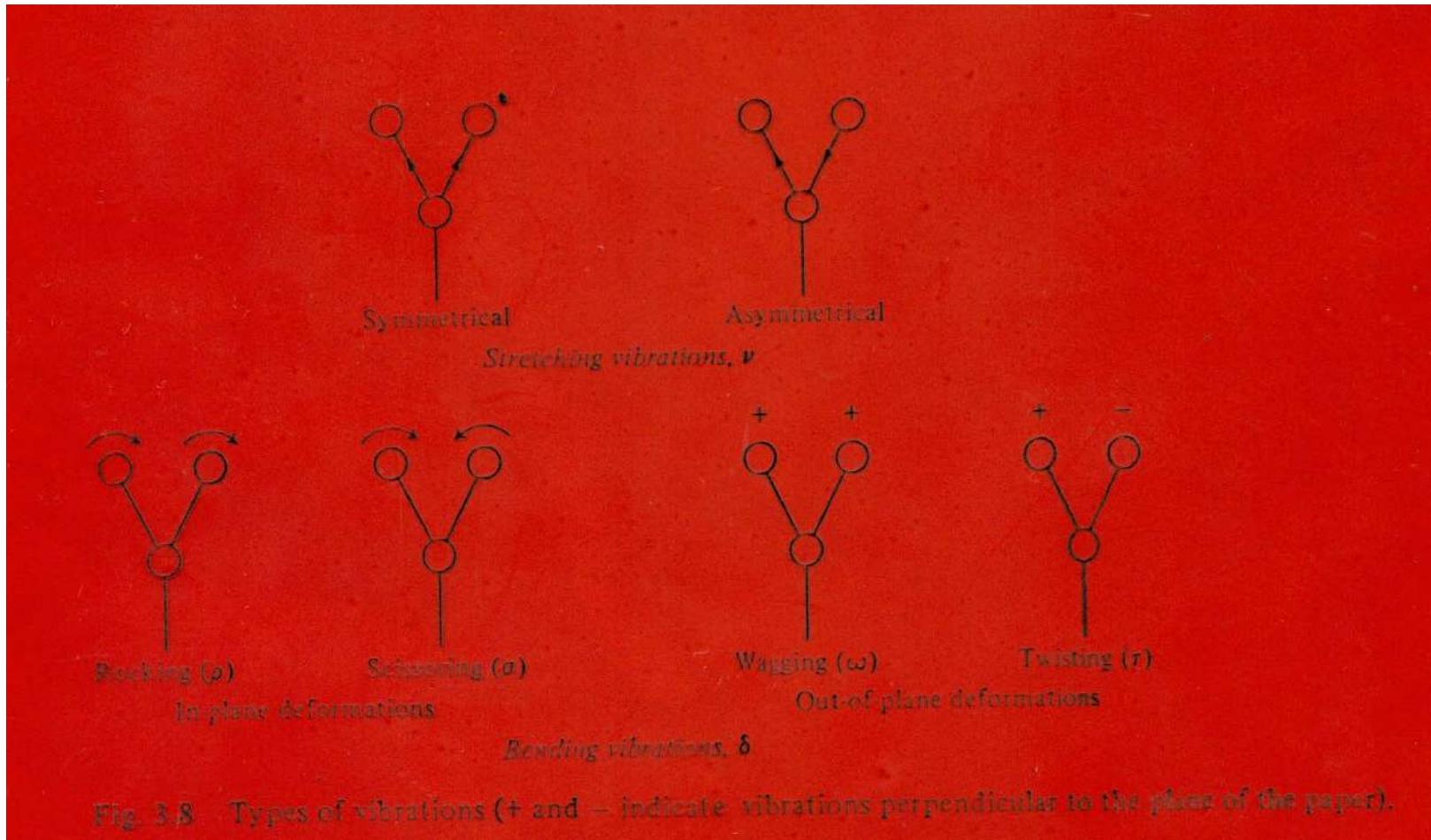


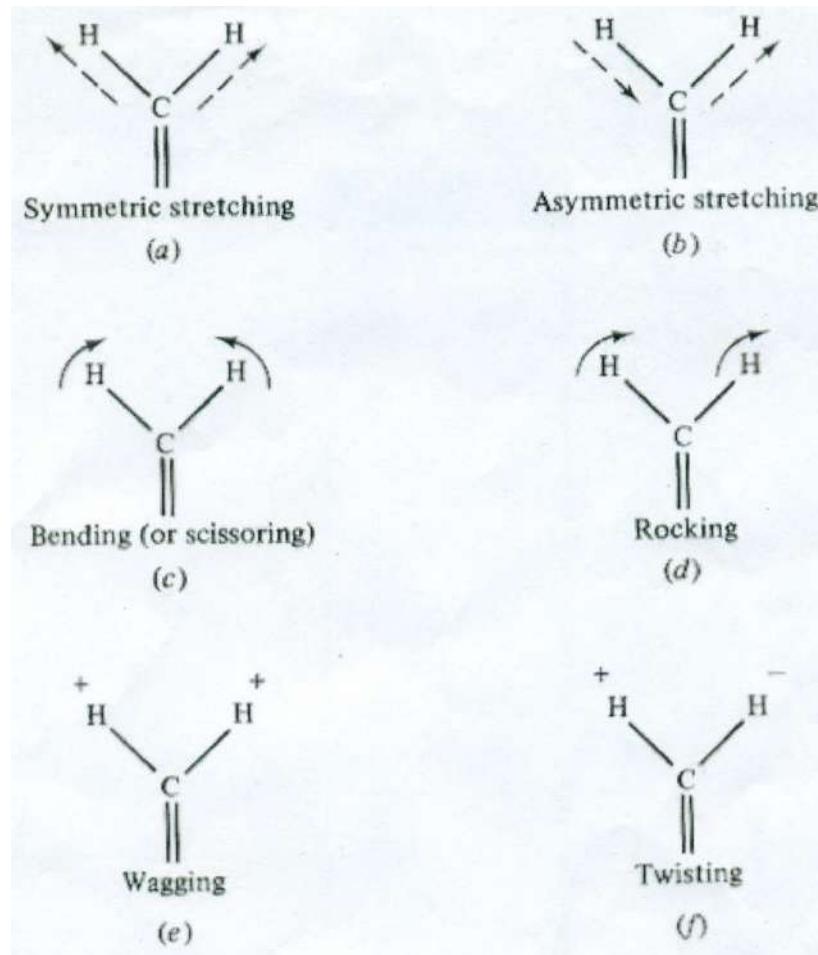
en el plano

fuerza del plano

Vibraciones de alargamiento y deformación, + y - indican las vibraciones perpendiculares al plano del papel.

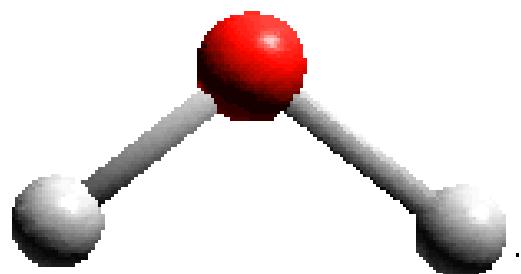
Ilustración de las formas de vibración





Nombres de las diferentes formas de vibración: + y – representan movimientos en ángulo recto a la superficie de la página.

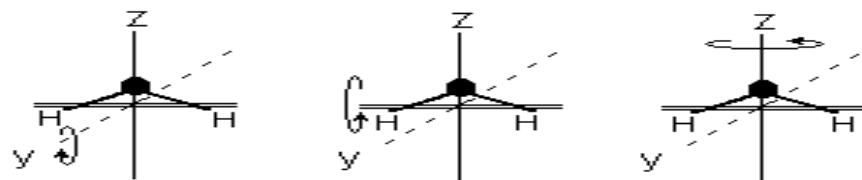
Vibración de las moléculas



More Complicated Molecules

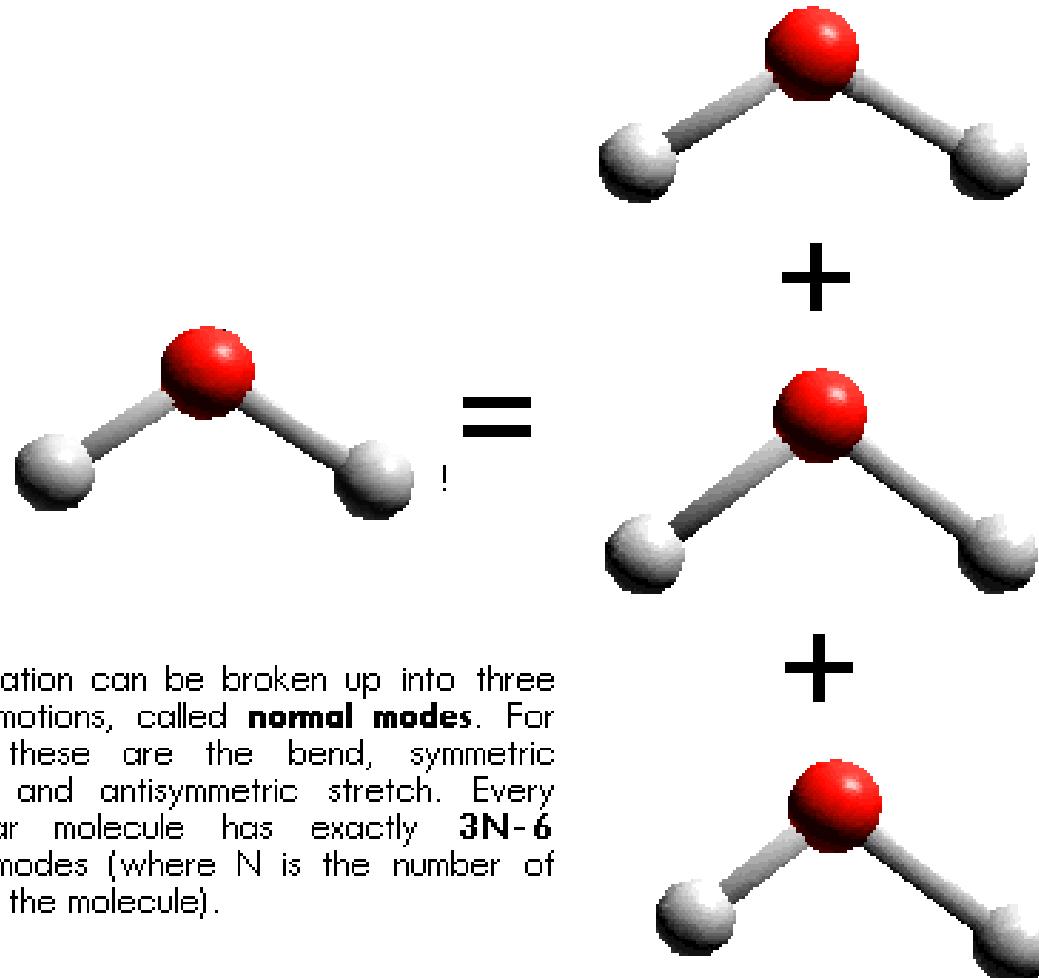
Even H_2O has more complicated vibrations than the simple diatomic molecules studied in the previous section. How can this motion be understood using the quantum harmonic oscillator theory? (Press the right arrow to find out!)

Grados de libertad de rotar para el H₂O

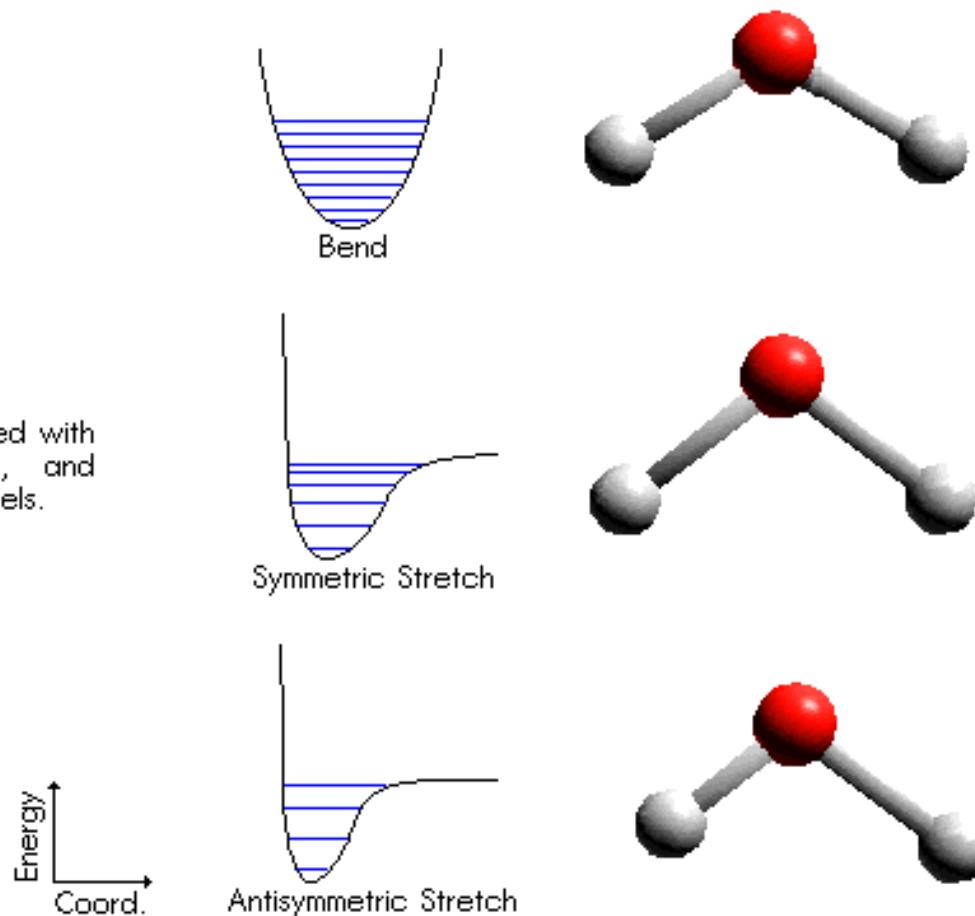


Grados de libertad de rotar para el agua como ejemplo de una molécula no lineal.

Grados de libertad para una molécula no lineal

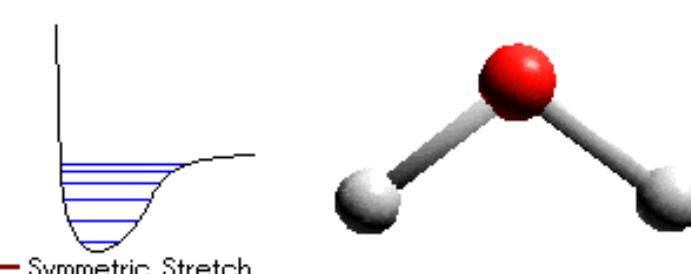
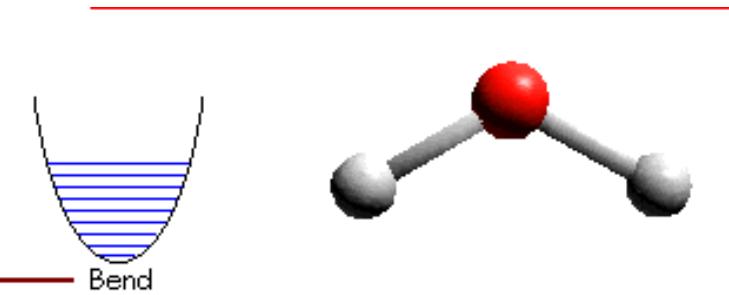
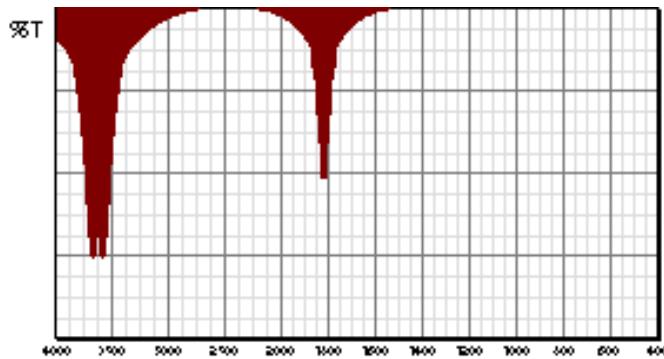


Niveles de energía de cada forma de vibrar

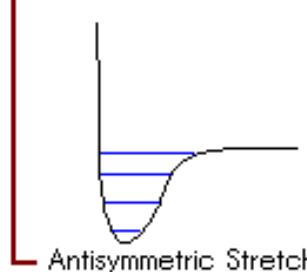


Each of the normal modes is associated with a simple potential energy curve, and consequently with a set of energy levels.

Relación espectral



Symmetric Stretch



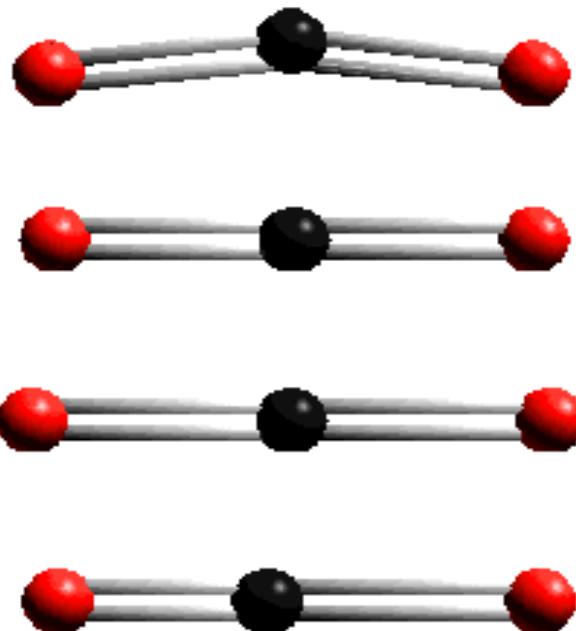
Antisymmetric Stretch

Since each normal mode has a change in dipole moment as it vibrates, each will absorb infrared light. Three peaks should appear in the infrared spectrum of water. Note that the two stretching vibrations overlap.

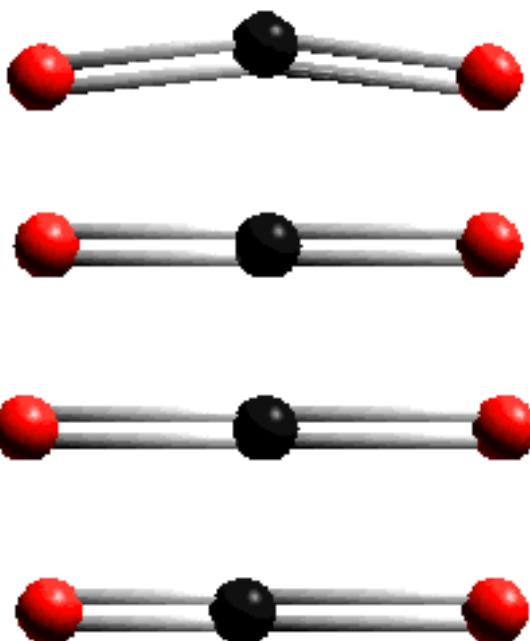
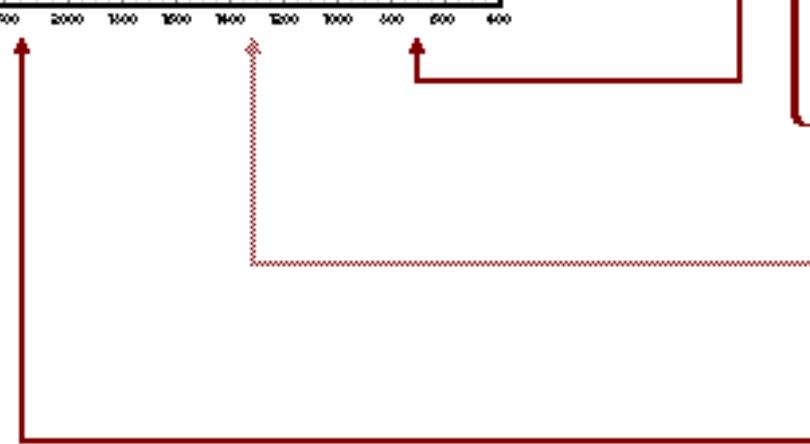
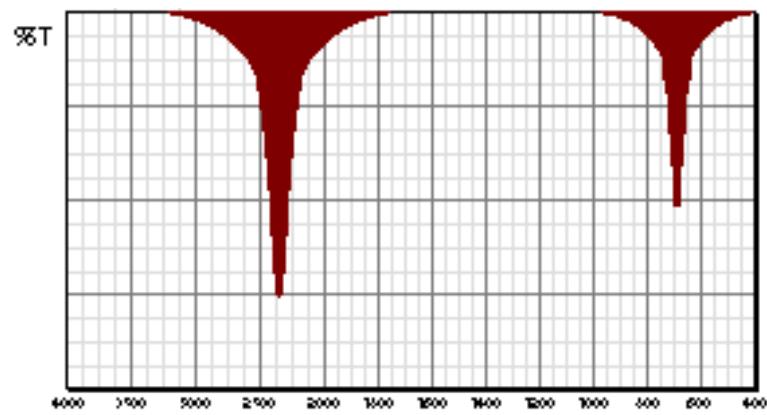
Comportamiento para una molécula lineal

Una molécula lineal tiene $3N - 5$ grados de libertad, por ejemplo el CO_2
Tiene $3(3) - 5 = 4$ grados de libertad de vibrar a saber:

The linear molecule CO_2 has four normal modes: in-plane bend, out-of-plane bend (perpendicular to the screen), symmetric stretch, and antisymmetric stretch.



Relación espectral



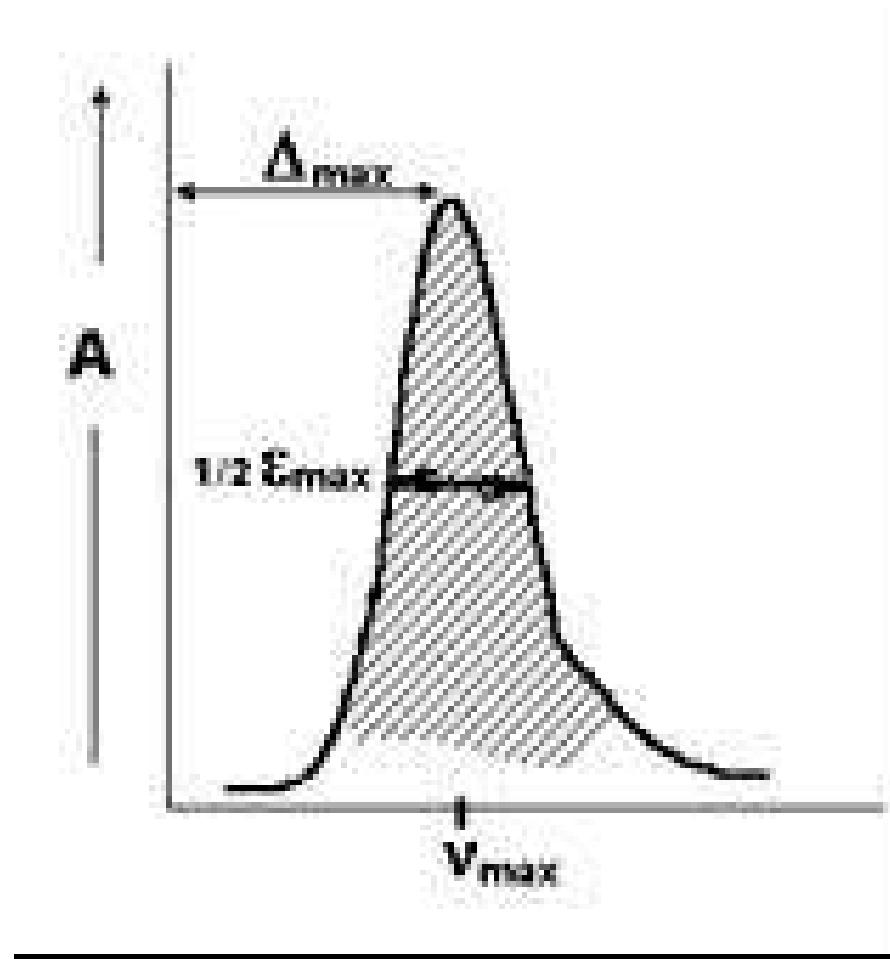
Only **two** peaks appear in the spectrum of CO_2 because the symmetric stretch does not have a dipole change as it vibrates, and the two bonds have exactly the same frequency (they are **degenerate**.)

Factores que afectan las frecuencias de los grupos y formas de las bandas

Los parámetros de una banda de absorción en infrarrojo son:

1. Posición. Dada por un número de onda en el máximo de absorción $\bar{\nu}_{\max}$ en cm^{-1} .
2. Ancho de la banda. Dada en número de onda en el ancho de la semialtura, $A = \log \frac{I_o}{I}$ dado en el punto máximo de absorción A_{\max} .
3. Coeficiente de extinción Molar $\epsilon_{\max} = \frac{A_{\max} PM}{\frac{mg}{mL} [\text{espesor}(cm)]}$

Variables de una banda de absorción



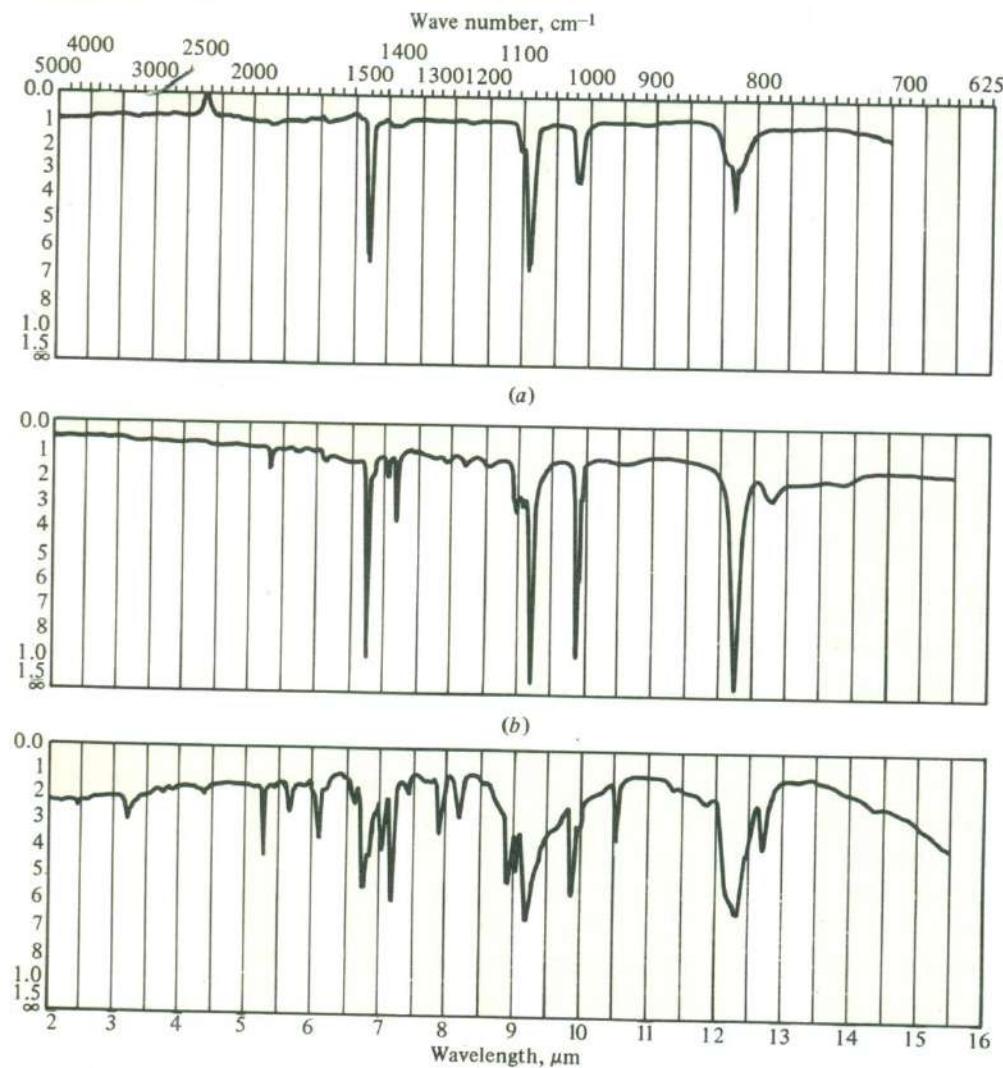
Factores que afectan las frecuencias de los grupos y formas de las bandas

- Estado físico de la muestra
- Elección del disolvente
- Sobreposición de bandas
- Efectos eléctricos
 - » **Conjugación**
 - » **Resonancia**
 - » **Efectos inductivos**
 - » **Enlace de hidrógeno**
 - » **Tensión del anillo**

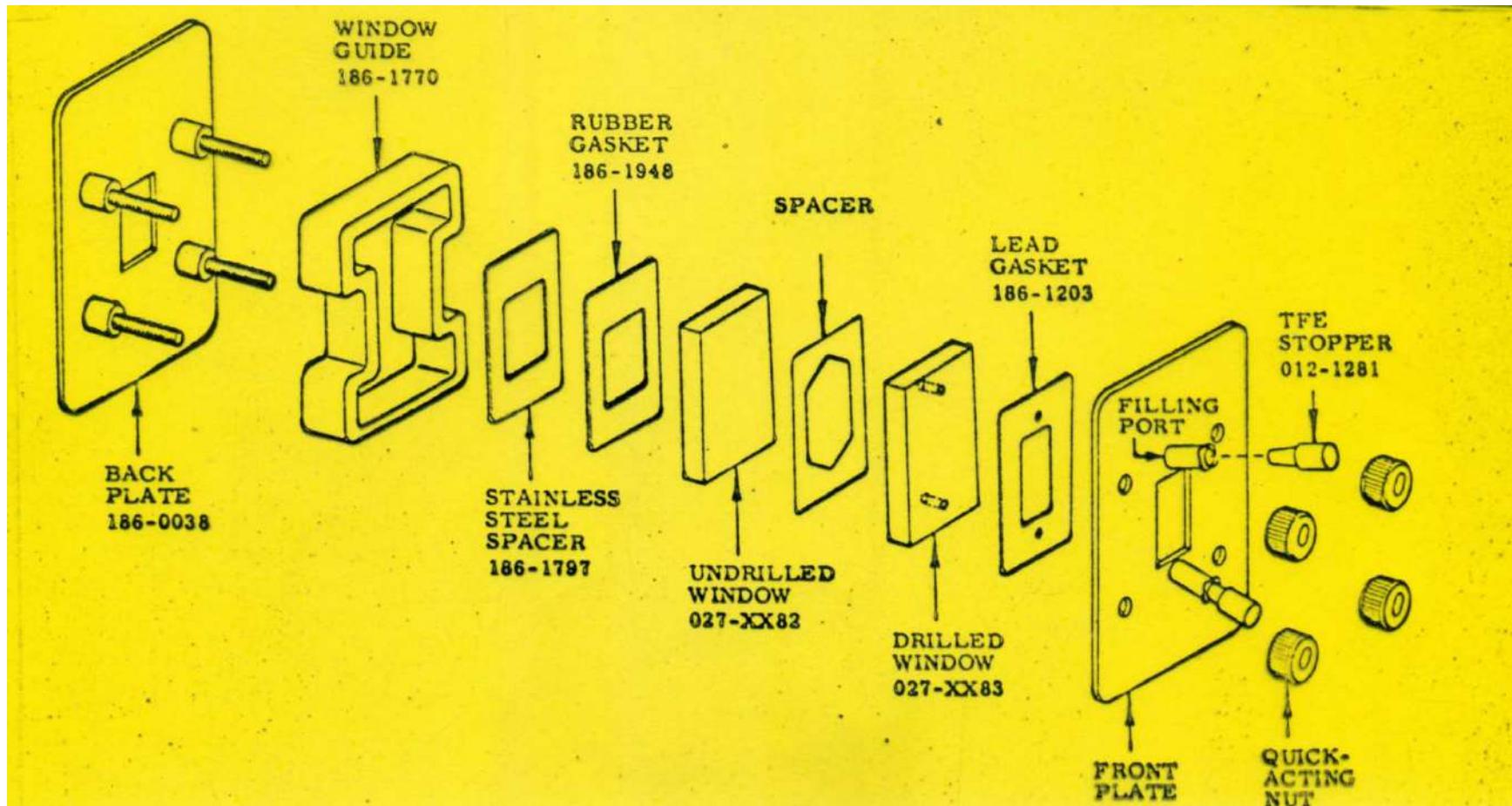
Estado físico de la muestra

- El espectro infrarrojo depende del estado físico de la muestra. Cuando se comparan espectros en estado sólido con espectros en estado líquido o gas se observan cambios en las frecuencias de absorción de los grupos debidos a las interacciones específicas como enlaces de hidrógeno o efectos de disolvente.
- En el **estado líquido** las moléculas individuales son confinadas a una *prisión molecular* donde son golpeadas continuamente por otras moléculas, y como consecuencia no pueden ejecutar movimientos rotacionales cuantizados grandes. Consecuentemente cualquier estructura fina rotacional desaparece y las bandas de absorción se presentan más agudas y simétricas.
- Los espectros de absorción en el **estado sólido** tienden a ser más complejos que los del estado líquido. Las bandas de absorción vibracionales en el estado sólido son divididas en nuevas bandas y algunas bandas más angostas.

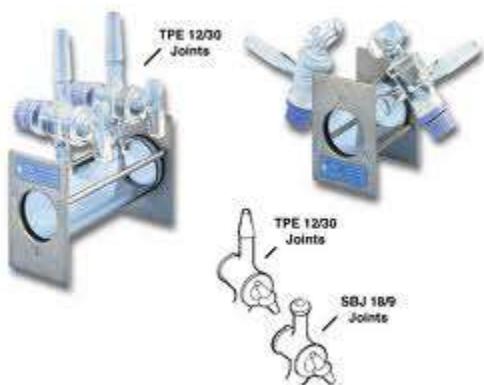
FIGURE 3-6 Comparison of infrared spectra of dichlorobenzene in the (a) gas, (b) liquid, and (c) solid states. (From L. A. Smith, in I. M. Kolthoff and P. J. Elving (eds.), "Treatise on Analytical Chemistry," pt. I, vol. 6, p. 3647, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965, by permission.)



Constitución de una celda



Celdas para gases

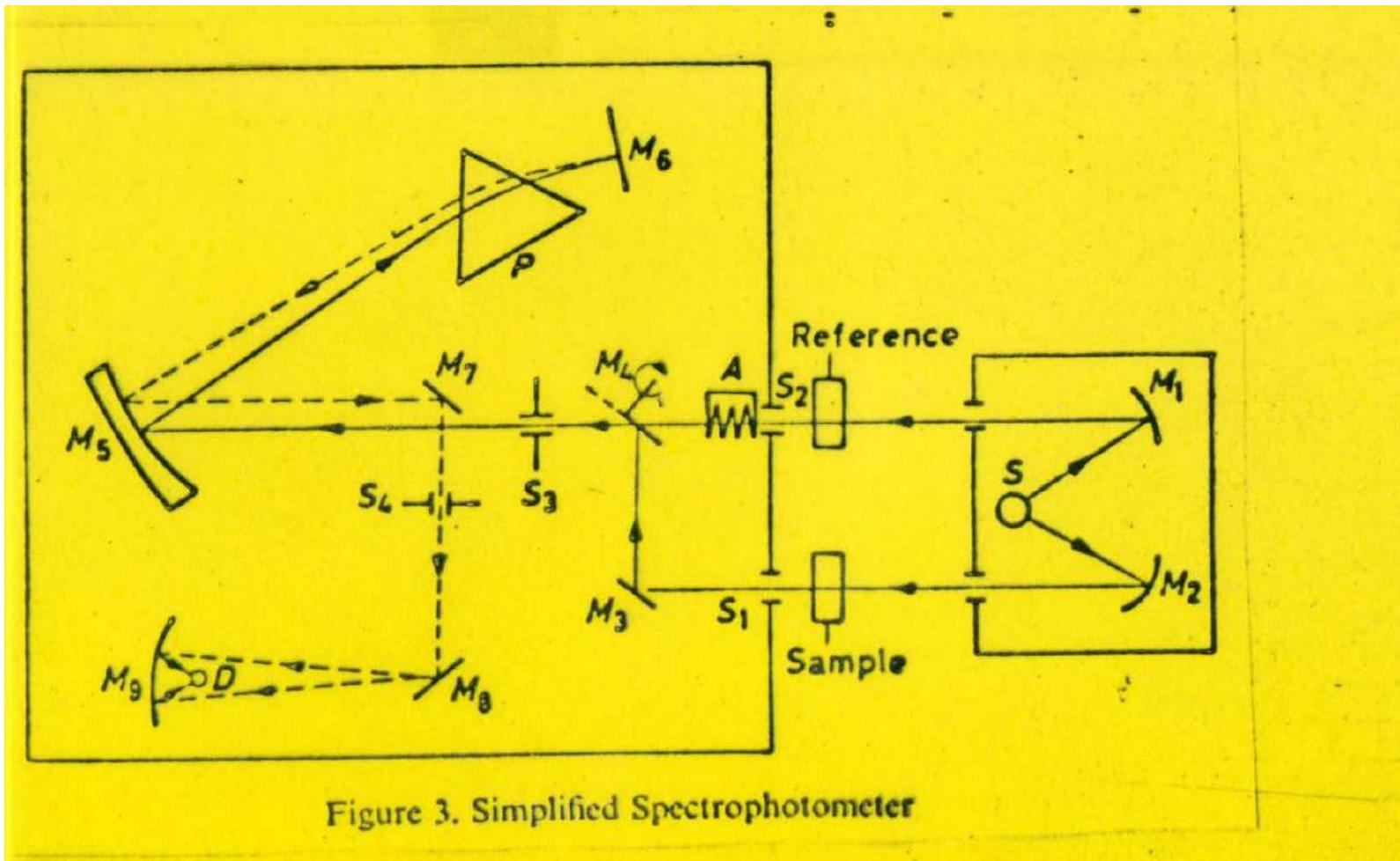


Materiales que transmiten la radiación infrarroja

| Material | Intervalo de núms. de onda (cm ⁻¹) | Indice de Refracción |
|--|---|----------------------|
| NaCl, cloruro de sodio | 40 000 - 590 | 1.52 |
| KBr, bromuro de potasio | 40 000 - 400 | 1.53 |
| KCl, cloruro de potasio | 33 000 - 500 | 1.50 |
| AgCl, cloruro de plata * | 25 000 - 435 | 2.0 |
| AgBr, bromuro de plata * | 20 000 - 286 | 2.25 |
| CaF ₂ , fluoruro de calcio (Irtran-3) | 66 700 - 1 110 | 1.49 |
| BaF ₂ , fluoruro de bario | 50 000 - 870 | 1.46 |
| MgO, óxido de magnesio (Irtran-5) | 25 600 - 1 060 | 1.71 |
| CsBr, bromuro de cesio | 10 000 - 270 | 1.67 |
| CsI, yoduro de cesio | 10 000 - 200 | 1.74 |
| TlBr-TlI, yoduro-bromuro de talio (KRS-5) * | 20 000 - 286 | 2.37 |
| ZnS, sulfuro de zinc (Irtran-2) | 17 500 - 680 | 2.26 |
| ZnSe, seleniuro de zinc * (depositado al vacío) (Irtran-4) | 10 000 - 556 | 2.45 |
| CdTe, telururo de cadmio (Irtran-6) | 5 000 - 360 | 2.67 |
| Al ₂ O ₃ , zafiro * | 50 000 - 1 538 | 1.76 |
| SiO ₂ , cuarzo fundido | 62 500 - 2 700 | |
| Ge, germanio * | 20 000 - 600 | 4.0 |
| Si, silicio * | 50 000 - 1 613 | 3.5 |
| Polietileno | 625 - 33 | 1.54 |

* Util para el trabajo con reflexión interna.

Diagrama simplificado de un Espectrofotómetro dispersivo



Espectros de absorción de disolventes, emulsificantes y cristales de celdas.

TABLA 20

Regiones no utilizables de algunos de los disolventes y medios de suspensión más corrientes en espectroscopía IR

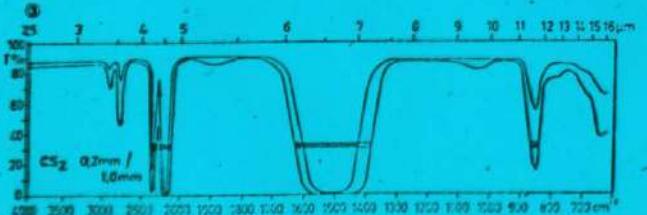
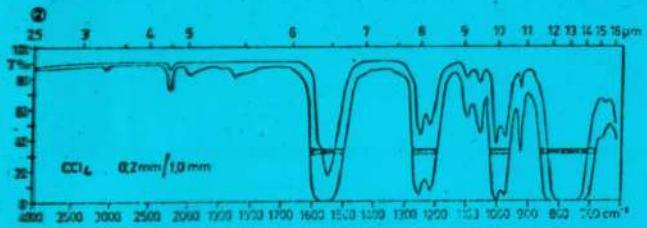
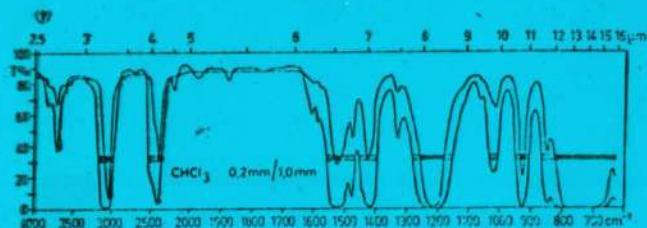
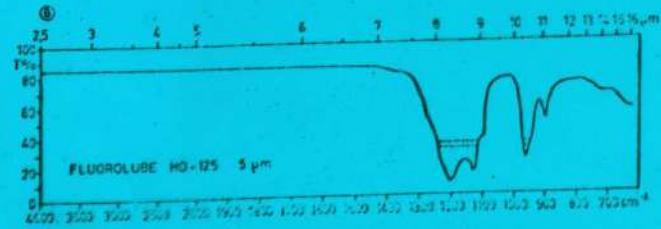
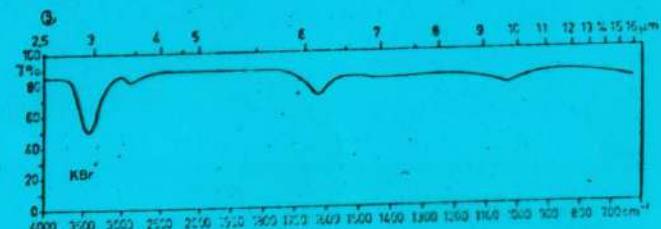
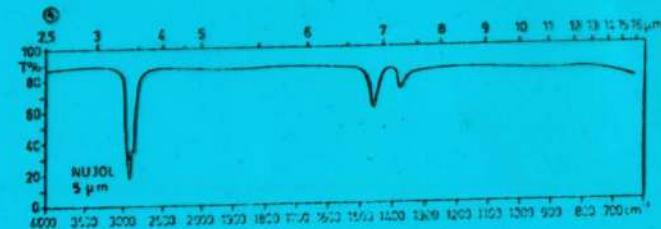


TABLA 20 (cont.)

Regiones no utilizables de algunos de los disolventes y medios de suspensión más corrientes en espectroscopía IR



Elección del disolvente

TABLA 4.3
DISOLVENTES

| Disolvente | \bar{V} (cm ⁻¹) de absorción | | | |
|-------------------------|--|-------------|-------------|-------------------------|
| Disulfuro de carbono | 2 100-2 400 | 1 400-1 600 | 880-860 | |
| Dicloruro de metileno | 3 000 | 2 500 | 1 500-1 200 | 950-----650 |
| Cloroformo | 3 000 | 2 600 | 1 550-1 450 | 1 350 950-----650 |
| Tetracloruro de carbono | | 1 600 | 1 300 | 980 800---700 |
| Tetracloro etileno | | | 1 450 | 1 250 1 000-----700 |
| Dibromuro de metileno | 3 000 | 2 500 | 1 450 | 1 100 900-----700 |
| Bromoformo | 3 000 | 2 500 | 1 700 | 1 300 1 100 900-----700 |

Índice de peligrosidad (Ip) de un disolvente.

La toxicidad de un producto que estará dada por su **TLV** (que se define como: "la concentración media ponderada en el tiempo de sustancias químicas en el aire ambiental, para una jornada laboral de **8 horas/día** o una semana laboral de cuarenta horas, a la que se supone que pueden exponerse los trabajadores de forma repetitiva, durante toda una vida profesional, sin efectos nocivos para la salud de la mayoría de los trabajadores"), no es suficiente para indicarnos su peligrosidad, ya que también influirá su capacidad para pasar al estado de vapor, que es la forma en que es absorbido por el organismo. La capacidad para pasar al estado vapor viene dada por la **presión de vapor**; por tanto, se define el índice de peligrosidad como una relación entre la capacidad de pasar al estado de vapor y la toxicidad propia del compuesto.

$$Ip = P_{vap} / TLV$$

Peligrosidad de los disolventes expresado en TLV (threshold limit value- Valor límite de umbral)

| | | | | | | | |
|----------------------------|---------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|-----|------------------------------|----|
| Bromuro de etilo | 121 200 | 2-hexanona (metil n-butil cetona) | 1 000 | Nitroetano | 263 | Acetato de amilo | 53 |
| Acrilonitrilo | 112 000 | 1-nitropropano | 986 | Ciclohexanona | 226 | Ciclohexanol | 47 |
| Disulfuro de carbono | 46 000 | Dicloruro de propileno | 910 | Alcohol isoamílico | 220 | Solvente Stoddard | 35 |
| Butilamina | 34 000 | Oxido de mesitilo | 893 | Monómero de estireno | 194 | Metil ciclohexanol | 14 |
| Dictilamina | 31 000 | Dimetil anilina | 870 | Metil isobutil cetona | 186 | o-diclorobenceno | 9 |
| Tetracloruro de carbono | 28340 | Eter isopropílico | 840 | Alcohol butílico | 184 | Diacetón-alcohol | 8 |
| Cloroformo | 24 850 | Acetato cellosolve | 840 | Cresol(todos los isómeros) | 184 | | |
| Alcohol alílico | 16 450 | Alcohol metílico | 820 | o-toluidina | 165 | Peligrosidad (a) | |
| Tetranitrometano | 15 800 | Acetato de metil cellosolve | 815 | Nafta petróleo | 158 | Relación (ppm/ppm) | |
| Dicloruro de etileno | 11 600 | Pentano | 750 | n-heptano | 151 | de la concentración de vapor | |
| Cloruro de metileno | 8 640 | 2-butanona(metil etil cetona) | 625 | Metilciclohexano | 151 | en equilibrio a 25°C con el | |
| 1,1,2,2, tetracloroetano | 8 420 | Fenil hidrazina | 550 | Diisobutil cetona | 142 | Valor Límite Umbral (TLV) | |
| n-hexano | 4 100 | Metilal | 526 | Alcohol isopropílico | 140 | | |
| Formiato de etilo | 3 160 | Metil cloroformo | 489 | Nitrotolueno | 137 | | |
| Metil cellosolve | 3 150 | Nitrobenceno | 474 | Fenol | 132 | | |
| Nitrometano | 2 170 | Percloroetileno | 474 | Isoforona | 130 | | |
| Tricloroetileno | 2 000 | Ciclohexano | 427 | Etilbenceno | 126 | | |
| Acido acético | 1 970 | Acetato de propilo | 390 | 2-pantanona (metil propil cetona) | 112 | | |
| Dioxano | 1 960 | Acetona | 387 | Acetato de butilo | 105 | | |
| Cellosolve (2-etoxietanol) | 1 840 | Tolueno | 368 | Xileno | 100 | | |
| Etilendiamina | 1 710 | Anilina | 330 | o-metilciclohexanona | 94 | | |
| Cloruro de bencilo | 1 580 | Acetato de etilo | 303 | Alcohol etílico | 76 | | |
| Clorobenceno | 1 575 | Eter dicloroetílico | 288 | Terbutiltolueno | 72 | | |
| Dicloroetano | 1 450 | Metil isobutil carbinol | 263 | Trementina | 66 | | |
| Eter etílico | 1 380 | | | Octano | 57 | | |
| Acetato de metilo | 1 380 | | | | | | |
| Anhídrido acético | 1 340 | | | | | | |

Sobreposición de bandas

Los grupos vibrantes que tienen aproximadamente la misma frecuencia y están localizados en porciones cercanas de la molécula, algunas veces interaccionan con otros para dar vibraciones mezcladas en las cuales ambos grupos toman parte. Tales vibraciones de acoplamiento son bastante comunes y no impiden que las frecuencias de absorción resultantes sean útiles para identificación cualitativa de los grupos participantes.

Un caso especial de acoplamiento vibracional ocurre cuando un sobretono o frecuencia de combinación interacciona con una vibración fundamental. Este tipo de interacción se llama **Resonancia de Fermi**, dando como resultado dos bandas en la región donde se esperaría una banda fundamental.

Finalmente, un tercer tipo de acoplamiento vibracional, que involucra dos bandas idénticas localizadas próximas también dará un doblete cercanamente espaciado.

Efectos eléctricos

- **Conjugación**
- La conjugación se refiere a enlaces múltiples y sencillos alternados comparados con enlaces múltiples aislados. Como un resultado de la conjugación de C=C, las frecuencias de alargamiento de C=C cambian a frecuencias mas bajas de (20-40) cm^{-1} , aproximadamente, comparado con dobles enlaces aislados, similarmente las frecuencias de alargamiento de C-C cambian (se desplazan) a frecuencias más altas.

Resonancia

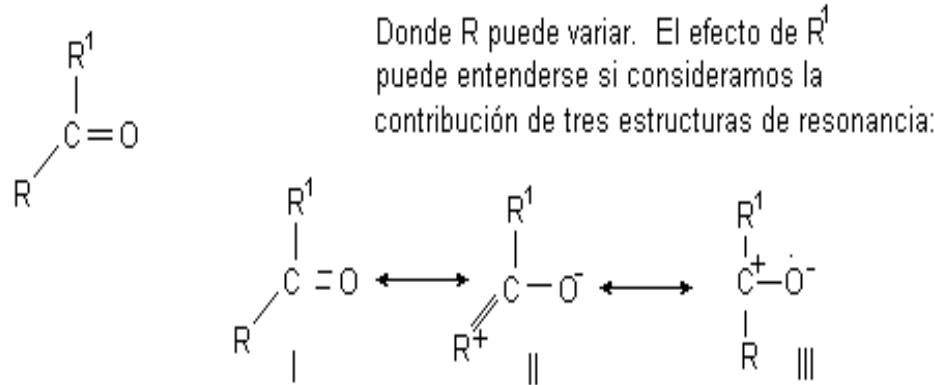
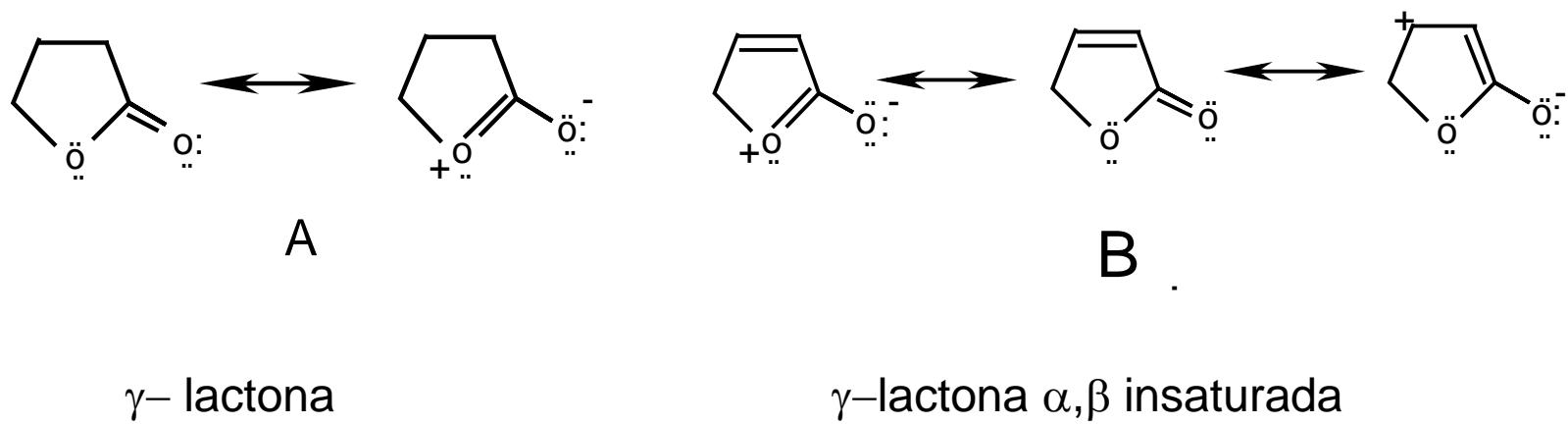


FIG. 4.10. Formas resonantes para una cetona.

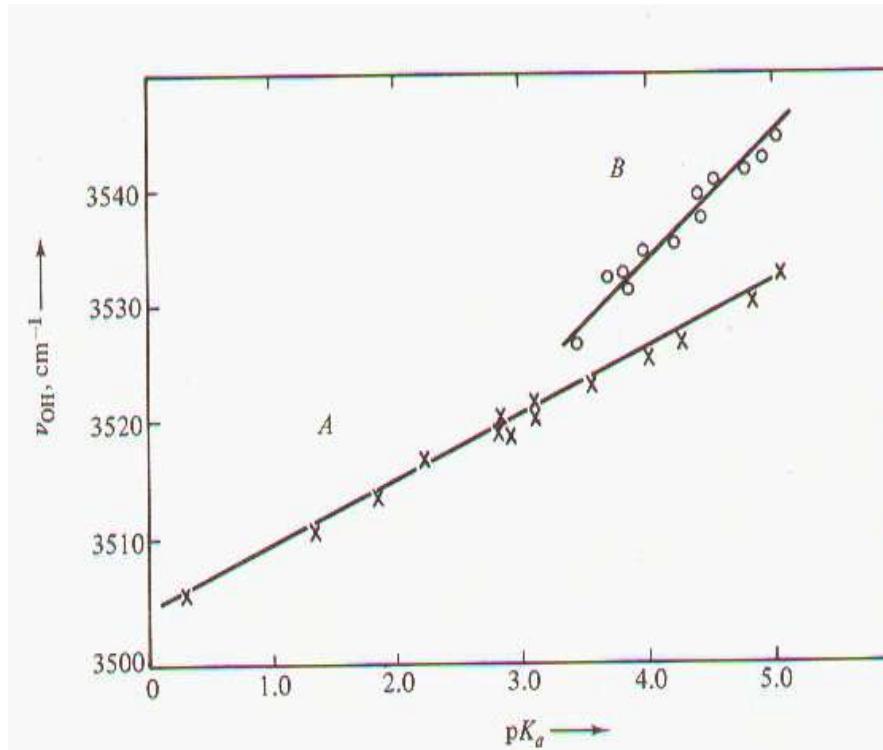
Comportamiento espectral de grupo carbonilo en lactonas



Efectos inductivos

- La capacidad de un átomo o grupo de átomos para repeler o atraer electrones es responsable de los efectos inductivos. Al contrario de los efectos de resonancia, los efectos inductivos pueden tener utilidad cuantitativa, mediante el uso de datos físicos como las electronegatividades constantes de *Hammett* o de sustituyentes *Taft* (valores sigma) o constantes de disociación ácida.

Los puntos sobre la línea recta A corresponden a ácido acético sustituido, mientras que la línea B es para ácidos insaturados sustituidos del tipo $\text{R}=\text{CHCOOH}$.



Enlace de hidrógeno

- El enlace de hidrógeno es un tipo especial de interacción entre un grupo donador de un protón (XH) y un átomo aceptor de protones, por medio del cual el átomo de hidrógeno sirve de puente entre los dos átomos electronegativos

El enlace OH como ejemplo:

- El enlace OH puede observarse en dos formas
- i) Libre: Solo perceptible en fase gaseosa o muy diluido de (3 700-3 500) **cm⁻¹**.
- ii) Asociado que se presentan de (3 450-3 200) **cm⁻¹**
- a) Intermolecular, es función de la concentración.
- b) Intramolecular, no es función de la concentración.

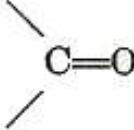
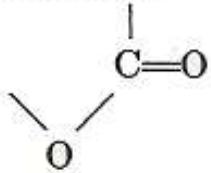
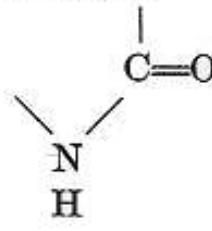
Tensión del anillo

TABLA 4.4

EFECTO DE LA TENSIÓN DEL ANILLO EN LAS FRECUENCIAS DE ALARGAMIENTO DE LOS ENLACES C=C Y C-H EN ALGUNOS CICLOALQUENOS.

| Hidrocarburo | Ángulo de enlace (grados) | $\bar{\nu}$ de ABSORCION cm^{-1} | |
|--------------|------------------------------|---|--------------------------|
| | | Alargamiento del $C = C$ | Alargamiento del $C - H$ |
| Ciclohexeno | 120 | 1 646 | 3 017 |
| Ciclopenteno | 110 | 1 611 | 3 045 |
| Ciclobuteno | 94 | 1 571 | 3 070 |

TABLE 3-6 Effect of Ring Size on the Position of the Carbonyl Stretching Frequency in Ketones, Lactones, and Lactams†

| | Carbonyl stretching frequency, cm^{-1} | | |
|-----------|---|--|---|
| | Ketones | Lactones | Lactams |
| Ring size |  |  |  |
| 4 | 1780 | 1818 | 1745 |
| 5 | 1745 | 1770 | 1700 |
| 6 | 1715 | 1735 | 1677 |
| 7 | 1705 | 1727 | 1675 |

† Data from Ref. 6, p. 152.

Desarrollo de la Espectroscopia Infrarroja

1700 Fourier desarrolló el método matemático de transformada, Transformada de Fourier.

1800 Herschel descubrió la radiación Infrarroja

1891 Michelson publicó el diseño de su interferómetro.

1905 los experimentos de Coblenz llevaron a la obtención de espectros de compuestos orgánicos e inorgánicos.

1930 se incrementó el interés en la aplicación a la Química Analítica.

1947 Wright y Hersher desarrollaron el espectrofotómetro dispersivo de doble haz.

1949 Fellgett descubrió las ventajas de multiflexión de las Transformada de Fourier.

1949 Barer y colaboradores unieron la espectroscopia infrarroja con la microscopía.

1954 Jacquinot descubrió la ventaja de llevar a cabo la Transformada de Fourier.

1965 Cooley y Tuçey descubrieron el algoritmo de la transformada de Fourier rápida FFT.

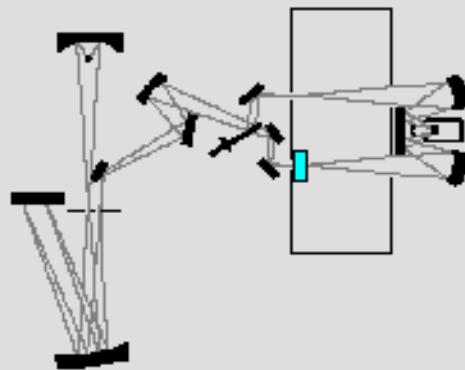
1969 Digilab comercializó el FT IR con microcomputadora.

1980 s Fueron ampliamente utilizados los FTIR combinados con computadoras personales haciéndolo un método de análisis efectivo versátil y de bajo costo. Los microespectrofotómetros proporcionan microanálisis de alta calidad.

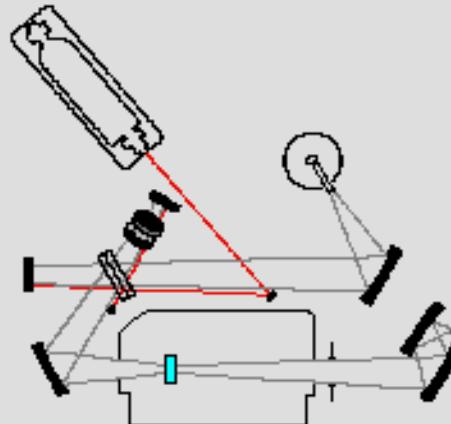
1983 Spectra-Tech y Digilab desarrollaron el primer microespectrofotómetro FTIR.

Espectrómetros

Introduction to Spectroscopy



Classical

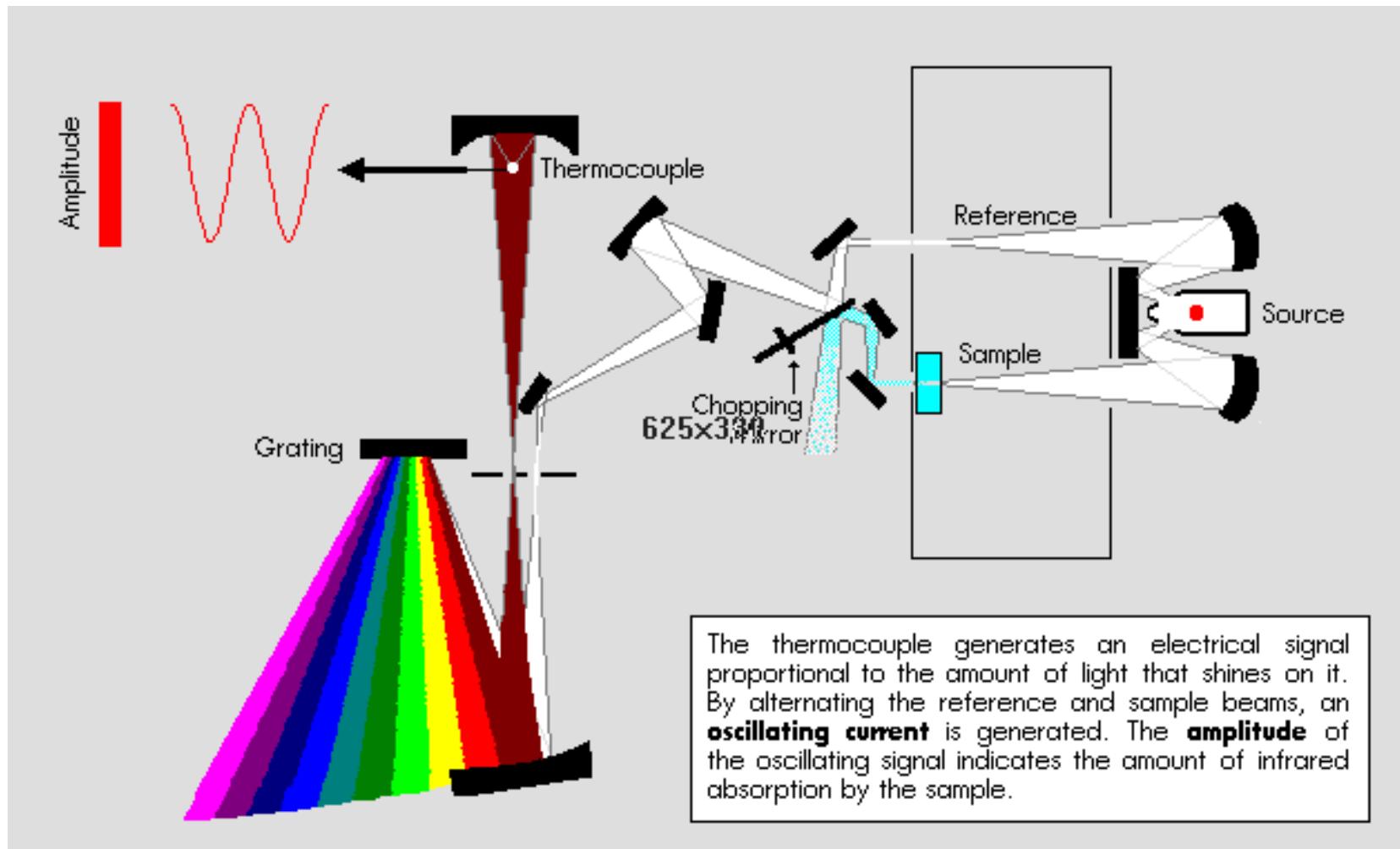


Modern

Measurement of an Infrared Spectrum

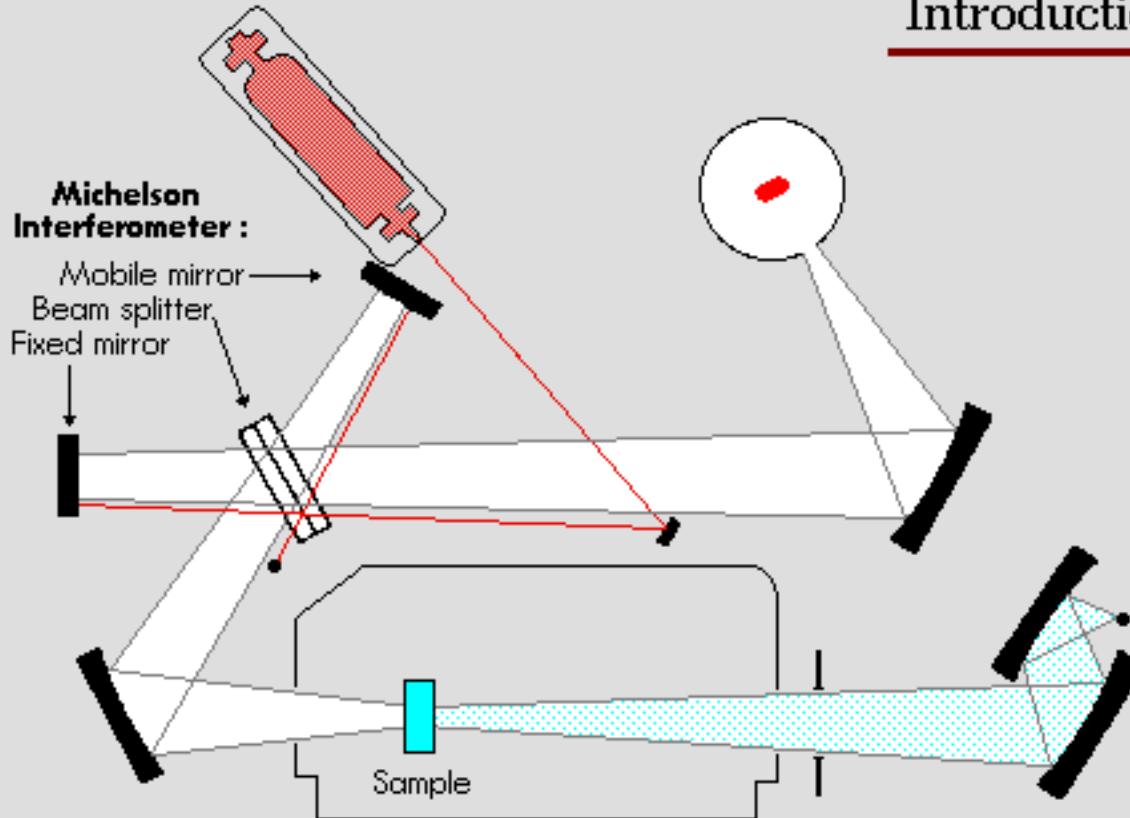
There are two major types of infrared spectrometers: **classical (dispersive)** and the **modern (Fourier Transform, or FT)**. Except for some important advantages of the FT method (mentioned later), both types of instruments produce the same information.

Dispersivo



FTIR

Introduction to Spectroscopy



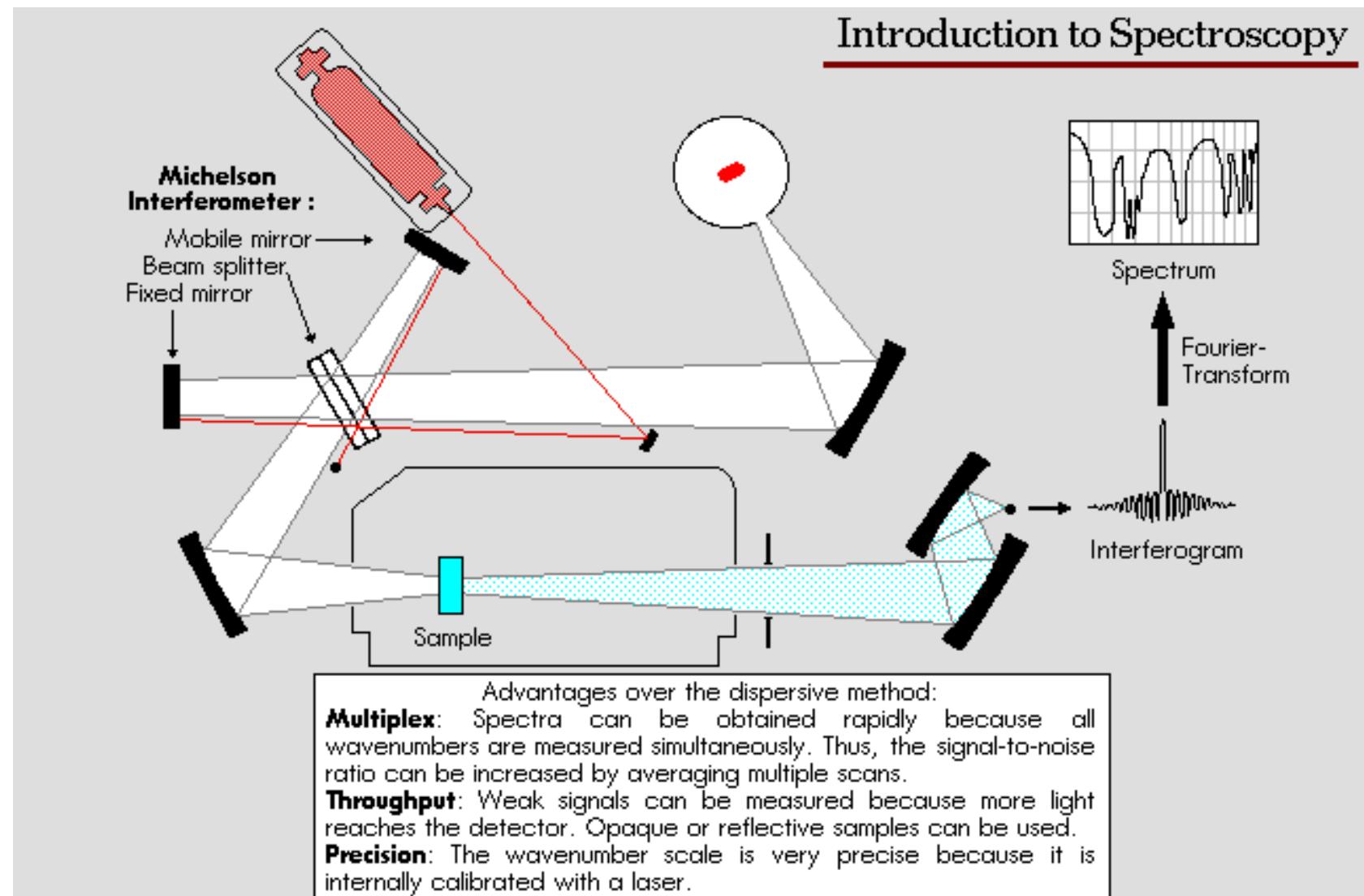
The same information can be obtained by the modern Fourier-Transform (FT) spectrometer. The most important difference between this type and the classical type is the use of a **Michelson interferometer**, rather than a diffraction grating.

VENTAJAS DEL ESPECTROFOTOMETRO FTIR CONTRA EL DISPERSIVO

| ESPECTROFOTOMETRO FTIR | ESPECTROFOTOMETRO DISPERSIVO |
|--|---|
| 1. VENTAJAS MULTIPLES (VENTAJAS DE FELLGETT). | <ul style="list-style-type: none"> - - - Se miden sucesivamente las frecuencias. - Un solo barrido. |
| 2. VENTAJA DE JAQUINOT. | <ul style="list-style-type: none"> - Sólo el 10% de la energía de la lámpara se aprovecha (no hay rendijas). - Misma razón SEÑAL/RUIDO. |
| 3. VENTAJA DE CONNES. | <ul style="list-style-type: none"> - Usa una diferencia de rayo láser Helio-Neón. - Da una calibración de 0.01 cm^{-1}. |
| 4. VENTAJAS DE RESOLUCIÓN. | <ul style="list-style-type: none"> - Usa rendijas. - La resolución varía según la abertura de las rendijas. - Hay discontinuidad por la red de dispersión y los filtros. - - La respuesta depende de la velocidad del monocromador, que es de minutos. - La velocidad mínima es de 5 minutos. |
| 5. VELOCIDAD. | <ul style="list-style-type: none"> - La electrónica que utiliza tiene una respuesta de segundos. - Debido a la rapidez se puede acoplar a un cromatógrafo de Gases. |
| 6. VENTAJAS DE OPERACIÓN. | <ul style="list-style-type: none"> - Capacidad de memoria para guardar de 3 a miles de espectros según se amplíe la memoria del equipo. - Puede hacer uno o más barridos de la señal de fondo. - Puede hacer la diferencia de espectros que es de gran ayuda para el análisis cualitativo y cuantitativo. |

- El análisis de Fourier del interferograma reconstruye el espectro, a partir del cual surge el interferograma. El espectro es la transformada de Fourier del interferograma.

Características



Espectrofotómetro FTIR de un solo haz

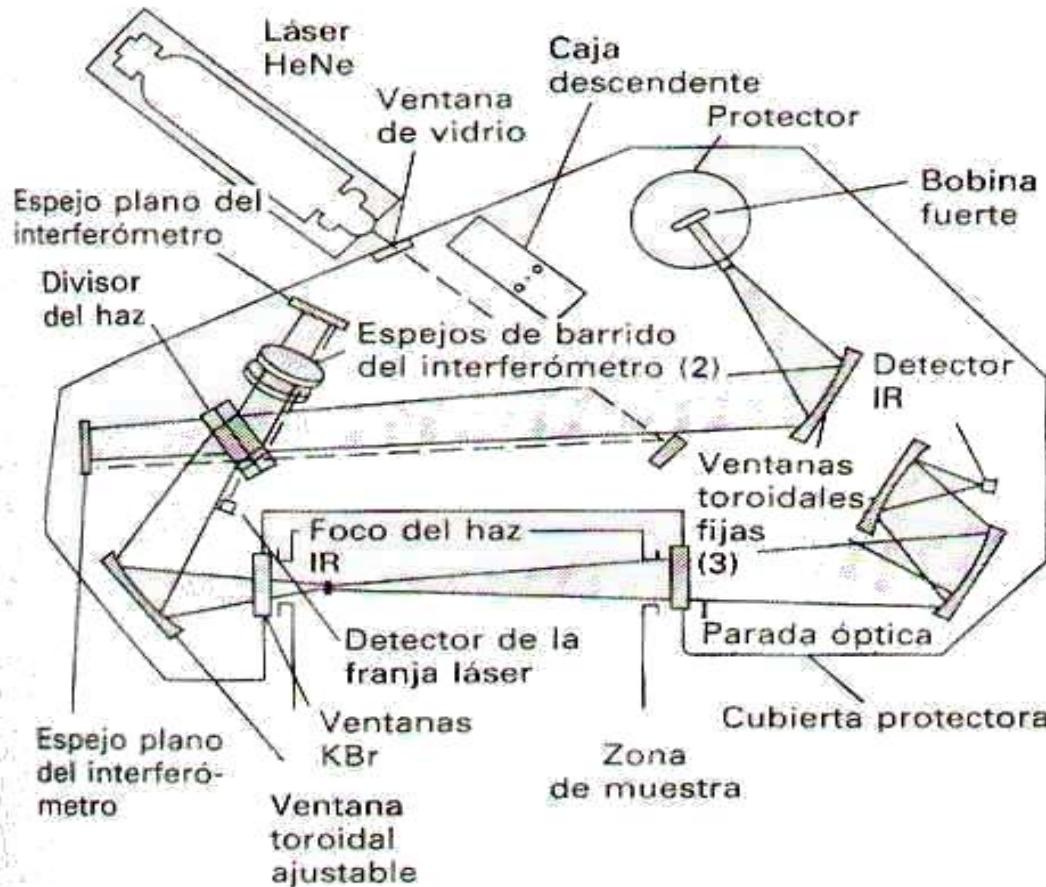


FIGURA 4. 16. Espectrómetro FTIR de un solo haz.

Fuentes de radiación

Las fuentes de infrarrojo, consisten en un sólido inerte que se calienta eléctricamente a una temperatura comprendida entre (1 500 y 2 200) K. Como resultado se obtiene una radiación continua que se aproxima a la del cuerpo negro. A estas temperaturas la máxima intensidad radiante se produce entre (5 000 y 5 900) cm^{-1} (de 2 a 1,7 μm). A longitudes de onda mayores, la intensidad decrece suavemente hasta llegar a ser el 1% del máximo a 670 cm^{-1} (15 μm), a menores longitudes de onda la disminución es mucho más rápida, y se produce una reducción de intensidad análoga a los 10 000 cm^{-1} (1 μm).

El emisor de *Nernst*

El emisor de *Nernst* está constituido por óxidos de tierras raras, y tiene forma cilíndrica con un diámetro de (1 a 2) mm y una longitud de unos 20 mm. Los extremos del cilindro están unidos a unos conductores de platino que permiten el paso de la electricidad lo que permite alcanzar temperaturas comprendidas entre (1 200 y 2 200) K. La lámpara de *Nernst* tiene un coeficiente de resistencia eléctrica respecto a la temperatura que es muy negativo, y debe calentarse externamente hasta el rojo oscuro para que la corriente sea suficiente como para mantener la temperatura deseada. Debido a que la resistencia disminuye con el aumento de temperatura, el circuito de la fuente se ha de diseñar para limitar la corriente; si no fuera así, la lámpara se calentaría tanto que se destruiría.

La fuente Globar

Un *Globar* es una varilla de carburo de silicio, que por lo general tiene unos 50 mm de longitud y 5 mm de diámetro. Se calienta también eléctricamente (1 300 a 1 500) K y tiene la ventaja de poseer un coeficiente de resistencia positivo. Por otra parte, es necesario enfriar los contactos eléctricos con agua para evitar la formación de un arco. Las energías espectrales del *Globar* y del emisor de *Nernst* son semejantes, excepto en la región inferior a 5 μm , donde el *Globar* se distingue por tener una mayor energía.

La fuente de filamento incandescente

Una fuente de intensidad algo menor, aunque de vida útil más prolongada en comparación con un *Globar* o un emisor de *Nernst*, consiste en una espiral muy apretada de alambre de níquel-cromo, que se calienta por el paso de una corriente eléctrica. Alambres de rodio, introducidos en el interior de cilindros de cerámica, constituyen una fuente de emisión con propiedades semejantes.

El arco de mercurio

Para la región espectral del infrarrojo lejano ($\lambda > 50 \mu\text{m}$), ninguna de las fuentes térmicas descritas hasta aquí proporciona suficiente energía para una detección adecuada. En este caso, se utiliza un arco de mercurio de alta precisión. Este dispositivo consiste en un tubo de cuarzo que contiene vapor de mercurio a una presión mayor que una atmósfera. El paso de la electricidad a través del vapor origina una fuente de plasma que proporciona una radiación continua en la región del infrarrojo lejano.

La lámpara de filamento de tungsteno

Una lámpara de filamento de tungsteno ordinario es una fuente adecuada para la región del infrarrojo cercano de 4 000 a 12 800 cm^{-1} (2,5 a 0,78 μm).

La fuente láser de dióxido de carbono

Para el control de la concentración de ciertos contaminantes atmosféricos y para determinar especies absorbentes en disoluciones acuosas, se utiliza como fuente de infrarrojo un láser sintonizable de dióxido de carbono. Un láser de dióxido de carbono produce una banda de radiación en el intervalo de (900 a 1 100) cm^{-1} (11 a 9 μm) que está constituida por unas 100 líneas discretas y poco espaciadas. Cualquiera de esas líneas se puede elegir para el control del láser. Aunque el intervalo de longitudes de onda disponible es limitado, la región de (900 a 1 100) cm^{-1} es particularmente rica en bandas de absorción (que provienen de modos de tensión interactivos). Por ello, esta fuente resulta útil para la determinación de algunas especies de gran interés como el amoniaco, butadieno, benceno, etanol, dióxido de nitrógeno y tricloroetileno. Una propiedad importante de las fuentes de laser es la cantidad de energía disponible en cada línea, la cual es varios órdenes de magnitud mayor que la de fuentes de cuerpo negro.

-

Detectores de infrarrojo

Los detectores de infrarrojo son en general de tres tipos:

- (1) detectores térmicos;
- (2) detectores piroeléctricos (detectores térmicos muy especializados);
- (3) detectores fotoconductores.

Los dos primeros se encuentran por lo común en fotómetros y en espectrofotómetros dispersivos. Los dos últimos también se encuentran en instrumentos multiplex de Transformada de *Fourier*.

Detectores térmicos

Los detectores térmicos, cuya respuesta depende del efecto calorífico de la radiación, se emplean para la detección de todas las longitudes de onda del infrarrojo, excepto la más cortas. Con estos dispositivos se mide el incremento de temperatura que resulta cuando un pequeño cuerpo negro absorbe la radiación. La potencia radiante del haz de un espectrofotómetro de infrarrojo es muy baja (10^{-7} a 10^{-9}) W, por lo que la capacidad calorífica del elemento absorbente debe ser lo más pequeña posible para producir un cambio de temperatura detectable. Además se hace todo lo posible para reducir al mínimo el tamaño y el espesor del elemento absorbente y concentrar todo el haz infrarrojo en su superficie. Sin embargo, en el mejor de los casos, los cambios de temperatura se limitan a unas pocas milésimas de grado *Kelvin*.

Termopares

En su forma más simple, un termopar consiste en un par de uniones que se forman soldando los extremos de dos piezas de un metal como bismuto, a otro metal distinto como el antimonio. Entre las dos uniones se genera un potencial que varía en función de su diferencia de temperatura.

Los detectores de este tipo que se utilizan para la radiación infrarroja se montan con hilos muy finos, o bien por evaporación de los metales sobre un soporte no conductor. En cualquier caso, la unión se ennegrece (para mejorar su capacidad de absorber calor), y se sella en una cámara de vacío con una ventana transparente a la radiación infrarroja

Un detector de termopar bien diseñado, es capaz de responder a diferencias de temperatura de 10^{-6} K. Este valor corresponde a una diferencia de potencial de aproximadamente (6 a 8) $\mu\text{V}/\mu\text{W}$. El termopar de un detector de infrarrojo es un dispositivo de baja impedancia, y por lo general se conecta a un preamplificador de alta impedancia como el circuito con transistor de efecto de campo.

Bolómetros

Un bolómetro es un tipo de termómetro de resistencia construido con bandas de metales como platino o níquel, o de un semiconductor; este último caso de denomina *termistor*. Estos materiales presentan un cambio de resistencia relativamente grande con la temperatura. El elemento sensible suele ser pequeño y está pintado de color negro para absorber el calor radiante. Los bolómetros no se utilizan tanto como otros detectores de infrarrojo para la región del infrarrojo medio. Sin embargo, un bolómetro de germanio, que trabaja a 1,5 K, es un detector ideal para la radiación comprendida en el intervalo de (5 a 400) cm^{-1} (2 000 a 25 μm).

Detectores piroeléctricos

Los detectores piroeléctricos se construyen con láminas cristalinas de materiales piroeléctricos, los cuales son aislantes (materiales dieléctricos) con unas especiales propiedades térmicas y eléctricas. En la construcción de detectores de infrarrojo el material piroeléctrico más utilizado es el sulfato de triglicina, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ (normalmente deuterado o con una fracción de glicina sustituida por alanina).

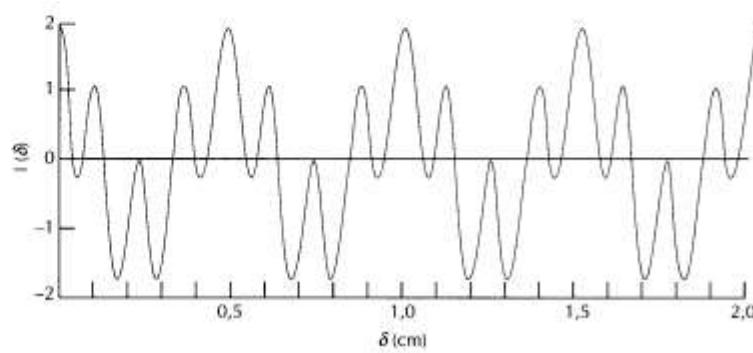
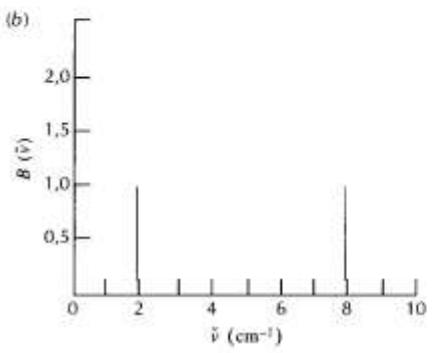
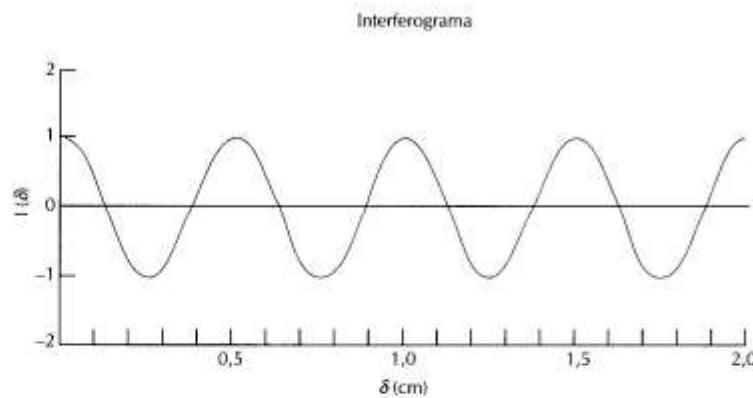
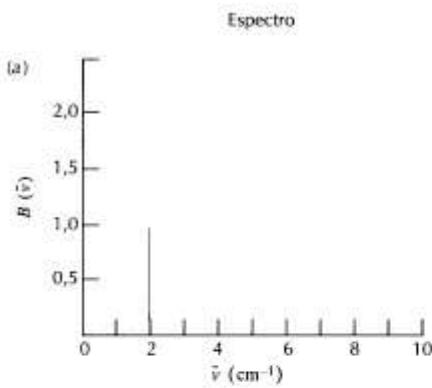
Los detectores piroeléctricos tienen unos tiempos de respuesta lo suficientemente rápidos como para poder seguir las variaciones en la señal de dominio de tiempo de un interferómetro. Por este motivo, la mayoría de los espectrofotómetros de infrarrojo con Trasformada de *Fourier* emplean este tipo de detector.

Detectores fotoconductores

El detector de telururo de cadmio y mercurio para infrarrojo consiste en una delgada película de un material semiconductor, como sulfuro de plomo, telururo de cadmio y mercurio fotoconductor, o antimoníuro de indio, depositada sobre una superficie de vidrio no conductora y sellada en una cámara al vacío para proteger el semiconductor de la atmósfera. En estos materiales, la absorción de radiación promueve electrones de valencia no conductores a estados conductores de más alta energía, diminuyendo así la resistencia eléctrica del semiconductor. Por lo común, se coloca en serie un fotoconductor, que usa fuente de voltaje y una resistencia; la caída de voltaje a través de la resistencia sirve como medida de la potencia del haz de radiación.

Los detectores de fotones de sulfuro de plomo son los transductores más ampliamente utilizados para la región espectral del infrarrojo cercano de (10 000 a 333) cm^{-1} (1 a 3 μm). Pueden funcionar a temperatura ambiente. Los detectores fotoconductores de telururo de cadmio y mercurio se utilizan para el infrarrojo medio y lejano. Estos detectores se han de enfriar con nitrógeno líquido (77 K) para minimizar el ruido térmico. Las longitudes de onda de corte y otras muchas propiedades de estos detectores dependen de la relación mercurio–cadmio, la cual se puede modificar continuamente.

El detector de telururo de cadmio y mercurio, que ofrece unas características de respuesta superiores a las de los detectores piroeléctricos encuentran también una gran aplicación en los espectrómetros de Transformada de *Fourier*, en particular aquellos que se acoplan a equipos de Cromatografía de gases.



La figura superior muestra el interferograma producido por una radiación monocromática de 2 cm^{-1} . La inferior muestra el interferograma que resulta de una fuente con dos ondas monocromáticas, de 2 cm^{-1} y de 8 cm^{-1} .

Conversión de una señal de interferencia a un espectro

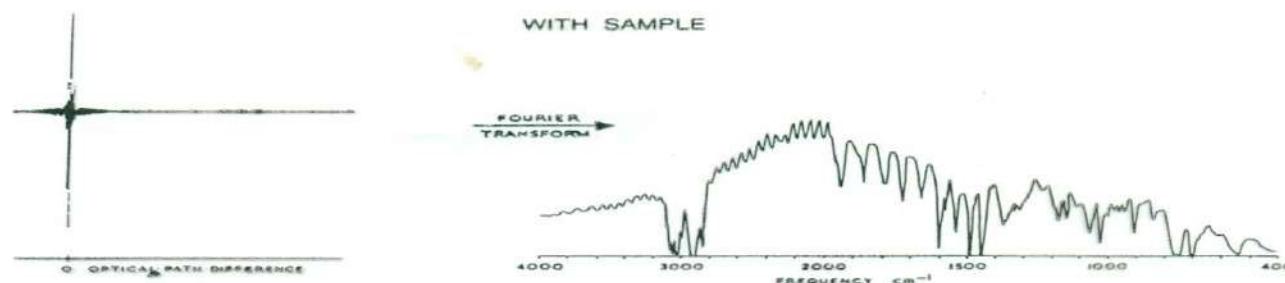


Figure 3 Fourier Transformation

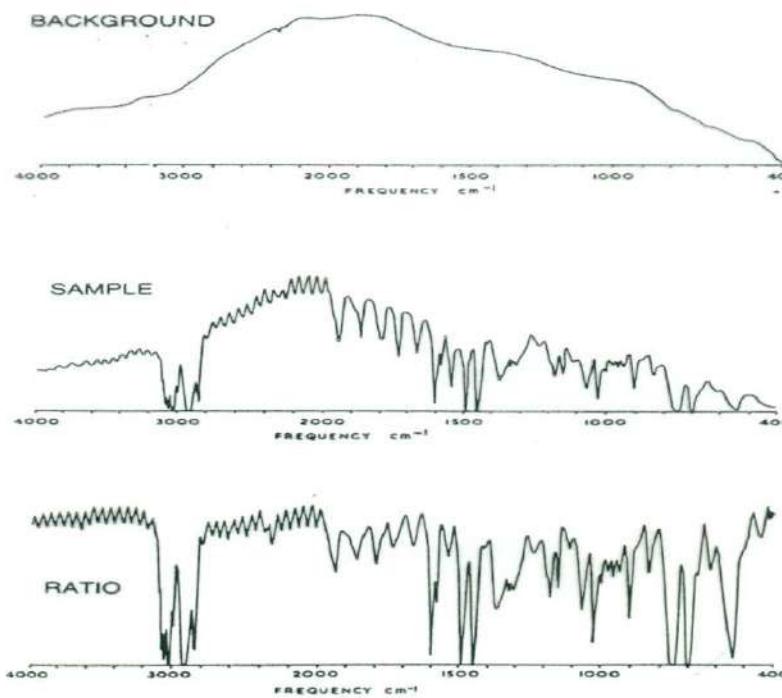


Figure 4 Background, Sample and Ratioed Spectra

Procedimientos por reflexión

Reflexión Especular

Este accesorio permite estudiar la reflectancia, es decir la luz reflejada por la muestra en una dirección de observación simétrica a la incidente. Está indicado para muestras que reflejan un mínimo de radiación. Aplicando a este espectro una transformación matemática, conocida como Kramers-Kroning se obtiene un espectro en pseudo absorbencia, equivalente al que se obtendría por absorción.

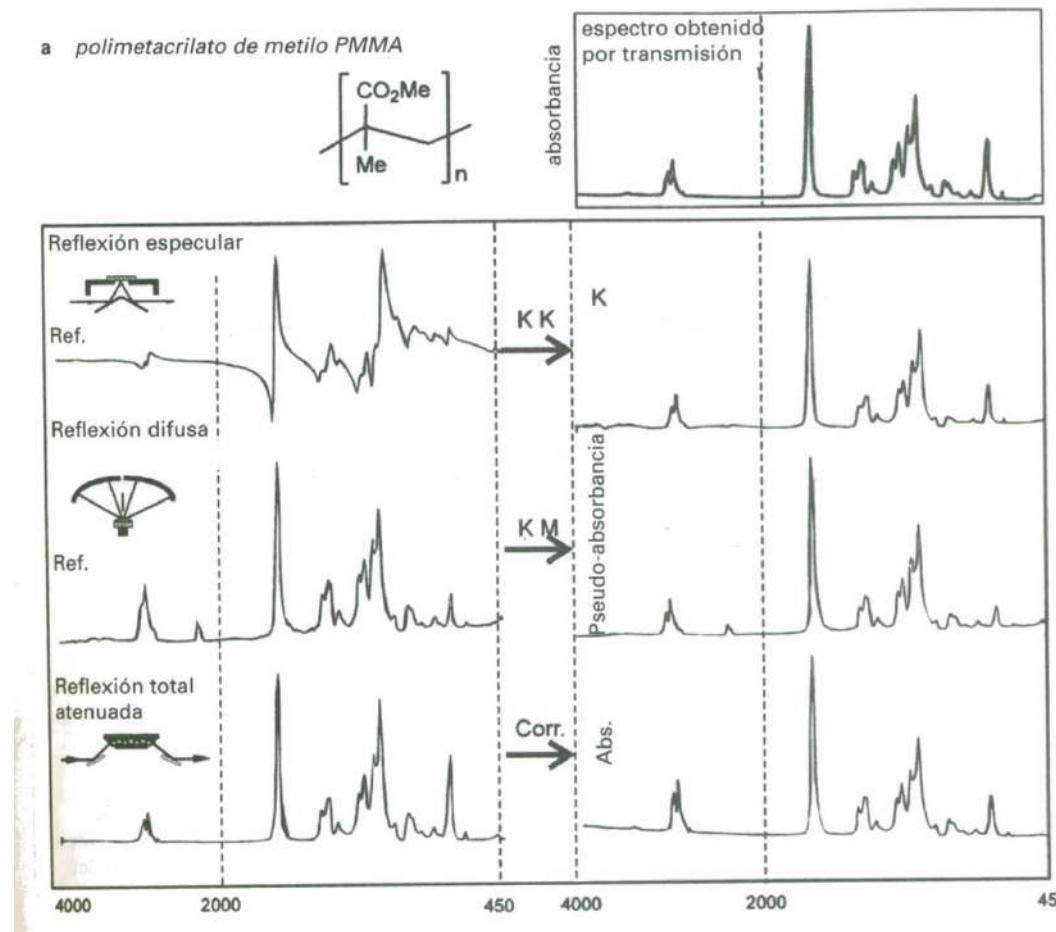
Reflexión Difusa

El dispositivo permite recoger, mediante un conjunto de espejos planos y elípticos gran parte de la luz difundida por la muestra finamente dispersada previamente en KBr en polvo. Este espectro puede mejorarse mediante la corrección de Kubelka-Munk.

Reflexión total atenuada (ATR)

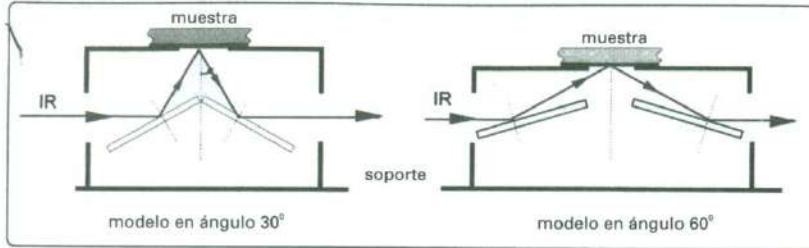
El principio de ATR consiste en someter el haz óptico a una o más reflexiones en la interfase entre un material transparente en el IR, paralelepípedo o trapezoidal, de índice de refracción n elevado, sobre el que se deposita la muestra. Si el ángulo de incidencia es superior al ángulo crítico, la luz penetra débilmente en la muestra a una profundidad que depende de la longitud de onda, de los índice de refracción del cristal y de la muestra y del ángulo de incidencia.

Espectros en reflexión, se presenta una muestra de plexiglás en tres tipos de reflexiones. A la izquierda, los espectros brutos y a la derecha los espectros después de la corrección Kramers-Kroning, Kubelka.-Munk y ATR,

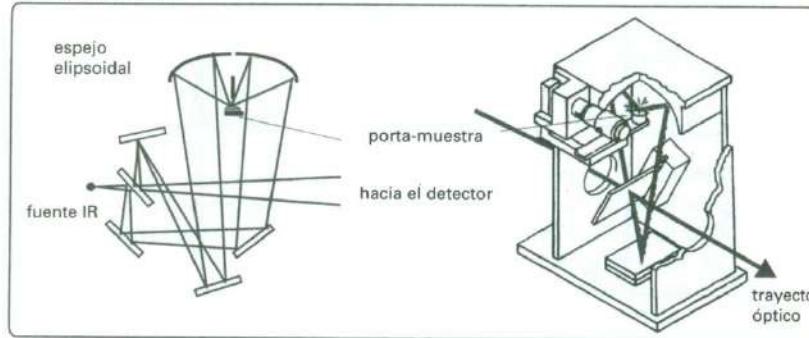


Accesorios que permiten el estudio de muestras por reflexión

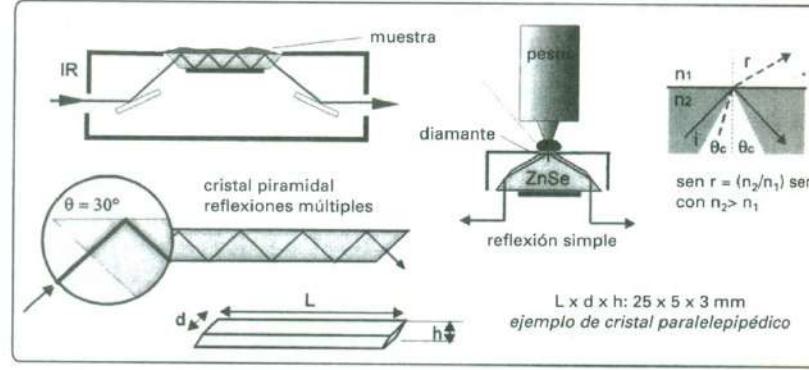
a reflexión especular



b reflexión difusa



c reflexión totalmente atenuada



Presentación externa

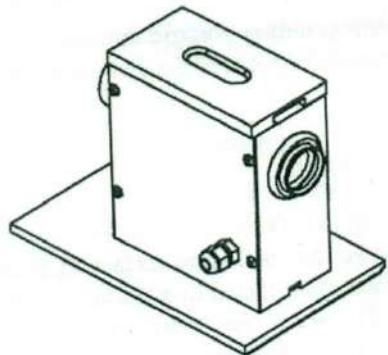


Figure 1 The HATR with a Sample Trough

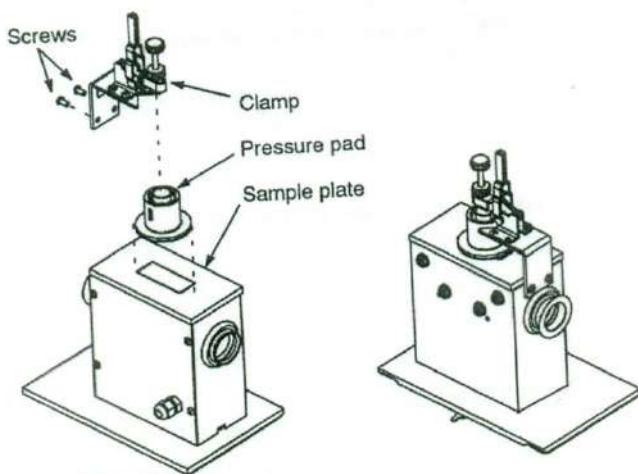


Figure 6 Installing the Pressure Clamp

Microscopía Infrarroja



Espectrofotómetro FTIR 1600



Espectrofotómetro FTIR 1600 con accesorio de ATR



Espectrofotómetro FTIR Spectrum 100



Espectrofotómetro FTIR Spectrum 100 con ATR de diamante





CALIBRACIÓN Y CUIDADOS DEL INSTRUMENTO FTIR

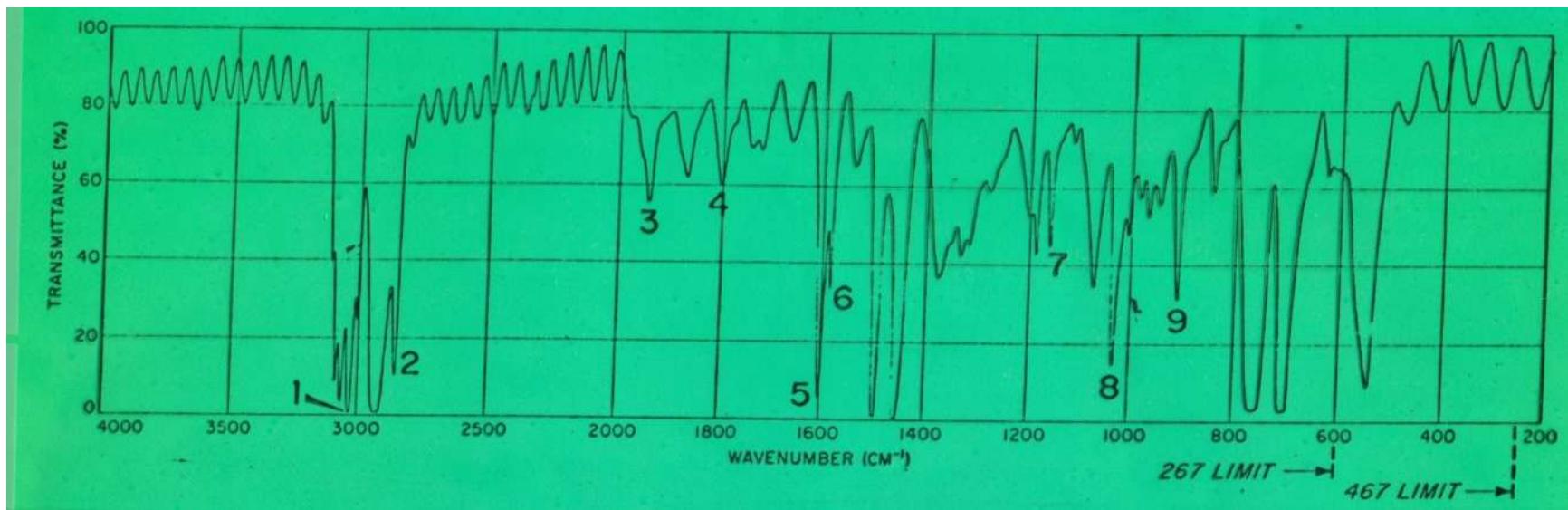
CUIDADOS.

- **Colocación en un lugar libre de:**
 - * **Humedad**
 - * **Atmósferas corrosivas**
 - * **vibraciones**
- **Si se cambia de lugar, asegurar el péndulo y los tornillos.**
- **Cambiar el desecante por lo menos cada 4 meses.**
- **Sopletear el sistema óptico con nitrógeno o helio seco cada 6 meses.**
- **De preferencia, mantener encendida la fuente todo el tiempo.**
- **Mantener en la mínima intensidad la pantalla del equipo cuando no se use.**

CALIBRACIÓN.

- **Comprobar que la energía de la fuente se encuentre entre 70-80 %.**
- **Utilizar la película de poliestireno (banda de $1601/\text{cm}^{-1}$).**

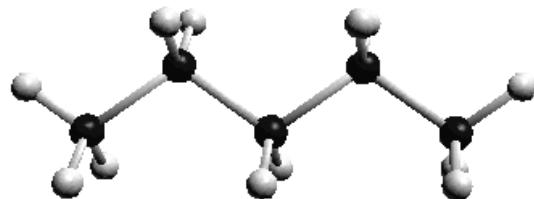
Espectro del Poliestireno



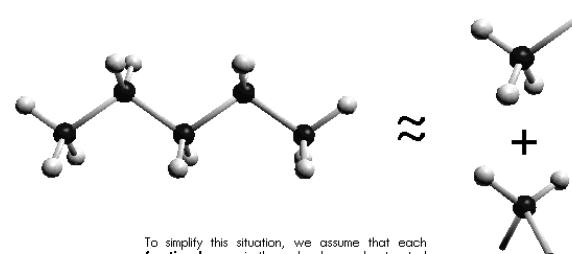
| CALIBRATION PEAK | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| WAVENUMBER CM^{-1} (VACUUM) | 3027.1 | 2850.7 | 1944.0 | 1801.6 | 1601.4 | 1583.1 | 1154.3 | 1028.0 | 906.7 |

¿Como estudiar el comportamiento espectral de una molécula?

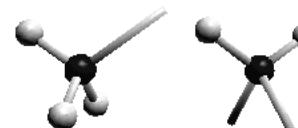
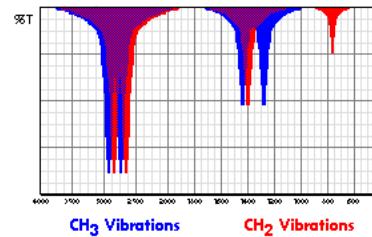
- Fragmentando la molécula



Pentane (C_5H_{12}) has 17 atoms, and $3(17)-6 = 45$ normal modes! Obviously it would be difficult to analyze each mode (although it has been done).



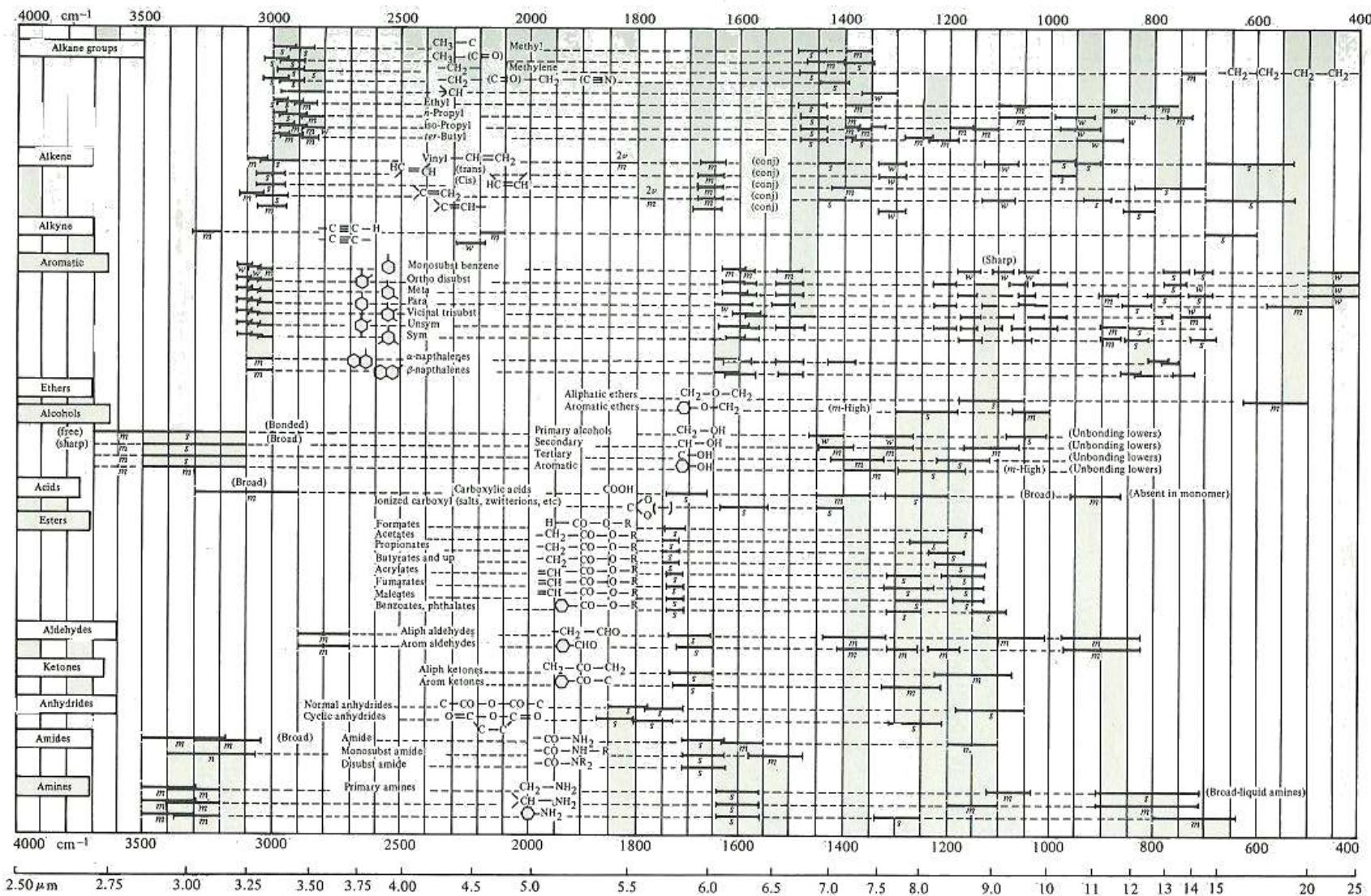
To simplify this situation, we assume that each **functional group** in the molecule can be treated independently. For example, a methyl group (CH_3) should have the same normal modes no matter where it is attached.



Each functional group therefore has a set of **group frequencies** which correspond to the normal modes for the group.

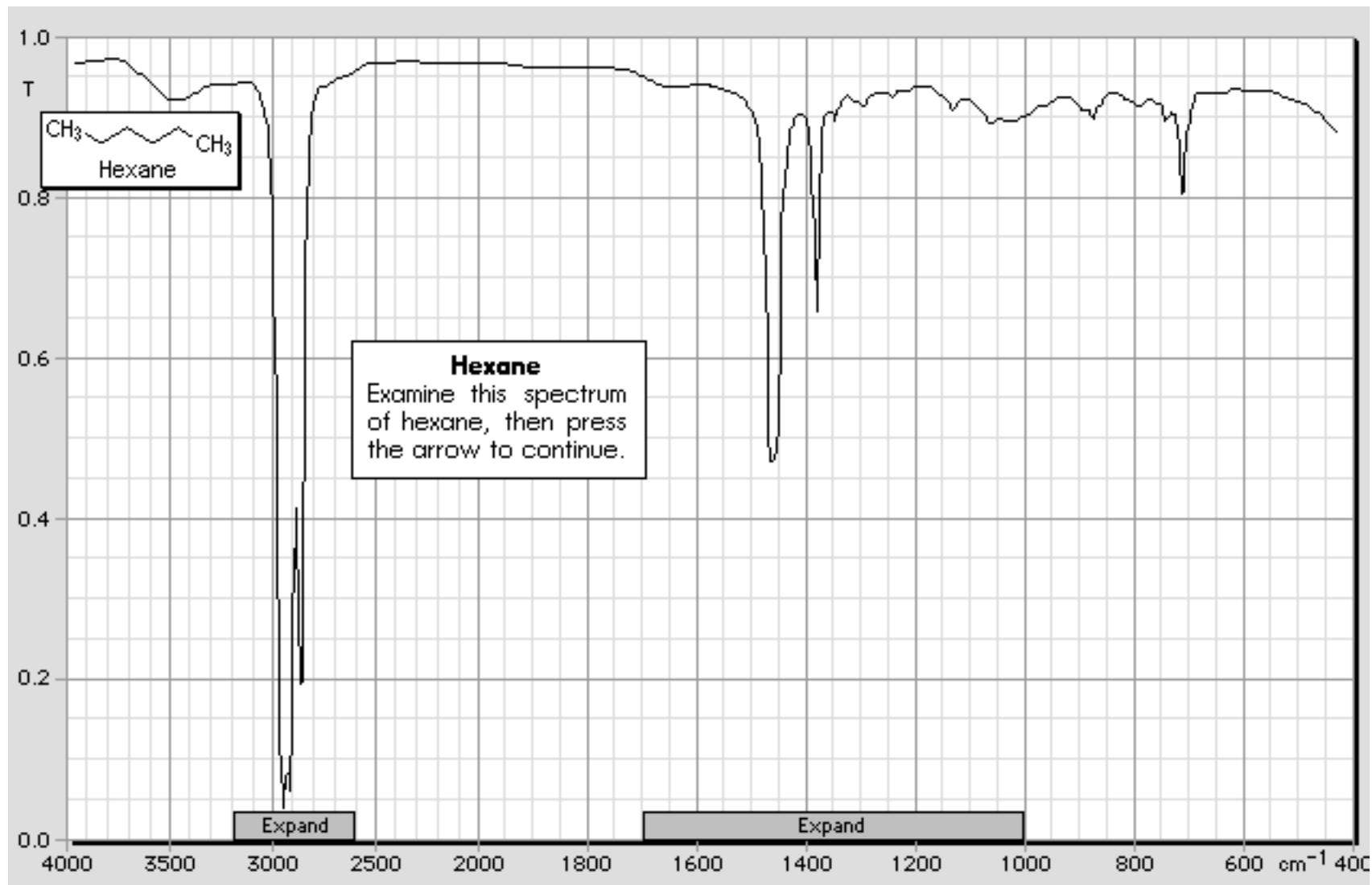
La identificación de las bandas de absorción características, causadas por grupos funcionales diferentes, es la base para la interpretación de espectros infrarrojos.

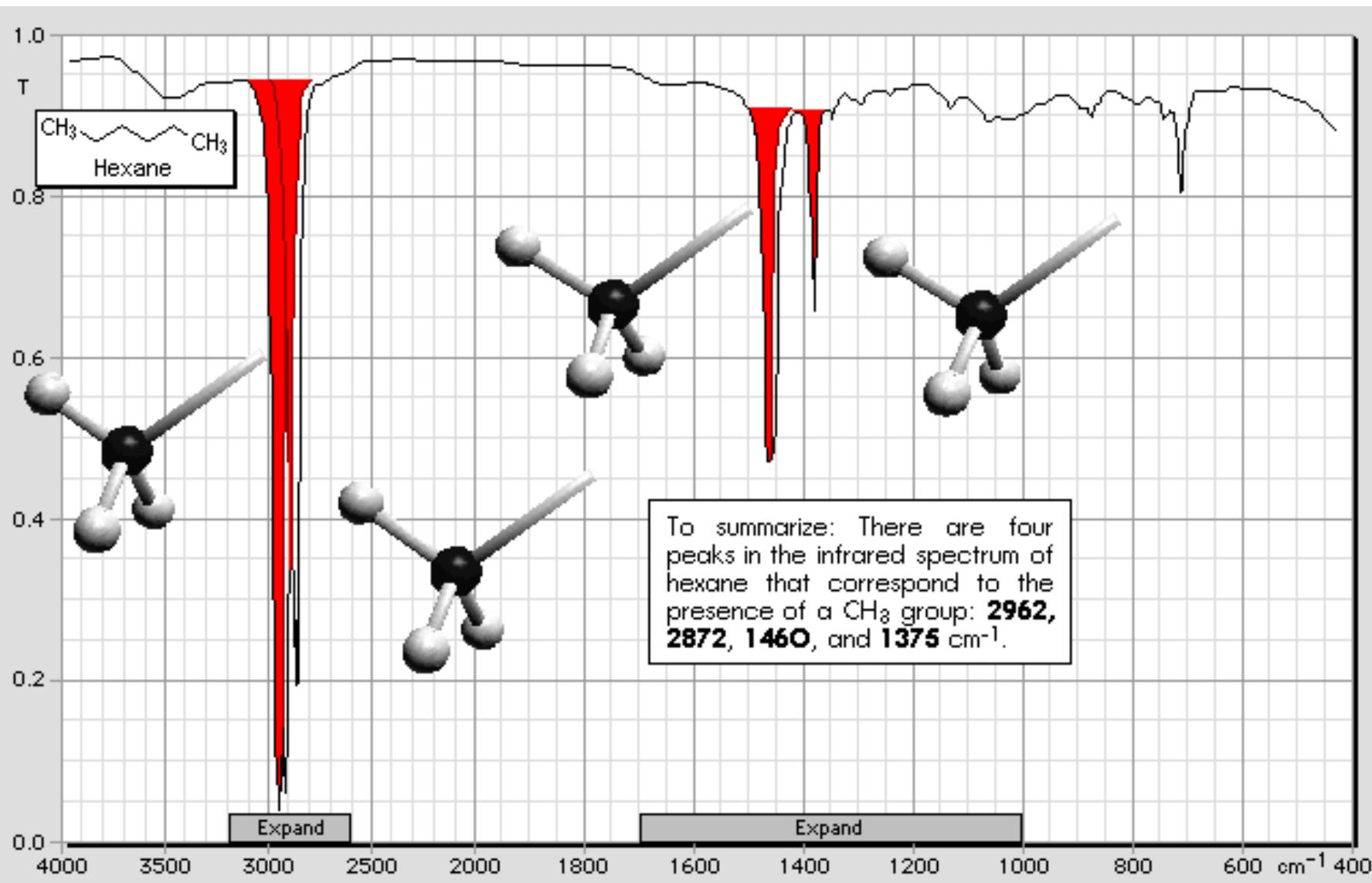
| λ (μm) | ν -cm^{-1} | Enlace y tipo de vibración |
|--------------------------------|-------------------------|--|
| 2,7-3,0 | 3 750–3 300 | O–H, N–H (alargamiento) |
| 3,0-3,3 | 3 300–3 000 | -C≡C–H, >C=CH-, Ar–H, (C–H de alargamiento) |
| 3,3-3,7 | 3 000–2 700 | -CH ₃ , -CH ₂ -, -C–H, -COH, (C–H de alargamiento) |
| 4,2-4,7 | 2 400–2 100 | C≡C, C≡N, (alargamiento) |
| 5,2-6,0 | 1 900–1 650 | C=O (alargamiento en ácidos, aldehído, cetona, amida, éster,etc.) |
| 6,2-6,6 | 1 680–1 500 | >C=C< alifáticos y aromáticos , >C=N– (alargamiento) |
| 6,7-7,7 | 1 475–1 300 | C–H, (deformación) |
| 8,3-10,0 | 1 200–1 000 | C–N, C–O, (alargamiento) |
| 10,0-15,4 | 1 000– 650 | >C=CH-, Ar–H, (C–H, deformación fuera del plano) |

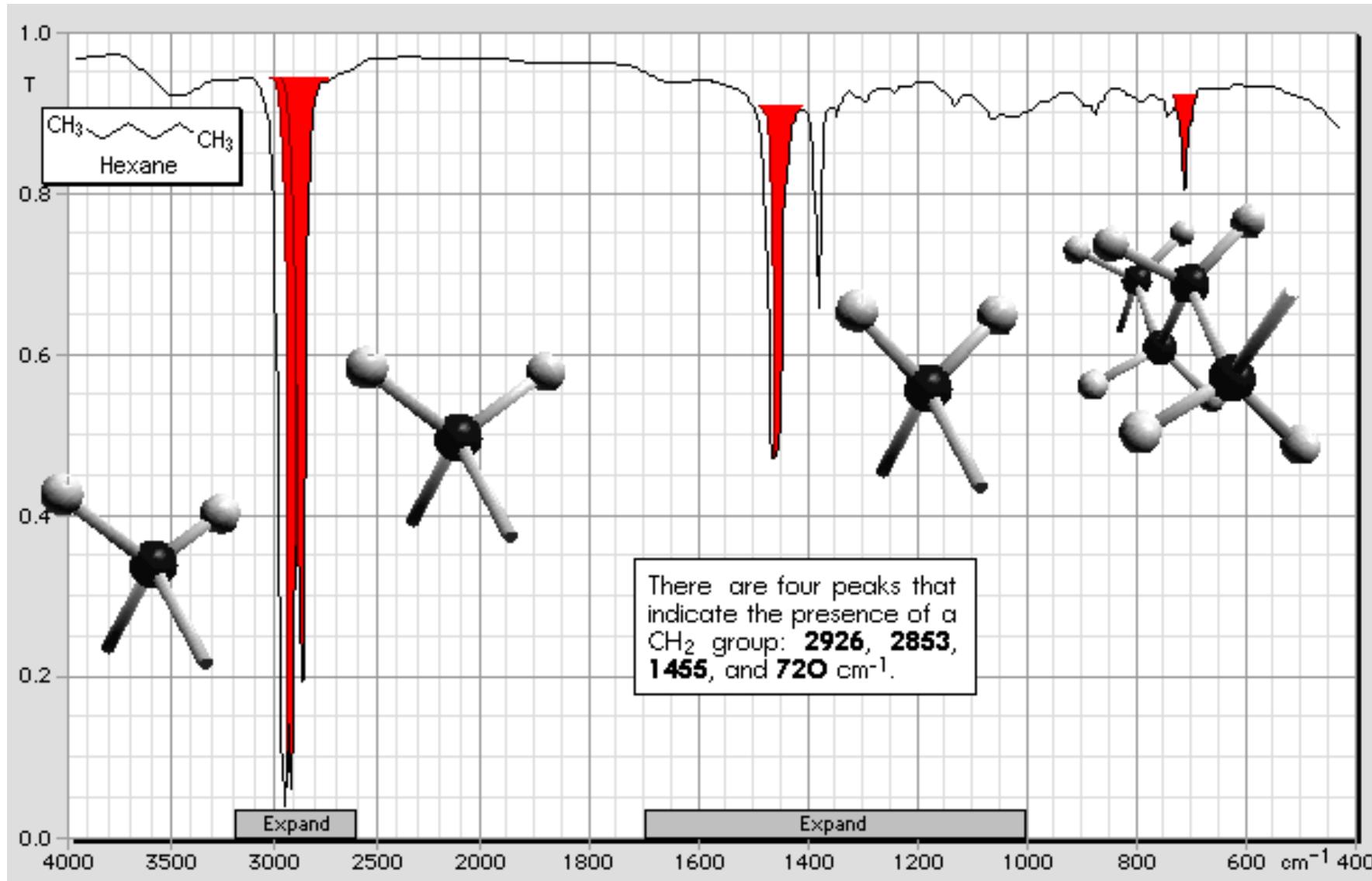


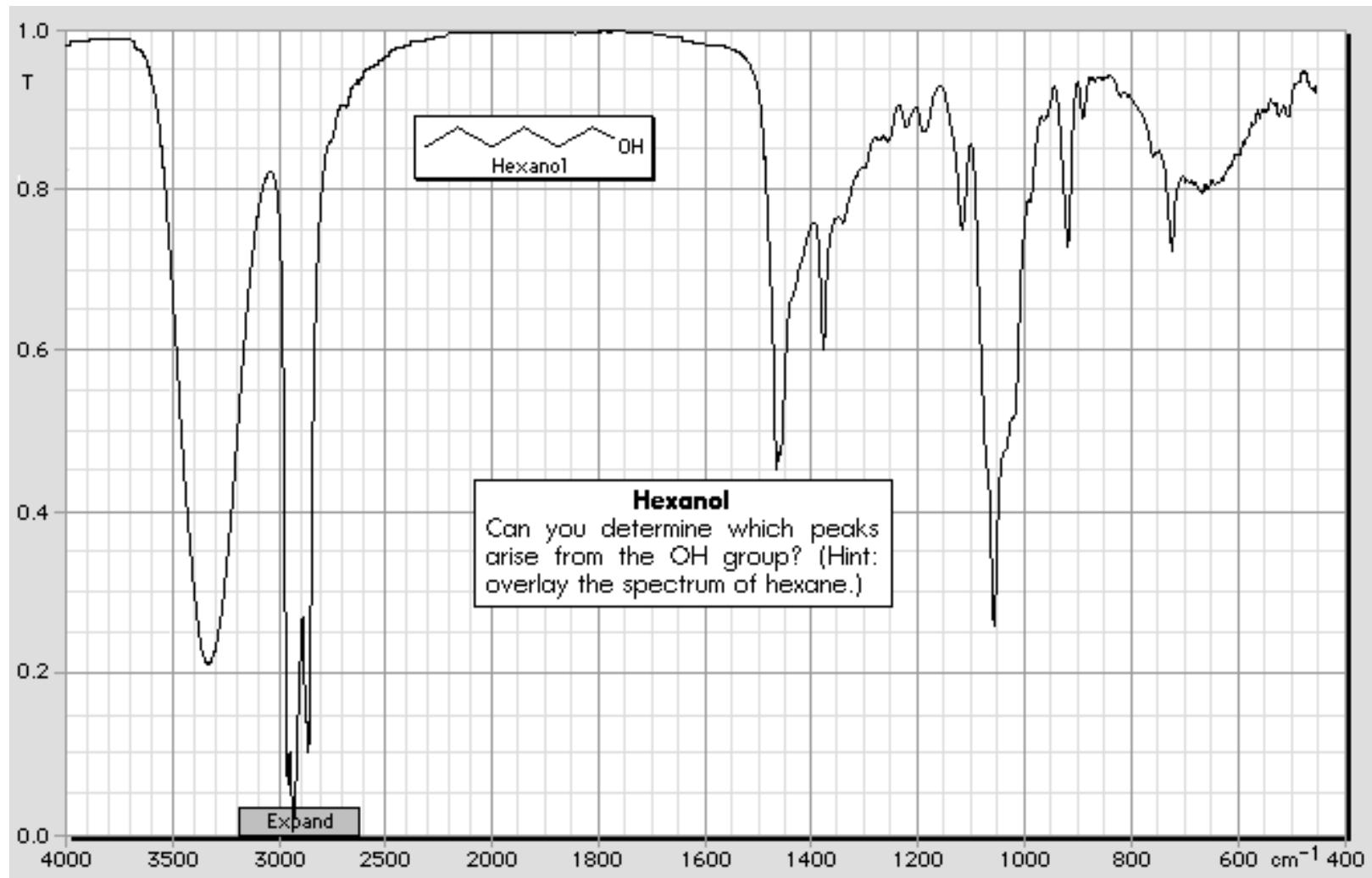
Frecuencias características de los grupos en la región Infrarroja enlistadas de acuerdo a la clase de compuestos. Tabla de Colthup, primera parte.

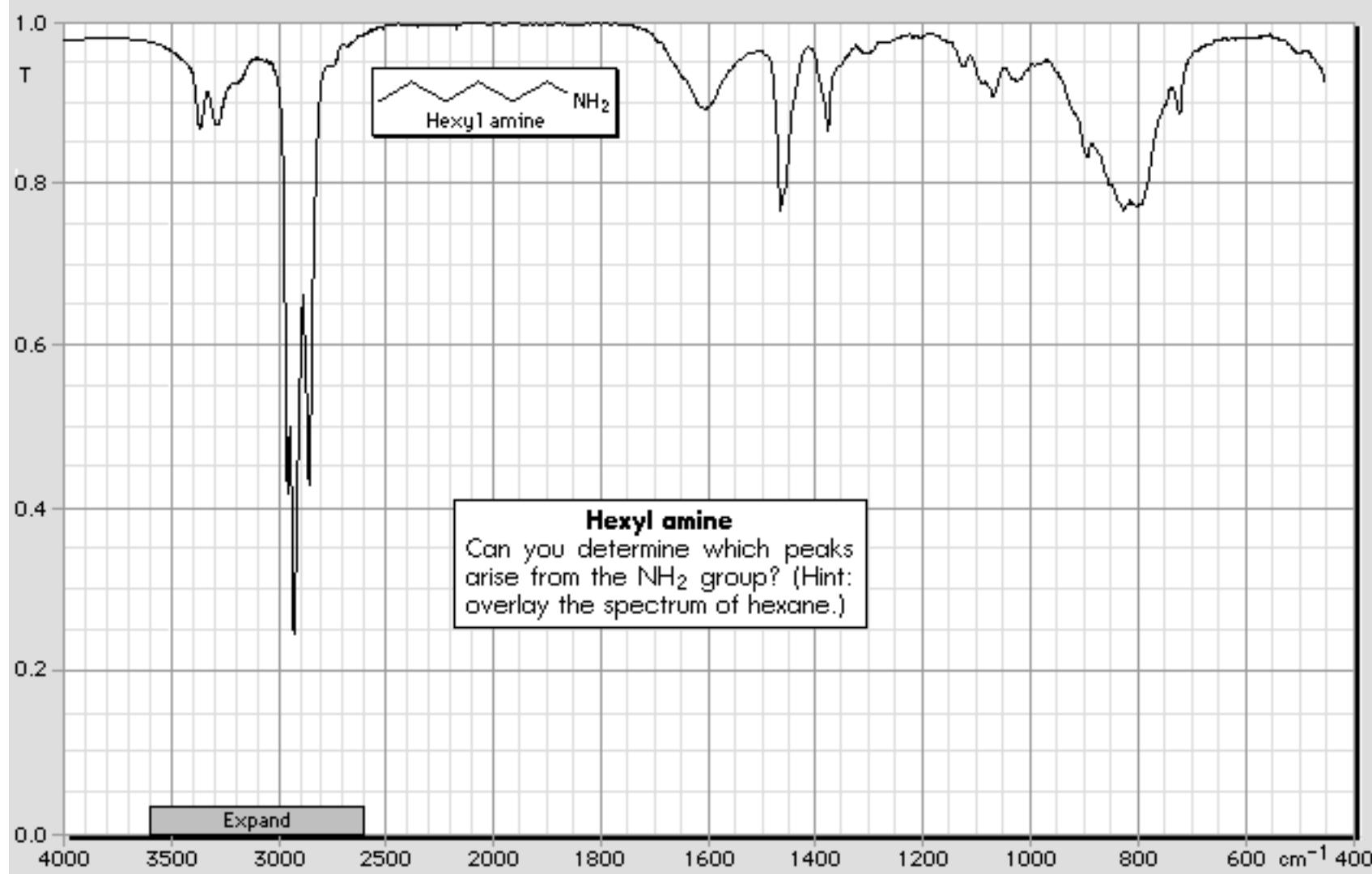
Ejemplos de espectros de absorción

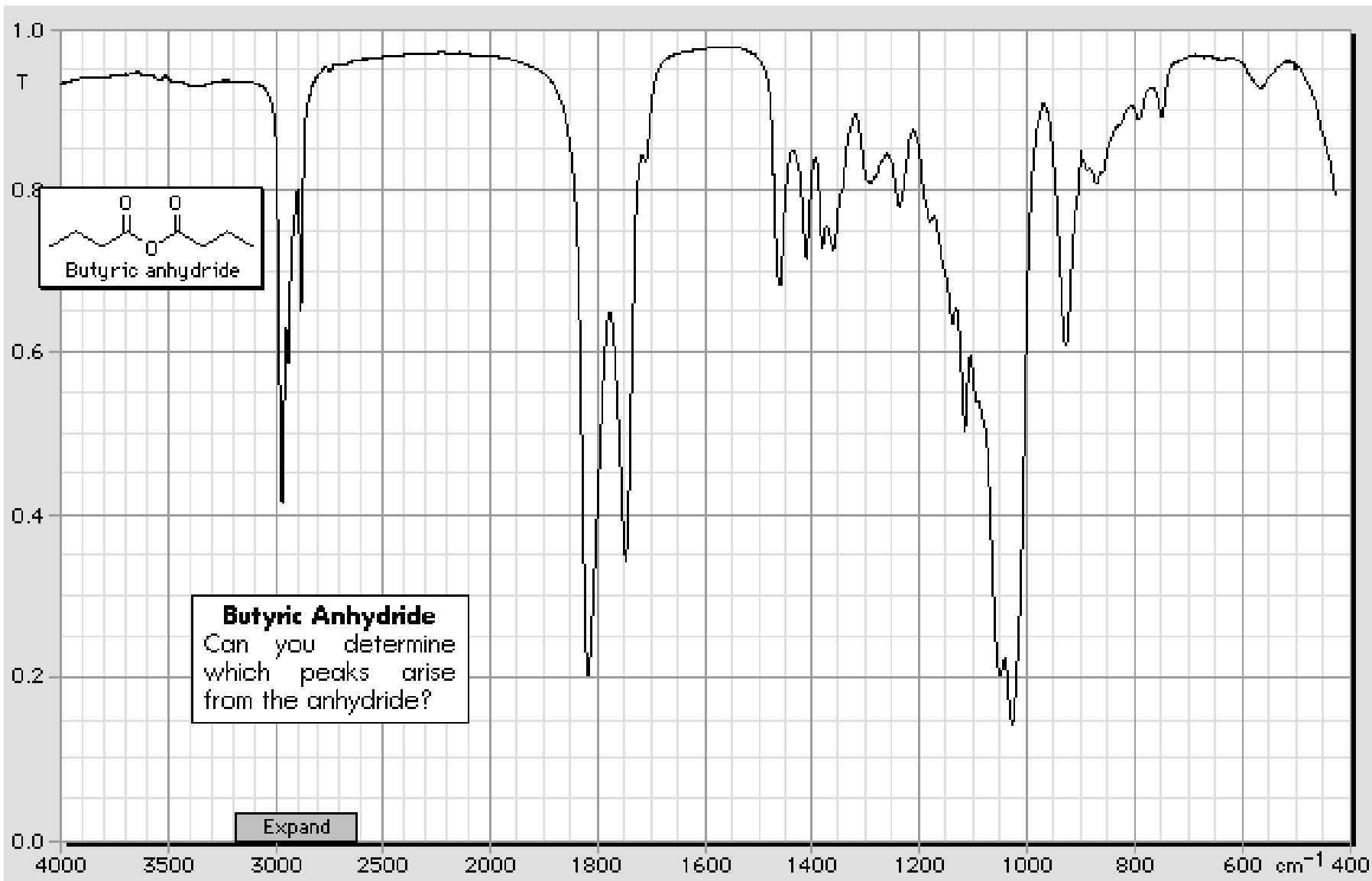




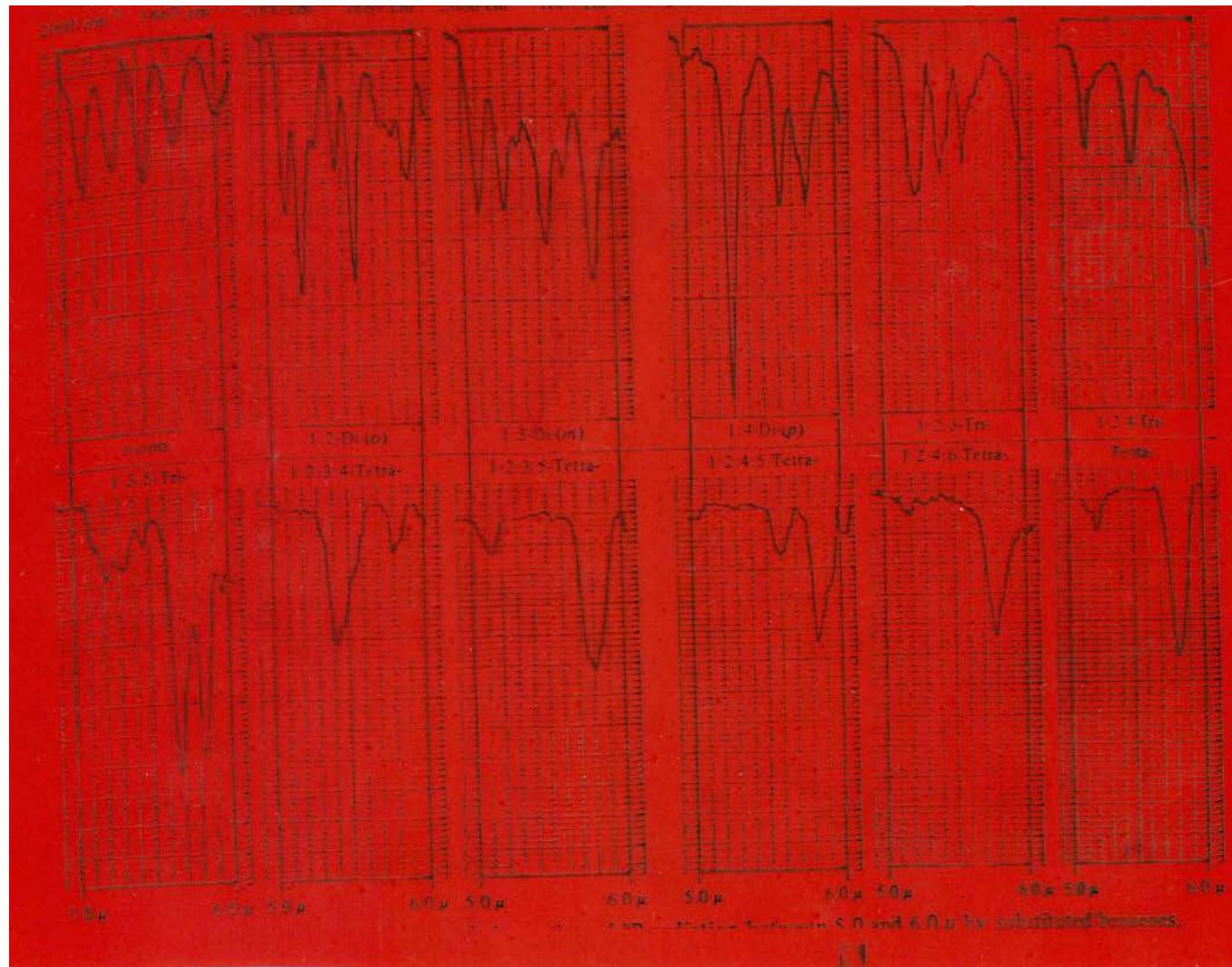


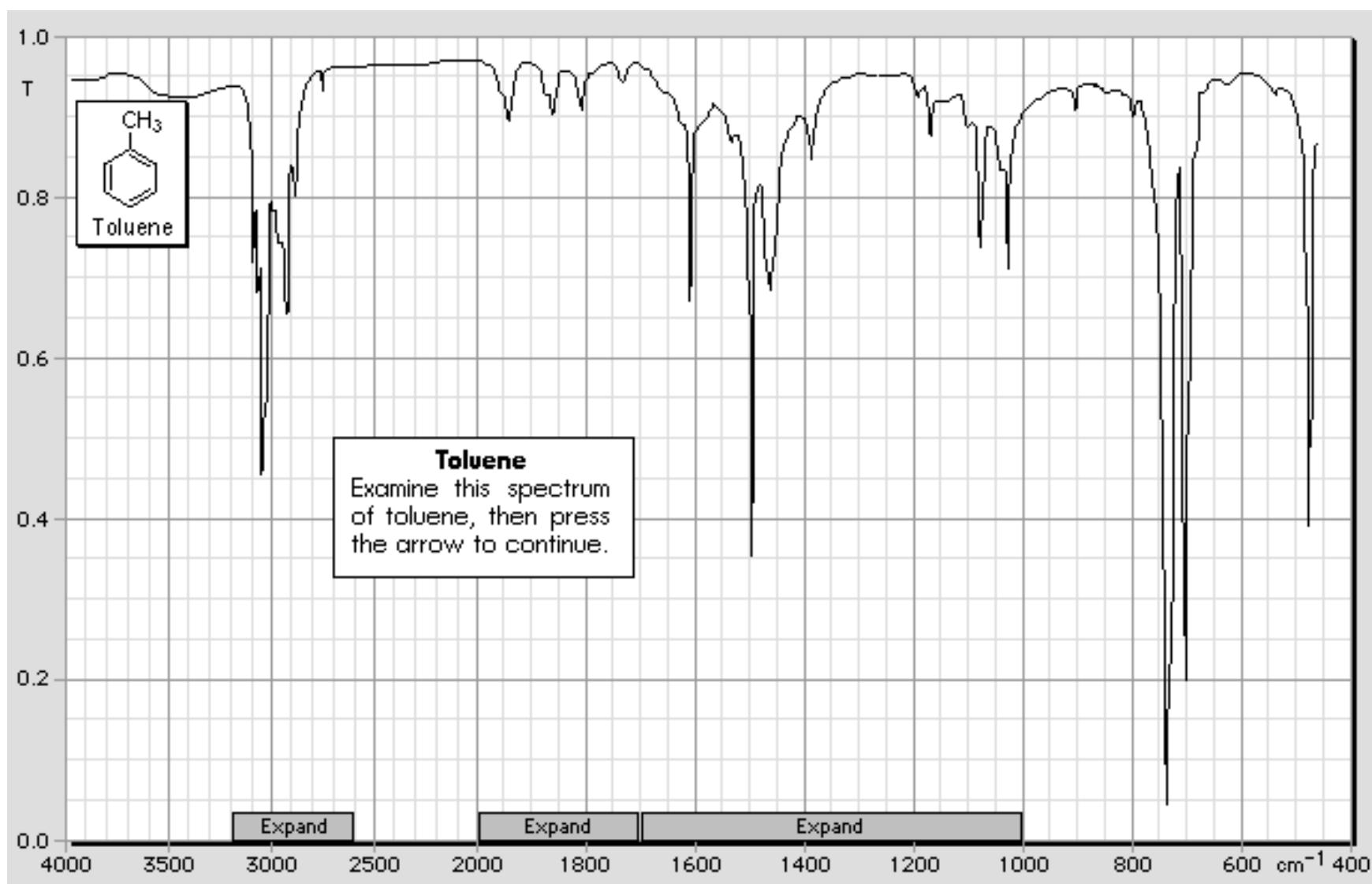






Región de 2000 cm⁻¹ a 1667 cm⁻¹, su uso para la interpretación de la sustitución aromática.





Aplicaciones

A. Análisis cualitativo. Mediante la comparación con espectros de patrones. (Tablas *Sadler*) ya que un espectro infrarrojo es en realidad la huella digital de un compuesto.

B. Determinación de la estructura. Utilizando la tabla de *Colthup*. Teniendo como desventaja, la utilización de la muestra a alta pureza y es conveniente acompañar el análisis con otros datos físicos proporcionando así mucha información útil, deben recordarse los efectos señalados por las características eléctricas de las moléculas. En la actualidad existen algunos softwares especializados que sirven de apoyo

C. Análisis cuantitativo. Utilizando la banda de absorción que varía con la concentración, se puede hacer una curva de calibración y determinar la concentración de una muestra desconocida debido a que es común observar desviaciones de la ley de *Beer*.

D. Detección de impurezas. En general la presencia de impurezas, tiende a causar una reducción en la agudeza de bandas individuales, observando una pérdida en la resolución del espectro, y aparecen bandas extra.

E. Otras. Estudios cinéticos, determinación de la estructura, el estudio de actividad biológica, geometría molecular.

Relación de la razón de la deformación (β) del enlace al alargamiento (α) con la ionicidad de algunos compuestos

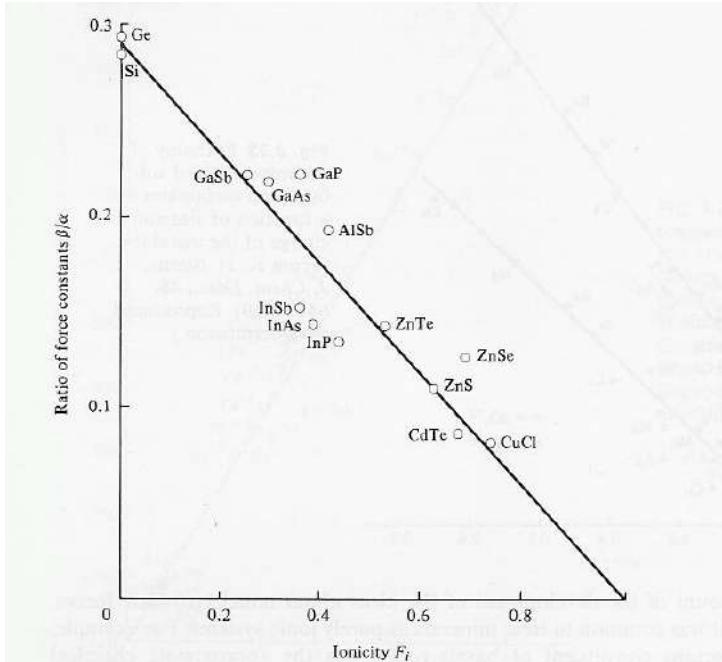


Fig. 3.24 Interatomic forces in $A^{+n}B^{-s}$ compounds can be separated into bond-stretching forces (α) and bond-bending forces (β). The bond-stretching forces are central forces and change very little with ionicity for fixed bond length (e.g., in an isoelectronic sequence such as Ge-GaAs-ZnSe). The bond-bending forces are directional (noncentral) and are a direct measure of the amount of covalency $F_c = 1 - F_i$ of the AB bond. The ratio β/α is dimensionless, and is proportional to F_c , as shown here for many compounds. [From "Treatise on Solid State Chemistry, Vol. I," N. B. Hannay, ed., Plenum, New York. Copyright © 1973, Bell Laboratories, Inc. Reproduced with permission.]

Infrared Intensity

According to IUPAC [1], the molar absorption coefficient ε is defined as:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \frac{1}{Cd} \log_{10} \left[\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right] = \frac{A(\tilde{\nu})}{Cd}$$

Here $\tilde{\nu}$ is the wavenumber (cm^{-1}), C is the concentration (mol/L), d is the optical path length (cm), I_0 and I are the intensities of the incident and transmitted radiation, respectively, and $A = \log_{10}(I_0/I)$ is the absorbance (dimensionless). The common unit of ε is $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, corresponding to the coherent SI unit $0.1 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$:

$$\frac{\text{L}}{\text{mol cm}} = \frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{mol cm}} = 1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 0.1 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

The integrated absorption coefficient is defined as

$$\mathcal{A} = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{1}{Cd} \int A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

The integral is over the entire absorption band and is a measure of the true intensity of the transition. The unit of \mathcal{A} is

$$\frac{\text{L}}{\text{mol cm}} \text{cm}^{-1} = \frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{mol cm}} \text{cm}^{-1} = 1000 \text{ cm mol}^{-1} = 10 \text{ m mol}^{-1}$$

However, in IR spectroscopy, the most frequently used intensity unit is

$$1000 \text{ m mol}^{-1} = \text{km mol}^{-1}.$$

[1] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Glossary of terms used in Photochemistry*, 3rd Edition, July 2004.