EFECTOS DEL ACABADO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE FIBRAS TEXTILES ACRÍLICAS.

Tesis presentada por

M.C. Iliana Rosales Candelas

como requisito para obtener el Grado de

DOCTORA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA ÓPTICA Y TECNOLOGÍA DE LÁSERES

Asesor:
Dr. Juan José Soto Bernal

Co asesor:
Dr. Claudio Frausto Reyes

Aguascalientes-México
Diciembre de 2013

© Copyright 2013 por Iliana Rosales Candelas
Todos los derechos reservados

Dedicada a Itzel.

Resumen

Las fibras acrílicas son de importancia actual y futura, tanto en el área textil y no textil, ya que se aplican en el área biomédica o como precursoras de filamentos de carbón, entre otras. En la industria textil no existen métodos no destructivos que nos permitan determinar si las fibras acrílicas contienen o no acabado, menos, cuantificar la cantidad de acabado presente en las fibras. Utilizando la actividad óptica de los acabados de las fibras acrílicas textiles a base de hidrocarburos planos, es posible proponer un método que permita identificar si las fibras tienen o no acabado, utilizando como técnica, la espectroscopia vibracional polarizada. Con el método que se propone, se tendrá un resultado rápido y sobre todo, no destructivo ya que no será necesaria la extracción del acabado de la fibra.

En el presente trabajo se obtuvo el espectro Raman polarizado de fibras de acrilonitrilo con copolímeros de acetato de vinilo [Poli(AN-co-AV)] y acrilato de metilo [Poli(AN-co-AM)] con acabado y sin acabado, para mostrar que el acabado produce la rotación óptica de la luz Raman esparcida. El espectro Raman polarizado fue usado para calcular la razón de depolarización de ambas fibras. Se demostró que existe un esparcimiento Raman antisimétrico en forma de depolarización anómala para algunas bandas, debido a la interacción dipolar entre la cabeza polar del grupo del acabado, con el grupo polar nitrilo de la fibra, causando cambios en la orientación en las cadenas de la fibra polimérica o a un pseudo esparcimiento Raman antisimétrico debido a los hidrocarburos planos del acabado, los cuales, son ópticamente activos y se alinean mientras el acabado es aplicado a las fibras acrílicas durante el proceso de hilado. Esto último fue comprobado mediante NIR. Aunque el acabado no debería afectar las propiedades físicas y químicas de las fibras, en éste trabajo se demuestra que el acabado podría introducir actividad óptica en los diferentes números de onda de la señal Raman y este efecto es proporcional al contenido del acabado en la fibra. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, la espectroscopia Raman polarizada, puede proporcionar un método rápido y eficiente para identificar fibras acrílicas con acabado y sin acabado.

Abstract

Acrylic fibers are current and future importance in both textile and non-textile area; these also are applied in the biomedical area, or as precursors of carbon filaments, among others. In the textile industry there are no non-destructive methods that allow us to determine whether or not the acrylic fiber finishing containing, much less, quantify the amount of finishing present in the fibers. Using the optical activity of finishing of textile acrylic fibers composed of planar hydrocarbons, it is possible to propose a method to identify whether or not the fibers have finishing, using the technique of polarized vibrational spectroscopy. With the proposed method, we have a rapid result and especially nondestructive extraction fiber finish no longer will be needed.

Polarized Raman spectra have been obtained from polyacrylonitrile copolymers fibers with vinyl acetate Poly(AN-co-VA), and methyl acrylate Poly(AN-co-MA) with finishing and without finishing, in order to show the effect of the finishing in the optical rotation of the Raman scattered light. The polarized Raman spectra were used to calculate the depolarization ratios for both fibers. These values reveal that there is antisymmetric Raman scattering in the form of anomalous depolarization for some bands due to a dipolar interaction between the polar headgroup of the finishing with the polar nitrile group of the fiber causing changes in the orientation of fiber polymer chains, or pseudo antisymmetric Raman scattering due to planar hydrocarbons of the oil finishing which are optically active and are aligned when they are applied to the acrylic fibers during the spinning process. This one was confirmed by using NIR. Although the finishing should not affect the physical or chemical properties of the fibers, in this work is shown that the finishing could introduce optical activity in the different wavenumbers of the Raman signal and this effect is proportional to the finishing content. According to the results obtained in this work, Raman polarized spectroscopy can provide an express method to identify acrylic fibers with finishing and without finishing agents.

Índice General

Portada……I

Resumen……V

Abstract……VI

Índice General…… 1

CAPITULO I. Introducción 3

1.1 Introducción 3

1.2 Fibras Textiles 5

1.2.1 Introducción 5

1.2.2 Propiedades principales de fibra desde una perspectiva de ingeniería 6

1.2.3 Morfología de las fibras poliméricas 6

1.2.4 Propiedades físicas de las fibras acrílicas 8

1.2.5 Propiedades Químicas 8

1.3 Terminado y acabado (Finishes and Finishing) 9

1.3.1 Introducción 9

1.3.2 Acabados y terminados físicos. 9

1.3.3 Acabados y terminados químicos 10

1.3.4 Terminados para fibras acrílicas 11

1.4 Poliacrilonitrilo (PAN) 11

CAPITULO II. Naturaleza de la luz 16

2.1 Introducción 16

2.1.1 Ecuaciones de Maxwell en el vacío 16

2.1.2 Ecuaciones de Maxwell en un medio 17

2.1.3 Medio dieléctrico 18

2.1.4 Ondas electromagnéticas monocromáticas 23

2.2 Actividad óptica 25

2.2.1 Dicroísmo 25

2.2.2 Dicroísmo Circular 25

2.2.3 Polarizabilidad 26

2.2.4 El tensor de polarizabilidad 28
CAPITULO III Espectroscopia Raman 31
3.1 Introducción 31
3.2 Breve Historia de la Espectroscopia Raman 31
3.3 Vibraciones Moleculares 32
3.4 Reglas de Selección 35
3.4.1 Reglas de selección para el espectro IR y Raman 36
3.5 El espectro Raman 38
3.6 Razón de Depolarización 44
3.6.1 Dispersión de Resonancia Raman 46
CAPITULO IV. Metodología 50
4.1 Materiales 50
4.2 SEM (Scanning Electron Microscopy) 50
4.3 Caracterización Raman 50
CAPITULO V. Resultados y discusiones 52
5.1 Finishing 52
5.2 SEM/EDS 52
5.3 Espectroscopia Raman 53
5.4 Espectroscopia Raman Polarizada 55
5.5 Caracterización NIR 60
CAPITULO VI. Conclusiones 64
BIBLIOGRAFIA 66
INDICE DE FIGURAS 69
INDICE DE TABLAS 70

CAPITULO I. Introducción

1.1 Introducción

Tradicionalmente, las fibras acrílicas son ampliamente usadas tanto en el área textil y en el área automotriz, sin embargo, la tecnología innovadora ha creado nuevas aplicaciones no textiles de estas fibras, usándolas como precursoras de fibras de carbón para la fabricación de membranas de grafito de alta resistencia y otra área muy importante, que es la biomédica, en la cual han incursionado, ya que presentan una alta compatibilidad con la sangre usándolas en hemodiálisis, ultrafiltración, enzimoinmobilización y pervaporación.

La primera síntesis realizada de acrilonitrilo (AN) y poliacrilonitrilo (PAN) fue desarrollada por el químico francés Moreau [1], que en 1893 informó de dos métodos para la síntesis de acrilonitrilo y un año más tarde, uno para su polimerización. El polímero no se explotó hasta varios años más tarde porque no había disolventes conocidos ya que el polímero se descompone antes de llegar a su punto de fusión. Esto hace que el procesamiento del polímero sea casi imposible.

El interés en los polímeros de acrilonitrilo no se basó en el uso potencial en fibras sintéticas, sino para su uso principalmente en el caucho sintético. En 1937, *I.G. Farben Industrie* introdujo el primer caucho acrilonitrilo-butadieno. En la década de 1940, compuestos de caucho sintético basado en acrilonitrilo se desarrollaron en Estados Unidos en respuesta a las necesidades de la guerra y después de que finalizó, la demanda de acrilonitrilo se redujo y *American Cyanamid* que era el único productor en Estados Unidos.

En 1942 la situación cambió drásticamente e impulsó el desarrollo comercial entre *DuPontK* [2] y el *I.G. Farben Industrie* [3] ya que informaron simultáneamente sobre disolventes adecuados para hilar fibras de acrilonitrilo. En 1994, *DuPont* introdujo la primera fibra acrílica comercial bajo el nombre comercial de *Orlon*. Sobre la base de este descubrimiento, *DuPont* fue capaz de desarrollar un proceso comercial para la producción de fibras acrílicas basado en hilado en seco con N, N-dimetilformamida (DMF) como disolvente. Poco después *Chemstrand* presentó *Acrilan*, *Süddeutsche Chemiefaser* (Hoechst), presentó *Dolan*, y *Bayer* introdujo *Dralón*. La evolución de esta industria incipiente se produjo rápidamente a partir de entonces.

Después de que se reportó el proceso de polimerización del acrilonitrilo, los principales problemas técnicos como los de teñido, fueron superados por el desarrollo de colorantes catiónicos y también mediante la modificación de la morfología de la fibra con comonómeros, tales como acrilato de metilo (MA) y acetato de vinilo (VA).

La primera fibra modacrílica fue desarrollada por *Union Carbide* en 1948 bajo el nombre comercial *Vinyon*. Era un hilo de filamento continuo a base de 60% de cloruro de vinilo y 40% de acrilonitrilo. En 1949 se introdujo bajo el nombre comercial de *Dynel* [4,5]. Otros Modacrílicos fueron hechos de combinaciones de tres monómeros halogenados, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y bromuro de vinilo. *SEF de Monsanto* es un buen ejemplo, formulado a partir de cinco componentes monoméricos separados, incluyendo dos monómeros halogenados, un receptor de colorante, y un modificador de la morfología.

La industria de la fibra acrílica experimentó un crecimiento espectacular en la década de 1950, con al menos 18 empresas en Europa (Alemania, Inglaterra, Francia e Italia) que introdujeron productos de fibras acrílicas durante ese período.

En 1960, la producción mundial anual había aumentado a más de 200 millones de libras. En los años cincuenta y sesenta, la producción mundial se concentró en el oeste de Europa y Estados Unidos. Los primeros productos eran de hilos continuos para aplicaciones industriales y para exteriores. Gran parte de la demanda inicial de las fibras acrílicas se pueden atribuir al desarrollo de procesos de alto volumen para los hilados destinados para suéter e hilos de pesado denier para alfombras. En 1963, estos dos mercados representaron casi el 50% del mercado total de acrílico.

En la década de 1980, existe un resurgimiento del algodón como fibra preferida para vestir, este fenómeno, decremento del consumo de fibras acrílicas. En 1990, había 68 plantas con una producción total de 5,1 millones de libras de fibra en Europa Oriental y Occidental, Asia, y América. Sin embargo, la producción en los Estados Unidos y Europa occidental disminuyó, mientras que la producción en los países subdesarrollados, aumentó.

En la actualidad, la producción en los mercados de prendas de vestir sigue sumándose, pero esto se limita a los países en desarrollo. El resto del mundo se centra en reestructuración de su gama de productos, apuntando a nuevos mercados no tradicionales. La historia reciente y las tendencias en la industria de la fibra acrílica se han examinado con más detalle por Matzke [6,7].

Hoy en día, la importancia de las fibras acrílicas radica en que pueden tener aplicaciones no textiles como por ejemplo: fibras selectivas de longitud de onda, como alambres musculares y como precursoras de fibras de grafito de muy alta resistencia, lo que soportará la producción de fibras acrílicas por muchos años en el futuro.

1.2 Fibras Textiles

1.2.1 Introducción

Los hilos textiles son filamentos continuos constituidos por fibras, que pueden ser naturales o sintéticas. Cada fibra individual se compone de millones de largas cadenas moleculares individuales de estructura química discreta. La disposición y la orientación de estas moléculas dentro de cada fibra, así como su sección transversal y forma (morfología), afectará a las propiedades de la fibra; pero será la estructura molecular que la constituye, la que determinara su naturaleza básica física y química [8].La Fig. 1 muestra el esquema de una fibra textil.

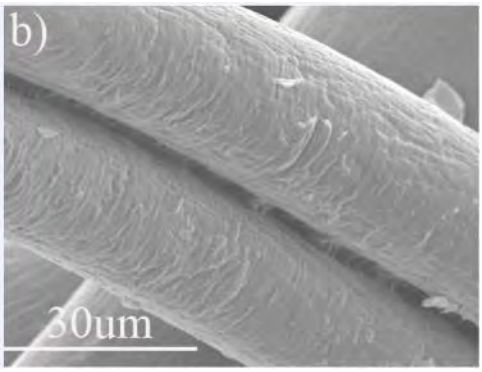


Figura 1. Filamentos de una fibra textil acrílica.

Por lo general, las cadenas poliméricas moleculares que se encuentran en las fibras tienen una secuencia química definida que se repite a lo largo de la longitud de la molécula. El número total de unidades que se repiten en una cadena (*n*) se conoce como el grado de polimerización (*DP*) de las moléculas dentro de esa fibra.

Las fibras hechas por síntesis química se llaman fibras sintéticas e incluyen poliamidas (nylon), poliésteres, acrílicos, poliolefinas, vinilos, y fibras elastoméricas. Las fibras poliméricas deben de cumplir con características y propiedades primarias necesarias para que su desempeño sea

adecuado, algunas características básicas son: longitud y ancho de la fibra, uniformidad, resistencia y flexibilidad, extensibilidad y elasticidad y cohesión.

Otras propiedades aumentan su valor y conveniencia para su uso final, pero no son propiedades esenciales para hacer una fibra. Otras propiedades secundarias son: grado de absorción de humedad, resistencia mecánica, resistencia a la abrasión de la fibra, densidad, brillo, resistencia química, características térmicas, grado de flamabilidad, entre otras [9].

1.2.2 Propiedades principales de fibra desde una perspectiva de ingeniería

La ingeniería textil y de polímeros debe de considerar criterios esenciales para la formación, la fabricación y montaje de las fibras en sustratos textiles. Frecuentemente los criterios utilizados serán similares a los expuestos anteriormente en relación con las propiedades finales según su uso [10].Idealmente, una fibra textil debe tener las siguientes propiedades:

- Punto de fusión y / descomposición por encima de 220 ° C.
- Resistencia a la tracción de 5 g / denier o más.
- Elongación al punto de ruptura por encima de 10% con una elongación reversible de hasta 5%.
- Una capacidad de absorción de humedad de entre 2 y 5%.
- Capacidad recuperación de humedad y de retención de aire.
- Resistencia a la abrasión.
- Resistencia al ataque, hinchazón o solución en disolventes, ácidos, y bases.
- Retardante de fuego.

1.2.3 Morfología de las fibras poliméricas

La forma y estructura de los polímeros depende de la alineación relativa de las moléculas entre una y otra. Las zonas donde las cadenas del polímero están estrechamente alineadas y empaquetadas son áreas cristalinas dentro de la fibra, mientras que las áreas en las que no hay alineación molecular son las zonas amorfas. Los tintes y acabados pueden penetrar en la parte amorfa de la fibra y con más dificultad en la región cristalina. La Fig. 2 muestra diversos aspectos de la morfología de la fibra con respecto a las cadenas de polímero. Cuando una fibra sintética es estirada sobre su eje, las moléculas, en la mayoría de los casos, se orientarán en áreas cristalinas paralelas al eje de la fibra. Es posible que en las zonas cristalinas en algunos polímeros como el polipropileno, las cadenas dobladas se puedan alinear perpendicularmente al eje de la fibra.

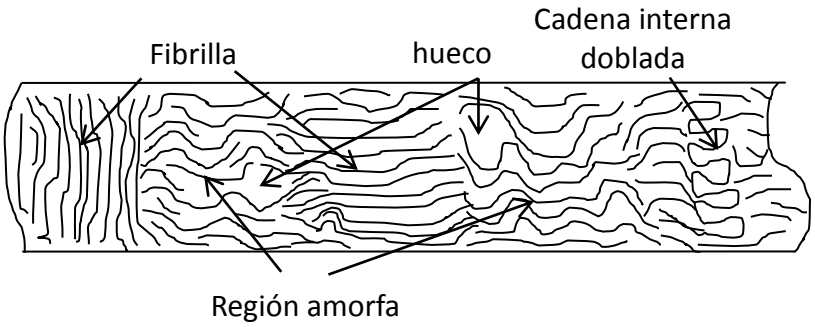
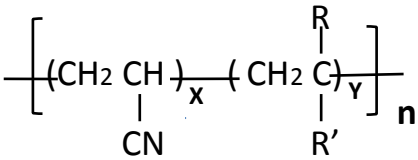


Figura 2. Morfología de una fibra.

El grado de cristalinidad se ve afectado por las fuerzas totales disponibles para la interacción de la cadena, la distancia entre cadenas paralelas, y la similitud y uniformidad de las cadenas adyacentes. La estructura y la disposición de las cadenas individuales del polímero también afectan la morfología de la fibra. Las configuraciones *cis* y *trans* o de isómeros ópticos de polímeros pueden tener propiedades físicas y químicas muy diferent [11].

Las fibras acrílicas se forman a partir de copolímeros hilados en húmedo o en seco que contienen al menos 85% de unidades de peso de acrilonitrilo. Las fibras son flexibles y tienen resistencia a los ácidos y una excelente resistencia a la luz del sol. Los acrílicos se han utilizado ampliamente en aplicaciones que antes estaban reservadas para lana u otras fibras con queratina.

Las fibras acrílicas se combinan con uno o más comonómeros incluyendo acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, vinilo o piridina, como se muestra en la Fig. 3.



X > 90 %, Y < 10 %

Figura 3. Estructura del acrílico.

El copolímero se forma a través de emulsión de radicales libres; después de la precipitación del copolímero, se seca y se disuelve en un disolvente orgánico apropiado para ser hilado ya sea en húmedo o en seco. El grado de polimerización de los copolímeros utilizados para la formación de la fibra varía de 150 a 200 unidades. Ya que el embalaje de las fibras es muy apretado debido a las

cadenas moleculares adyacentes y la alta cristalinidad de la fibra, los comonómeros deben ser introducidos para reducir la regularidad y la cristalinidad de las cadenas de polímero para hacer que la fibra sea más teñible.

Los enlaces de hidrógeno se producen entre una amplia gama de hidrógenos α y los grupos nitrilo electronegativos en las cadenas de polímeros adyacentes y las fuertes interacciones de van der Waals, contribuyen al empaquetamiento de las cadenas acrílicas. Las unidades de comonómeros periódicos interfieren con este empaquetamiento y además, decrementan la cristalinidad de las fibras acrílicas [8,12].

1.2.4 Propiedades físicas de las fibras acrílicas

Las fibras acrílicas son fibras de resistencia moderada a la tracción y elongación al punto de quiebre. La tenacidad de las fibras acrílicas varia de entre 2 y 4 g/d (18-36 g/tex) y en condiciones de humedad, la tenacidad baja a 1.5-3 g/d (13-27 g/tex). La elongación al punto de quiebre varía de 20 a 50% para diferentes fibras acrílicas. A 2% de la elongación, la recuperación de la fibra es del 99%, sin embargo, al 5% de elongación la recuperación varía en un rango de entre 50 y 95%. La fibra es moderadamente rígida y presenta una excelente elasticidad y recuperación por doblamiento.

La fibra es soluble en disolventes apróticos polares tales como dimetilformamida, presenta calor moderado y propiedades de aislamiento eléctrico. Las fibras acrílicas acumulan carga estática y presentan una suavidad moderada entre los 190 y 250 °C.

1.2.5 Propiedades Químicas

Las fibras acrílicas presentan buena resistencia química, sólo son atacadas por ácidos concentrados y atacadas lentamente e hidrolizadas por bases débiles. Los acrílicos no son afectados por agentes oxidantes y reductores, excepto para las soluciones de hipoclorito a temperaturas elevadas. Las fibras acrílicas no se ven afectadas por agentes biológicos y en condiciones de calentamiento por encima de 200 ° C, se ablandan y se someten a ataque oxidativo por un mecanismo complejo con formación de grupos cromóforos insaturados condensados en la fibra [7,8,13].

1.3 Terminado y acabado (Finishes and Finishing)

1.3.1 Introducción

Frecuentemente las fibras textiles presentan deficiencias en una o más propiedades básicas. Los acabados textiles también llamados *finishing* proporcionan un método alternativo donde las deficiencias en el textil pueden ser corregidas o alguna propiedad en particular puede ser introducida. Ésta técnica de acabado, que es un proceso físico en seco, es aplicada en el hilo o en el textil ya formado; mientras que el terminado químico también conocido como *finishes*, que es un proceso en húmedo, es aplicado o agregado en el hilado previo a la formación de las fibras hechas por el hombre o aplicadas a fibras individuales, hilos o estructuras textiles terminadas.

El acabado de los filamentos de las fibras acrílicas es aplicado durante el proceso de hilado, por lo general, después del estiramiento del mismo y con frecuencia antes de un proceso posterior. El acabado es aplicado a los filamentos en la parte inferior del tubo de hilado, esto garantiza una distribución uniforme de la película lubricante en la superficie de los filamentos individuales [14,15].

1.3.2 Acabados y terminados físicos.

Los métodos físicos de acabado para textiles incluyen el acabado óptico (con alguna apariencia visual), el cepillado y ablandamiento, esquilamiento (trasquilado) y la compactación de la estructura textil.

- Terminado óptico

El lustre se puede generar en una tela por medios físicos. Las técnicas implican básicamente aplanamiento o alisado de la superficie de los hilos mediante presión. Golpeando la superficie de la tela o prensarla entre rodillos bajo presión y con algo de fricción, tenderá a aplanar los hilos, aminorando la dispersión de la luz en la superficie de la tela, mejorando así la reflectancia y el brillo.

- Cepillado y alisado

El deslustre físico de una tela, así como aumento de volumen en la misma se puede lograr mediante tratamientos que ponen áspera la superficie de la fibra. Procesos de crecimiento tales como el cepillado y el alisado implican el uso de cables o cepillos que capturan los hilos en la

estructura textil y tiran de las fibras individuales en alguna parte de la estructura del hilo, permitiendo que la tela resultante sea más caliente, cómoda y suave.

- Suavizado y esquilado

Durante el prensado o golpeo de una tela, la interacción entre fibras individuales con los hilos se puede disminuir y a la vez, suavizar la estructura textil. También, cuando se desea una estructura textil lisa y libre de fibras en la superficie o que presenta vellosidad, el tejido puede ser cortado haciendo pasar la tela sobre cuchillas afiladas en movimiento o haciendo pasar la tela sobre una serie de chorros de gas pequeños que queman las fibras levantadas.

- Compactamiento

Durante los procesos de formación del tejido o la tela, se genera tensión en el textil. Tales tensiones pueden ser controladas mediante el secado de la tela sobre un bastidor, que controla la anchura y la tensión en la tela durante el proceso de secado.

1.3.3 Acabados y terminados químicos

Los terminados químicos son reactivos químicos o materiales poliméricos aplicados a estructuras textiles por diferentes métodos. Los principales tipos de terminados químicos utilizados en las estructuras textiles se enumeran en la Tabla 1. El acabado puede contener almidón, ceras, aceites minerales, grasas y derivados oleoquímicos, entre otros [14-21].El acabado consiste principalmente de ácidos grasos (ácidos carboxílicos con largas cadenas de hidrocarburos) [16,22].

Tabla 1. Acabados más usados en la industrial textil.

Acabados que afectan la estética, el confort y el servicio	Acabados protectivos
- Acabados ópticos. - Hidrofílicos. - agentes de ponderación y rigidez. - Agentes laminantes.	- Agentes fotoprotectivos y antioxidantes. - Repelentes de agua y aceite - agentes antiestáticos.

- Acabados de estabilización antiarrugas.	- Acabados para protección biológica - Retardantes de fuego.

Los terminados químicos se pueden aplicar por diferentes métodos que incluyen relleno (inmersión en la solución de tratamiento seguido por el exprimido para eliminar el exceso), pulverización, impresión, aplicación de espuma o vapor. Además, el terminado puede ser añadido a la fibra al momento de hilarse o antes de la formación de fibras sintéticas o artificiales. De estos métodos, el relleno es más importante. La mayoría de los tejidos deben ser secados para eliminar el disolvente y se curan (se calientan para provocar una reacción química) antes de que el acabado químico sea completado. La ubicación del acabado en la superficie o dentro de la fibra es importante dependiendo del tipo de acabado y su función [7,8,23].

1.3.4 Terminados para fibras acrílicas

Los tratamientos antiestáticos para fibras acrílicas incluyen ésteres de poliglicol, ácidos grasos, y derivados de hidroxilo y amino que pueden ser reticulados con aldehídos o grupos epoxi. Algunos de estos antiestáticos, así como tensoactivos catiónicos, se pueden utilizar como agentes suavizantes para impartir un tacto más suave a fibras acrílicas. Los Modacrílicos son retardantes de fuego y autoextinguibles y por lo general, no requieren de un tratamiento retardante adicional. A las fibras acrílicas se les puede aplicar un retardante de fuego por medio de un comonómero halogenado con acrilonitrilo o mediante la adición de un derivado de fósforo orgánico o material halogenado añadido a la solución polimérica, antes del hilado.

1.4 Poliacrilonitrilo (PAN)

El Poliacrilonitrilo es un polímero sintético vinílico derivado de la familia de los acrilatos poliméricos. Se hace a partir del monómero acrilonitrilo, por medio de una polimerización vinílica por radicales libres. La mayoría de los polímeros a base de acrilonitrilo constan de dos o más comonómeros; el acrilonitrilo, que constituye más del 85% y el resto, que lo constituyen el o los comonómeros. El PAN es un homopolímero vinílico semicristalino que se encuentra de forma atáctica y es difícil de hilar y teñir, y por tanto, prácticamente todas las fibras acrílicas comerciales se hacen a partir de acrilonitrilo combinado con al menos otro monómero. El PAN es muy versátil

y es ampliamente usado para hacer membranas ya que ofrece buena resistencia a un amplio rango de solventes. Rara vez se utiliza en la fabricación de fibras con la excepción de las aplicaciones industriales, donde la resistencia al ataque químico es de primordial importancia.

Los comonómeros más comúnmente utilizados son monómeros neutros (ya que no intervienen en cualquier reacción química), tales como acrilato de metilo (AM) y acetato de vinilo (AV), con el fin de aumentar la solubilidad del polímero en disolventes de hilatura, modificar la morfología y también mejorar la razón de difusión de los colorantes en la fibra. La estructura del poliacrilonitrilo se muestra en la Fig. 4.

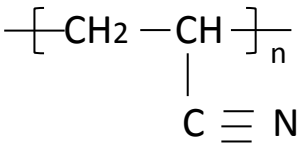


Figura 4. Estructura química del Poliacrilonitrilo.

Introduciendo la estructura química de la cadena del PAN aislado que se centran en el grupo nitrilo altamente polar y su influencia en la conformación de la cadena se generan polímeros con poca o nada de stereoregularidad [24]. En la Fig. 5 se muestra la estructura del PAN. La energía de interacción puede ser atractiva o repulsiva dependiendo de la orientación espacial de los nitrilos, mientras que la magnitud de la interacción depende de la distancia de separación entre ellos.

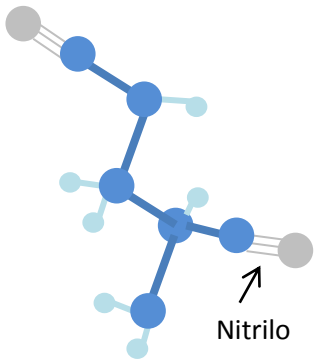


Figura 5. Estructura del Poliacrilonitrilo.

Los copolímeros de PAN forman largas y delgadas cadenas cuya longitud es muchas veces su diámetro. Estas cadenas tienen alto grado de cohesión molecular, están orientadas en un único

eje y se doblan fácilmente. Las propiedades físico químicas de estos copolímeros tales como termoelasticidad, elasticidad, polarizabilidad y cristalinidad dependen fuertemente del contenido de AV y AM [25,26].

La estructura química del copolímero acrilonitrilo-acetato de vinilo se muestra en la Fig. 6. Y la estructura química del copolímero acrilonitrilo-acrilato de metilo, se muestra en la Fig. 7.

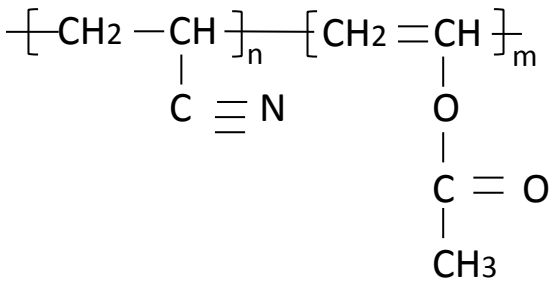


Figura 6. Poly(acrilonitrile-co-vynil acetate).

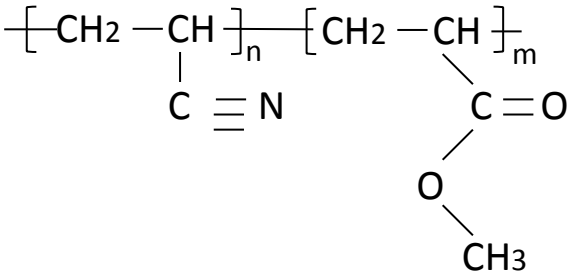


Figura 7. Poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate).

El PAN por sí mismo, no puede ser empleado como una fibra textil por carecer de cualidades indispensables de solubilidad y por no reunir propiedades óptimas para teñido. Por ello, se requiere la introducción en su molécula de comonómeros como el acrilato de metilo o el acetato de vinilo, que den a la fibra afinidad para ciertos tipos de colorantes; a su vez, mejoran la solubilidad, ya que contienen en su molécula, un nitrógeno terciario o cuaternario. También se añaden monómeros a base de ácidos grasos para confinarles algunas propiedades antiestáticas y lubricantes, entre otras.

El PAN presenta una alta concentración de dipolos nitrilo, pero la estructura helicoidal de las cadenas del polímero, hace que los dipolos radiantes antiparalelos se anulen entre sí. Los posibles

modos de interacción entre los grupos nitrilo se muestran en la Fig. 8. En una cadena aislada la conformación favorecida será la que minimice la energía potencial de la cadena [**1**]. [27].

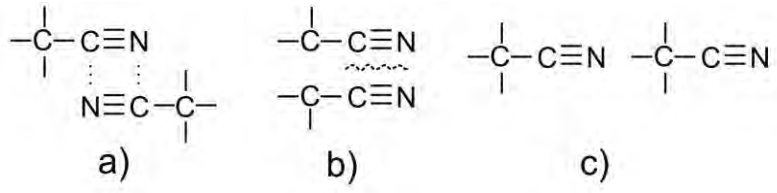


Figura 8. Tipos de interacción dipolar entre los grupos nitrilo: a) Orientación antiparalela, b) Orientación paralela, c) Orintación paralela end-to-end.

La interacción dipolar entre dos grupos nitrilo de una fibra acrílica, ha sido descrito por Hinrici-Olive' and Olive' [28],ver Fig. 9, y es el factor que controla la conformación de la fibra, pues la energía de interacción entre estos grupos nitrilo, puede ser de atracción o de repulsión dependiendo de la orientación espacial de los grupos en la fibra.

En una conformación helicoidal, todos los grupos nitrilo estarán apuntando hacia fuera del eje de la hélice, y si varias cadenas están agrupadas, algunos nitrilos de cadenas adyacentes serán posicionados en una orientación antiparalela, la cual producirá una interacción de atracción. Se puede observar que la conformación de la cadena tiende a ser una estructura de estado sólido, donde las interacciones repulsivas están minimizadas y las interacciones atractivas están maximizadas.

La incorporación de monómeros vinílicos en forma de cadenas laterales en bulto, como el acrilato de metilo (AM) y el acetato de vinilo (AV) en las cadenas del PAN, disrupten los enlaces intermoleculares debido a la naturaleza polar de las cadenas laterales de los grupos carbonilos (C=O), reduciendo el paralelismo entre las cadenas de las regiones ordenadas [29,30] y causando la reorientación de los dipolos nitrilos.

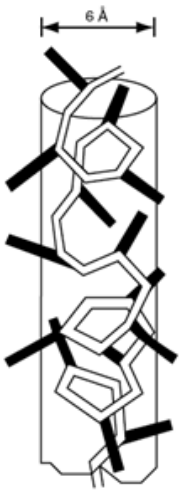


Figura 9. Modelo que supone una conformación rígida e irregular del PAN de los polímeros de estado sólido (Herici-Olive, G. and Olive, Adv. Polym. Sci. 32,128,1979).

Krigbaum and Tokita [31] desarrollaron cálculos de energía potencial de la cadena del PAN para determinar las interacciones dipolares netas entre los grupos nitrilo donde encontraron que la interacción neta siempre es repulsiva. Los trabajos mencionados anteriormente soportan los conceptos de fuertes interacciones dipolares controlando la conformación de cadenas individuales y las estructuras de estado sólido.

Excluyendo el alto orden y el proceso no lineal, la actividad óptica natural involucra radiación electromagnética que consiste de tres clases de fenómenos principales, dos de los cuales están estrechamente relacionados. Estas formas clásicas de actividad óptica son rotación óptica y dicroísmo circular. La actividad óptica en el espectro vibracional tal como espectroscopia Raman puede proporcionar más información estereoquímica detallada y fiable ya que el espectro vibracional contiene muchas más bandas sensibles a los detalles de la estructura molecular [32].

CAPITULO II. Naturaleza de la luz

2.1 Introducción

La luz es una forma de energía capaz de provocar cambios en los cuerpos y es descrita por los mismos principios que gobiernan todas las formas de radiación electromagnética. Las frecuencias ópticas ocupan una banda del espectro electromagnético y se extienden desde el infrarrojo, el visible y el ultravioleta. La radiación electromagnética se propaga en la forma de dos vectores mutuamente acoplados, uno, a la onda de campo eléctrico, y el otro, a la onda de campo magnético. En este capítulo se presenta una breve revisión de las ecuaciones de Maxwell y su relación con la Óptica.

2.1.1 Ecuaciones de Maxwell en el vacío

Un campo electromagnético es descrito por dos vectores relacionados: el campo eléctrico $\boldsymbol{E}(\mathbf{r},\mathrm{t})$ y el campo magnético $\boldsymbol{H}(\mathbf{r},\mathrm{t})$**,** ambos son funciones vectoriales de posición y tiempo. En general, se requieren de seis funciones escalares de posición y tiempo para describir la luz en el espacio libre, estas funciones están relacionadas, ya que deben satisfacer un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales acopladas, conocidas como ecuaciones de Maxwell. Los campos eléctricos y magnéticos en el espacio libre satisfacen las ecuaciones diferenciales de Maxwell:

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}, \tag{1}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t}, \tag{2}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} = 0, \tag{3}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{H} = 0, \tag{4}$$

donde las constantes ε_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica y permeabilidad magnética del espacio libre respectivamente. Una condición necesaria para satisfacer las ecuaciones de Maxwell, es que cada una de sus componentes satisfaga la ecuación de onda:

$$\boldsymbol{\nabla}^2 u - \frac{1}{c_0^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0, \tag{5}$$

donde

$$c_0 = \frac{1}{(\varepsilon_0 \mu_0)^{1/2}}, \tag{6}$$

es la velocidad de la luz. La función escalar u representa cualquiera de las tres componentes (E_x, E_y, E_z) de $\boldsymbol{E}$ o las tres componentes (H_x, H_y, H_z) de $\boldsymbol{H}$. La ecuación de onda puede ser deducida de las ecuaciones de Maxwell aplicando un rotacional a la ecuación (2), por medio de la identidad vectorial $\boldsymbol{\nabla} \times (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E}) = \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E}) - \boldsymbol{\nabla}^2 \boldsymbol{E}$ y usando las ecuaciones (1) y (3) se muestra que cada componente de $\boldsymbol{E}$ satisface la ecuación de onda. Se realiza un proceso similar para $\boldsymbol{H}$.

La conexión entre la óptica electromagnética y la óptica de ondas, es eminentemente clara. La ecuación de onda, la cual es la base de la óptica de ondas, esta embebida en la estructura de la teoría electromagnética y la velocidad de la luz está relacionada a las constantes electromagnéticas ε_0 y μ_0 en la ecuación (6).

2.1.2 Ecuaciones de Maxwell en un medio

En un medio en el cual no hay cargas eléctricas o corrientes, dos vectores de campo se necesitan para definir la densidad de flujo eléctrico (desplazamiento eléctrico) $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)$ y la densidad de flujo magnético $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$. Las ecuaciones de Maxwell en un medio (ecuaciones 7-10) relacionan los cuatro campos $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{D}$ y $\boldsymbol{B}$.

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} + \boldsymbol{J}, \tag{7}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \tag{8}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{D} = \rho_v, \tag{9}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0, \tag{10}$$

donde $\boldsymbol{J}$, es la densidad de corriente eléctrica. La relación entre la densidad de flujo eléctrico $\boldsymbol{D}$ y el campo eléctrico $\boldsymbol{E}$ depende de las propiedades eléctricas del medio. Similarmente, la relación entre la densidad de flujo magnético $\boldsymbol{B}$ y el campo magnético $\boldsymbol{H}$ depende de las propiedades magnéticas del medio. Dos ecuaciones ayudan a definir estas relaciones:

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}, \tag{11}$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} + \mu_0 \boldsymbol{M}, \tag{12}$$

en las cuales ***P*** es la densidad de polarización y ***M*** es la densidad de magnetización. En un medio dieléctrico, la densidad de polarización es la suma macroscópica de los momentos dipolares dieléctricos que el campo eléctrico induce. La densidad de magnetización es similarmente definida. Los vectores de campo ***P*** y ***M***, están relacionados a los campos eléctrico y magnético ***E*** y ***H*** por relaciones que dependen de las propiedades eléctricas y magnéticas del medio respectivamente. Una vez que el medio es conocido, se establece una ecuación que relaciona a ***P*** y ***E*** y otra que relaciona a ***E*** y ***H***. Cuando se sustituyen en las ecuaciones de Maxwell, sólo quedan las ecuaciones que rigen los dos campos de vectores ***E*** y ***H***. En el espacio libre, ***P***=***M***=0, así que $\boldsymbol{D}=\varepsilon_0\boldsymbol{E}$ y $\boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{H}$, las ecuaciones de Maxwell (ecuaciones 1 y 4) son recuperadas. En un medio no magnético ***M***=0. La ecuación 12 es entonces es reemplazada por

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}. \tag{13}$$

2.1.3 Medio dieléctrico

La naturaleza de un medio dieléctrico se exhibe con la relación entre la densidad de polarización ***P*** y el campo eléctrico ***E***, llamada *ecuación del medio*, en la cual es útil pensar en la relación ***P***-***E*** como un sistema en el cual ***E*** es considerado como una entrada y ***P*** como una respuesta o una salida, ver Fig. 10. Las funciones ***E***(***r***,*t*) y ***P***(***r***,*t*) son funciones de posición y tiempo.

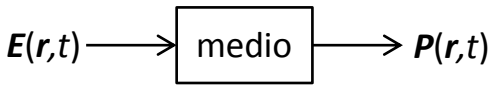


Figura 10.Respuesta de un medio dieléctrico a un campo eléctrico aplicado *E* que crea una densidad de polarización *P*.

2.1.3.1 Medio lineal, no dispersivo, homogéneo e isotrópico

El caso más simple se considera cuando el medio es lineal, no dispersivo, homogéneo e isotrópico. Los vectores ***P*** y ***E*** en cualquier posición y tiempo son paralelos y proporcionales, así que

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \, \chi \boldsymbol{E}, \tag{14}$$

donde χ es una constate escalar llamada susceptibilidad eléctrica, ver Fig. 11.

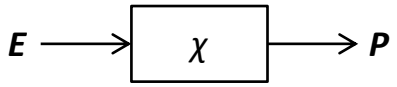


Figura 11. Un medio lineal, homogéneo, isotrópico y no dispersivo es caracterizado por completo por la susceptibilidad eléctrica.

sustituyendo la ecuación 14 en la 11 donde ***D*** y ***E*** son paralelas y proporcionales

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon \boldsymbol{E}, \tag{15}$$

donde

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + x), \tag{16}$$

la permitividad relativa $\varepsilon/\varepsilon_0$ es la constante dieléctrica. Bajo estas condiciones las ecuaciones de Maxwell se simplifican a:

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = \varepsilon \, {}^{\partial \boldsymbol{E}}/_{\partial t} \, , \tag{17}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t}, \tag{18}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} = 0, \tag{19}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{H} = 0. \tag{20}$$

Ahora solo se trabaja con dos campos de vectores relacionados, ***E***(***r***,*t*) y ***H***(***r***,*t*) que satisfacen ecuaciones idénticas a las ecuaciones de Maxwell en espacio libre con ε_0 remplazada por ε. Cada una de las componentes de ***E*** y ***H*** satisfacen la ecuación de onda

$$\boldsymbol{\nabla}^2 u - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0, \tag{21}$$

ahora, con $c=1/(\varepsilon\mu_0)^{1/2}$. Las diferentes componentes del campo eléctrico y magnético se propagan en forma de onda a una velocidad de

$$c = \frac{c_0}{n}, \tag{22}$$

donde el índice de refracción *n* se representa como

$$n = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{1/2} = (1 + x)^{1/2} \, , \tag{23}$$

y c_o que es la velocidad de la luz en el espacio libre representado por:

$$c_0 = \frac{1}{(\varepsilon_0 \mu_0)^{1/2}} \,. \tag{24}$$

La constante *n* es la razón de la velocidad de la luz en espacio libre para cierto medio. Por lo tanto, representa el índice de refracción del medio.

2.1.3.2 Medio no lineal, dispersivo, inhomogéneo o anisotrópico.

2.1.3.2.1 Introducción

Se consideran los casos en donde las propiedades de linealidad, no dispersión, homogeneidad e isotropía no se satisfacen.

En un medio dieléctrico inhomogéneo, las relaciones de proporcionalidad de $\boldsymbol{P}=\varepsilon_0 x \boldsymbol{E}$ y $\boldsymbol{D}=\varepsilon \boldsymbol{E}$ permanecen válidas, pero los coeficientes x y ε son funciones de posición $x=x(\boldsymbol{r})$ y $\varepsilon=\varepsilon(\boldsymbol{r})$, del mismo modo, $n=n(\boldsymbol{r})$ es dependiente de la posición. Para un medio homogéneo en el cual $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$ varía lo suficientemente lento, se asume que es constante a una distancia de una longitud de onda y la ecuación de onda es modificada como:

$$\boldsymbol{\nabla}^2 \boldsymbol{E} - \frac{1}{c^2(\boldsymbol{r})} \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = 0, \tag{25}$$

donde $c(\boldsymbol{r})=c_0/n(\boldsymbol{r})$ es una velocidad que varía espacialmente y $n(\boldsymbol{r})=[\varepsilon(\boldsymbol{r})/\varepsilon_0]^{1/2}$ es el índice de refracción a una posición $\boldsymbol{r}$. Esta relación, la cual se ha previsto como uno de los postulados de la óptica de ondas, se muestra como una consecuencia de las ecuaciones de Maxwell. De las ecuaciones de Maxwell (7) y (10) y notando que $\varepsilon=\varepsilon(\boldsymbol{r})$ es dependiente de la posición, se aplica un rotacional a ambos lados de la ecuación (8) y usando la ecuación (7) se tiene

$$\boldsymbol{\nabla} \times (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E}) = \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E}) - \boldsymbol{\nabla}^2 \boldsymbol{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{D}}{\partial t^2}. \tag{26}$$

La ecuación de Maxwell (9) da $\boldsymbol{\nabla} \cdot \varepsilon \boldsymbol{E} = 0$ y la identidad $\boldsymbol{\nabla} \cdot \varepsilon \boldsymbol{E} = \varepsilon \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} + \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{\nabla} \varepsilon$ permite obtener $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} = -(1/\varepsilon) \boldsymbol{\nabla} \varepsilon \cdot \boldsymbol{E}$ el cual es sustituido en la ecuación (26) quedando

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \frac{1}{c^2(\boldsymbol{r})}\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} + \nabla\left(\frac{1}{\varepsilon}\nabla\varepsilon \cdot \boldsymbol{E}\right) = 0, \tag{27}$$

donde $c(\boldsymbol{r})=1/[\mu_0\varepsilon(\boldsymbol{r})]^{1/2} = c_0/n(\boldsymbol{r})$. Si $\varepsilon(\boldsymbol{r})$ varía en el espacio a una razón mucho menor $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$, entonces $\varepsilon(\boldsymbol{r})$ no varía significantemente en una longitud de onda de distancia, el tercer término en la ecuación (27) puede ser despreciado en comparación con el primero así que la ecuacion (25) es aplicable.

2.1.3.2.2 Medio anisotrópico

En un medio dieléctrico anisotrópico la relación entre los vectores ***P*** y ***E*** dependen de la dirección del vector ***E*** y estos dos vectores no son necesariamente paralelos. Si el medio es lineal, no dispersivo y homogéneo, cada componente de ***P*** es una combinación lineal de los tres componentes de ***E***.

$$\boldsymbol{P}_i = \sum_j \varepsilon_0 x_{ij} \boldsymbol{E}_j, \tag{28}$$

donde los índices i,j=1,2,3 denotan las componentes x, y y z. Las propiedades dieléctricas del medio están descritas en por un arreglo $\{x_{ij}\}$ de 3x3 constantes conocidas como tensor de susceptibilidad, ver figura 12. Una relación similar entre ***D*** y ***E*** aplica:

$$\boldsymbol{D}_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \boldsymbol{E}_j, \tag{29}$$

donde $\{\varepsilon_{ij}\}$ son los elementos del tensor de permitividad eléctrica.

2.1.3.2.3. Medio dispersivo

En un medio dispersivo, la relación entre ***P*** y ***E*** es una relación dinámica con “memoria,” en lugar de una relación instantánea. El vector ***E*** induce el vector ***P*** por medio de una oscilación inducida de los electrones ligados en los átomos del medio, los cuales, colectivamente producen la densidad de polarización, la cual, presenta un retardo de tiempo entre la causa y el efecto (o de entrada y de salida) como se muestra en la Fig. 12

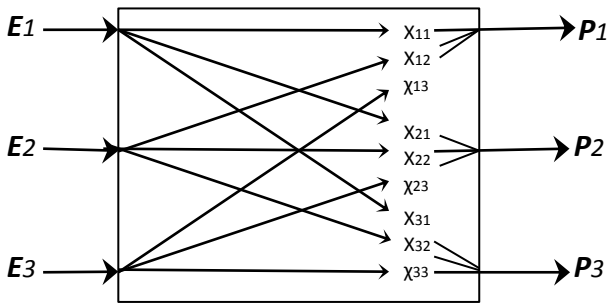


Figura 12. Un medio anisótropo es caracterizado por nueve constates como elementos del tensor de susceptibilidad χ_{ij}.

Cuando este retardo de tiempo es extremadamente corto, en comparación con otros tiempos de interés, la respuesta puede ser considerada como instantánea, y el medio es considerado como no dispersivo; si el tiempo de retardo no es extremadamente corto, el medio se considera como dispersivo. La relación dinámica entre *P(t)* y *E(t)* puede ser descrita por una ecuación diferencial, por ejemplo $a_1 d^2\boldsymbol{P}/dt^2 + a_2 d\boldsymbol{P}/dt + a_3\boldsymbol{P}=\boldsymbol{E}$, donde a_1, a_2 y a_3 son constantes. Esta ecuación es similar a la que describe la respuesta de un oscilador armónico.

Un sistema lineal es caracterizado por su respuesta a un impulso. Un impulso de campo eléctrico de magnitud δ(t) a un tiempo t=0, induce una densidad de polarización dispersada en tiempo de magnitud $\varepsilon_0\, x(t)$, donde *x(t)* es la función escalar de tiempo iniciando en t=0. Mientras que el medio sea lineal, un campo eléctrico arbitrario **E**(t) induce una densidad de polarización que es una superposición de los efectos de **E**'(t) a cualquier tiempo t' ≤t, como una convolución

$$\boldsymbol{P}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} x(t-t')\boldsymbol{E}(t')dt' \qquad (30)$$

El medio dieléctrico es entonces descrito completamente por la función impulso-respuesta $\in_0$ x(t).

2.1.3.2.4 Medio no lineal

En un medio dieléctrico no lineal, la relación entre ***P*** y ***E*** es no lineal. Si el medio es homogéneo, isotrópico y no dispersivo, entonces ***P*** es una función no lineal de ***E***, ***P*** =Ψ(***E***) a cada valor de posición y tiempo, por ejemplo, $\boldsymbol{P}=a_1\boldsymbol{E}+a_2\boldsymbol{E}+a_3\boldsymbol{E}$, donde a_1, a_2 y a_3 son constantes. La ecuación de onda (21) no es aplicable a una onda electromagnética en un medio no lineal. Sin embargo, las ecuaciones de Maxwell pueden ser usadas para deducir las ecuaciones diferenciales parciales no lineales que estas ondas obedecen. Operando en la ecuación (8) de Maxwell con el rotacional y usando la relación $\boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{H}$ y sustituyendo de la ecuación (7) se obtiene $\boldsymbol{\nabla}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E}) =$

$-\mu_0 \partial^2 \boldsymbol{D}/\partial t^2$. Usando la relación $\boldsymbol{D}=\varepsilon_0\boldsymbol{E}+\boldsymbol{P}$ y la identidad vectorial $\boldsymbol{\nabla}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E})=\boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E})-\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{E}$ se tiene

$$\boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E})-\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{E}=-\varepsilon_0\mu_0\frac{\partial^2\boldsymbol{E}}{\partial t^2}-\mu_0\frac{\partial^2\boldsymbol{P}}{\partial t^2}. \tag{31}$$

Para un medio homogéneo e isotrópico $\boldsymbol{D}=\varepsilon\boldsymbol{E}$, de manera que desde la ecuación de Maxwell, $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{D}=0$ se concluye que $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E}=0$. Sustituyendo $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E}=0$ y $\varepsilon_0\mu_0=1/c_0^2$ en la ecuación (31) se obtiene

$$\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{E}-\frac{1}{c_0^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{E}}{\partial t^2}=\mu_0\frac{\partial^2\boldsymbol{P}}{\partial t^2}\,. \tag{32}$$

La no linealidad de la ecuación de onda implica que el principio de superposición no es aplicable. La mayoría de los medios ópticos son aproximadamente lineales a menos que la intensidad óptica sea muy grande como en el caso de un haz laser enfocado.

2.1.4 Ondas electromagnéticas monocromáticas

Cuando la onda electromagnética es monocromática, todas las componentes de los campos eléctrico y magnético son funciones armónicas de tiempo de la misma frecuencia. Estas componentes son expresadas en términos de sus amplitudes complejas como

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=Re\{E(\boldsymbol{r})\exp(j\omega t)\}$$
$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)=Re\{H(\boldsymbol{r})\exp(j\omega t)\}, \tag{33}$$

Donde $E(\boldsymbol{r})$ y $H(\boldsymbol{r})$ son las amplitudes complejas de los campos eléctrico y magnético respectivamente, $\omega=2\pi\nu$ es la frecuencia angular y ν es la frecuencia. Las amplitudes complejas P, D y B de las funciones reales $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{D}$ y $\boldsymbol{B}$ son similarmente definidas. Las ecuaciones de Maxwell se definirán con relación a estas amplitudes complejas, sustituyendo $\partial/\partial t-j\omega$ en las ecuaciones (7) y (10) en el espacio vacío, se obtiene

$$\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{H}=j\omega\boldsymbol{D} \tag{34}$$

$$\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E}=-j\omega\boldsymbol{B} \tag{35}$$

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{D}=0 \tag{36}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0. \tag{37}$$

Las ecuaciones (24) y (26) proporcionan

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} \tag{38}$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}. \tag{39}$$

Para un medio lineal, no dispersivo, homogéneo e isotrópico, de acuerdo a las ecuaciones del medio (34) y (37) se tiene

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = j\omega\varepsilon \boldsymbol{E} \tag{40}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -j\omega\mu_0 \boldsymbol{H} \tag{41}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = 0 \tag{42}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{H} = 0. \tag{43}$$

Mientras que las componentes E y H satisfacen la ecuación de onda (con $c=c_o/n$ y $n=(\varepsilon/\varepsilon_0)^{1/2}$), los componentes de $\boldsymbol{E}$ y $\boldsymbol{H}$ deben de satisfacer a ecuación de Helmholtz

$$\nabla^2 U + k^2 U = 0, \qquad k = \omega(\varepsilon\mu_0)^{1/2} = nk_0, \tag{44}$$

donde la función escalar $U=U(\boldsymbol{r})$ representa cualquiera de los seis componentes de los vectores $\boldsymbol{E}$ y $\boldsymbol{H}$, y $k_0=\omega c_0$.

Para un medio inhomogéneo, las ecuaciones de Maxwell (40) y (43) permanecen aplicables, pero $\varepsilon= \varepsilon(\boldsymbol{r})$ varia lentamente con respecto a la longitud de onda, la ecuacion de Helmholtz (44) es aproximadamente valida con $k=n(\boldsymbol{r})k_o$ y $n(\boldsymbol{r})=[\varepsilon(\boldsymbol{r})/\varepsilon_0]^{1/2}$.

Para un medio dispersivo $\boldsymbol{P}(t)$ y $\boldsymbol{E}(t)$ esta relacionado por la relación dinámica (30).Para determinar la relación correspondiente entre las amplitudes complejas P y E, donde se sutituye la ecuación (33) en la ecuación (30) y se igualan los coeficientes de $e^{j\omega t}$. El resultado es

$$P = \varepsilon_0 \chi(v) E, \tag{45}$$

donde

$$\chi(v) = \int_{-\alpha}^{\alpha} x(t) \exp(-j2\pi v t)\, dt \tag{46}$$

es la transformada de Fourier de $x(t)$. Si se recurre al teorema de la convolución y se reconoce a E y P como las componentes de $\boldsymbol{E}$ y $\boldsymbol{P}$ de frecuencia v. La función $\varepsilon_0 x(v)$ puede ser considerada como la función de transferencia de un sistema lineal que relaciona $\boldsymbol{P}(t)$ a $\boldsymbol{E}(t)$. La relación entre $\boldsymbol{D}$ y $\boldsymbol{E}$ es similar

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon(v)\boldsymbol{E}, \tag{47}$$

donde

$$\varepsilon(v) = \varepsilon_0[1 + \chi(v)]. \tag{48}$$

La única diferencia entre el medio no dispersivo idealizado y el medio dispersivo es que la última, la susceptibilidad χ y la permitividad ε son dependientes de la frecuencia. La ecuaión de Helmholtz (44) es aplicable a un medio dispersivo con la longitud de onda

$$k = \omega[\varepsilon(v)\mu_0]^{1/2} = n(v)k_0\,, \tag{49}$$

donde de el índice de refracción $n(v)=[\varepsilon(v)/\ \varepsilon_0]^{1/2}$ es ahora dependiente de la frecuencia. Si $x(v)$, $\varepsilon(v)$ y $n(v)$ es aproximadamente constante en la banda de frecuencia de interes el medio puede ser tratado como no dispersivo [33-36].

2.2 Actividad óptica

Un medio ópticamente activo exhibe las mismas propiedades de un medio ópticamente inactivo, refracta, absorbe y esparce luz pero además, responde de forma diferente a la radiación polarizada. La actividad óptica es definida como la rotación de la luz plano-polarizada observada cuando pasa a través de una sustancia *ópticamente activa*.

2.2.1 Dicroísmo

El dicroísmo, en términos generales, se refiere a la absorción selectiva de una de las dos componentes ortogonales del estado $\boldsymbol{P}$ de un haz incidente. Existen técnicas de análisis basadas en dicroísmo lineal en espectroscopia de IR, y dicroísmo circular en espectroscopia Raman.

2.2.2 Dicroísmo Circular

El dicroismo circular es un caso particular de la polarización elíptica, formado por dos componentes polarizados circularmente, uno a la derecha y otro a la izquierda; estos componentes estan en fase y son de la misma amplitud. Al atravezar un medio, la magnitud de su

rotación óptica es medida en grados (ϕ) o en radianes (δ) y es proporcional a la diferencia entre los índices de refracción para la luz circularmente polarizada izquierda y derecha. La magnitud del dicroismo circular, la cual es usualmente medida como *elipticidad* θ (en grados), es proporcional a la diferencia de los haces circulares polarizados izquierdo y derecho [32,37,38].

2.2.3 Polarizabilidad

Al hacer incidir un campo de radiación electromagnética ***E*** en una molécula, los electrones y los protones experimentarán fuerzas de sentidos opuestos. Como resultado los electrones se desplazarán respecto a los protones y la molécula polarizada presentará un *momento dipolar inducido* causado por el campo externo. El momento dipolar inducido μ es la razon de μ/E y se conoce como *polarizabilidad* α de modo que:

$$\mu = \alpha E \tag{50}$$

La polarizabilidad puede considerarse como la deformabilidad de la nube electrónica ante el campo eléctrico y es proporcional el volumen de dicha nube electrónica y es expresada como:

$$E = E_0 cos 2\pi v t, \tag{51}$$

donde $\boldsymbol{E_0}$ es constante. El campo eléctrico oscilante inducirá en la molécula un momento dipolar oscilante $\boldsymbol{\mu}$ cuya frecuencia será la misma a la del campo eléctrico externo. Combinando las ecuaciones (50) y (51) se tiene:

$$\mu = \alpha E_0 cos 2\pi v t. \tag{52}$$

Según la teoría clásica, este momento dipolar oscilante emitirá radiación en todas direcciones, las cuales tendrán la misma frecuencia que el momento dipolar oscilante y cuya intensidad es proporcional al cuadrado del máximo valor de μ en la ecuacion (52), es decir, $\alpha^2 E_0^2$. En moléculas, la polarizabilidad no tiene un valor constante, α varia de acuerdo a ciertas vibraciones y rotaciones. Para pequeños desplazamientos, la polarizabilidad puede extenderse como una serie de Taylor como:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \cdots, \tag{53}$$

donde α_0 es la polarizabilidad de equilibrio, Q es una coordenada normal (la cual es r-r_0 para el caso diatómico) y $\partial\alpha/\partial Q$ es la razón de cambio de la polarizabilidad con respecto a Q medido desde la configuración de equilibrio. Los términos de más alto orden son despreciados en la aproximación armónica. La coordenada normal Q varia periódicamente como

$$Q = Q_0 cos2\pi v_v t, \tag{54}$$

donde v_v es la frecuencia de la vibración de la coordenada normal y Q_0 es una constante, el máximo valor de Q. Combinando las ecuaciones(53) y (54)

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 cos2\pi v_v t, \tag{55}$$

La sustitución de α en la ecuación (52)

$$\mu = \alpha_0 E_0 cos2\pi vt + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 (cos2\pi v_v t)(cos2\pi vt), \tag{56}$$

y haciendo uso de identidades trigonométricas

$$\mu = \alpha_0 E_0 cos2\pi vt + \frac{\partial\alpha}{\partial Q}\frac{Q_0 E_0}{2}[cos2\pi(v - v_v)t + cos2\pi(v + v_v)t]. \tag{57}$$

Según la expresion anterior, el momento dipolar inducido μ, varía con tres compontes de frecuencia v, v-v_v y v+v_v, que son las dispersiones Rayleigh, Stokes y antiStokes respectivamente. Esta predicción clásica corresponde a resultados de mecánica cuántica para transiciones Raman cuando $\Delta v = \pm 1$. Si las vibraciones no causan cambio en la polarizabilidad, es decir $\partial\alpha/\partial Q = 0$, entonces la ecuación (57) demuestra que las frecuencias de las componentes Raman del momento dipolar inducido tienen cero amplitud y por lo tanto, la frecuencia Raman no podrá ser generada. Este resultado se muestra gráficamente en la Fig. 13b), que describe el momento dipolar inducido generado por el campo oscilante de radiación, el cual, es graficado como una función de tiempo para una molécula desarrollando una vibración debido a cambios en su polarizabilidad.

La vibración molecular, que es mucho menor que el campo de vibración externo, hace que el momento dipolar de oscilación inducido por el campo externamente aplicado, pueda ser modulado en amplitud, como se muestra en la Fig. 13 a). Esto ocurre porque el momento dipolar inducido en funcion de un campo externo, es diferente al modo fundamental de vibración de la

molécula que es estirada o contraida. Los componentes de oscilación de amplitud constante del momento dipolar inducido, generarán radiación electromagnética dispersada con la misma frecuencia de acuerdo a la teoría clásica.

Este efecto es ilustrado en la Fig. 13 c), que muestra una componente de gran amplitud correspondiente a la frecuencia del campo externo y componentes mas débiles a las frecuencias Raman. Si la vibración no cambia la polarizabilidad, no habrá modulación de amplitud de la oscilación del momento dipolo inducido y los componentes Raman tendrán amplitud nula.

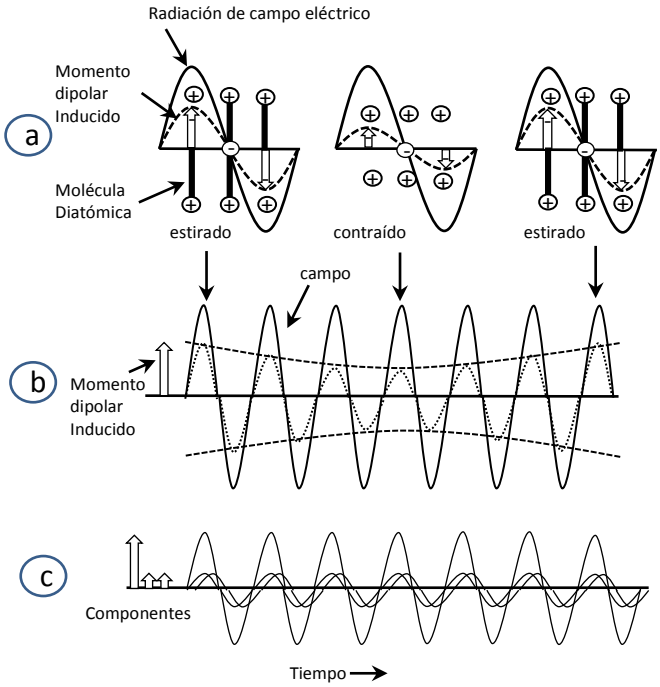


Figura 13. Teoría clásica para el origen del efecto Raman. En a) se ve a la molécula diatómica donde "+" representa protones y "-" representa el centro de gravedad de los electrones. Los electrones son desplazados por un campo externo y un momento dipolar inducido que cambia cuando la longitud de enlace cambia durante la vibración molecular. El momento dipolar inducido es graficado en b) como una onda de amplitud modulada con componentes de amplitud constante mostradas en c) de las cuales se genera la radiación esparcida.

De acuerdo con la teoría clásica este dipolo oscilante emitirá radiación en todas direcciones a la misma frecuencia de oscilación y con intensidad proporcional al cuadrado del valor máximo de μ,

es decir a $\alpha^2 E_0^2$; mientras que la intensidad de la radiación de dispersión Raman es proporcional a $(\partial\alpha/\partial Q)^2$.

El tratamiento clásico presenta una deficiencia con respecto al efecto Raman ya que predice valores incorrectos para las bandas Stokes y antiStokes. La razón correcta presenta un término exponencial que proviene de tratamientos puramente cuánticos y esta de acuedo a los valores experimentales [39].

$$\frac{anti - Stokes\ intensity}{Stokes\ intensity} = \frac{(v + v_v)^4}{(v - v_v)^4} e^{-(hv_v/kT)} \quad . \tag{58}$$

2.2.4 El tensor de polarizabilidad

El momento dipolar se representa vectorialmente y su dirección es la línea entre el centro de la carga de los protones y el centro de carga de los electrones en una molécula. Cuando un campo eléctrico externo genera un momento dipolar inducido se expresa como en la ecuación (50). Si la dirección es la misma sin importar la orientación de la molécula, se dice que la molécula es isotrópica. Para tal caso, el vector de campo eléctrico es resuelto en componentes de coordenadas cartesianas como

$$\mu_x = \alpha E_x \quad \mu_y = \alpha E_y \quad \mu_z = \alpha E_z \,, \tag{59}$$

donde μ_x es una componente del vector de momento dipolar inducido, y la polarizabilidad es la misma en todas direcciones (ver Fig. 14).

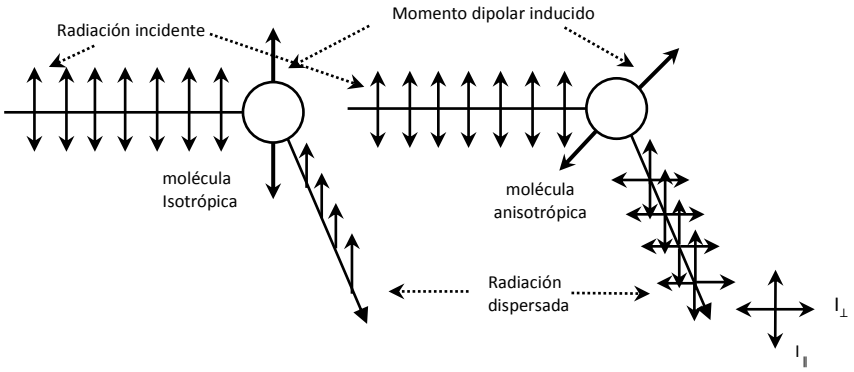


Figura 14. Radiación dispersada generada por un momento dipolar inducido tanto en una molécula isotrópica como en una molécula anisotrópica.

Para otras moléculas, la polarizabilidad α puede ser diferente en las direcciones *x*, *y* y *z* y el momento dipolar inducido no es paralelo al campo, tal molécula se dice anisotrópica. Para este caso, la componente E_x de campo eléctrico inducirá un momento dipolar el cual tendrá una componente en la dirección de *x* pero además, tendrá una componente en la dirección de *y* y en la direccion de *z*. Para el caso general se aplica la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z. \end{aligned} \tag{60}$$

La polarizabilidad total es el sistema completo de estos coeficientes α, los cuales establecen una relación lineal entre los vectores μ y E que se denominan como *tensor*, por lo tanto, la polarizabilidad se representa como un tensor. El tensor de polarizabilidad es simétrico por lo que $\alpha_{xy}=\alpha_{yx}$, $\alpha_{yz}=\alpha_{zy}$ y $\alpha_{xz}=\alpha_{zx}$. Los tensores simétricos tienen la propiedad particular de que las coordenadas x', y' y z' pueden ser elegidas así porque solo $\alpha_{x'x'}$, $\alpha_{y'y'}$ y $\alpha_{z'z'}$ son diferentes de cero. Estos ejes especiales son tres direcciones mutuamente perpendiculares en la molécula para los cuales el momento dipolar inducido es paralelo al campo eléctrico, entonces la ecuación (60) se reduce a

$$\mu_{x'} = \alpha_{x'x'}E_{x'} \quad \mu_{y'} = \alpha_{y'y'}E_{y'} \quad \mu_{z'} = \alpha_{z'z'}E_{z'} \ , \tag{61}$$

los tres ejes en estas tres direcciones son llamados los ejes principales de polarizabilidad. Los puntos formados al trazar o graficar $1/\alpha^{1/2}$ en cualquier dirección desde el origen, genera una superficie, llamada *elipsoide de polarizabilidad* cuyos ejes son *x'*, *y'* y *z'*. Para una molécula anisotrópica $\alpha_{x'x'} \neq \alpha_{y'y'} \neq \alpha_{z'z'}$ la elipsoide tiene tres ejes de longitud desigual.

Todos los elementos de simetría que pertenecen a la molécula también pertenecerán al elipsoide. Si el elipsoide de polarizabilidad es modificado en tamaño, forma u orientación como resultado de alguna vibración o rotación, se obtendrá un espectro Raman.

CAPITULO III Espectroscopia Raman

3.1 Introducción

El fenómeno Raman es un esparcimiento inelástico de la luz en un material, donde la luz esparcida puede tener una longitud de onda menor o mayor que la luz incidente. La técnica basada en este fenómeno se conoce con el nombre de Espectroscopia Raman y sus aplicaciones son muy bastas ya que se obtiene información sobre la estructura, la composición y los estados vibracionales o electrónicos del material [40,41]. Esta técnica es una herramienta importante para el estudio de movimientos vibracionales altamente simétricos, ya que éstos son totalmente inactivos en IR [42]. La espectroscopia Raman y la espectroscopia infrarroja (IR) se complementan entre sí porque proporcionan información complementaria sobre las vibraciones moleculares.

En la teoría clásica se estudian las vibraciones moleculares, usando un modelo de las vibraciones de balones unidos entre sí a través de resortes elásticos. Cuando un fotón del campo externo interactúa con la muestra, ésta se polariza y se generan momentos dipolares que oscilan con frecuencias diferentes a la del fotón incidente cuya energía es $h\nu_0$.

Durante un impacto inelástico del fotón externo con la molécula, la energía vibracional $h\nu_s$ puede cambiar. De esta manera, los fotones de luz se esparcen con energías bajas (Stokes) o altas (anti-Stokes), de acuerdo a la ecuación

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm h\nu_s \tag{62}$$

donde la energía del fotón $h\nu_R$ da lugar al espectro Raman.

3.2 Breve Historia de la Espectroscopia Raman

En 1922 Brillouin [43] predijo el esparcimiento de la luz en ondas sonoras elásticas de longitud de onda larga. El físico cuántico austriaco A. Smekal [44] desarrolló en 1923 la teoría del esparcimiento de la luz utilizando un sistema con dos niveles cuánticos de energía, esta teoría contiene las características esenciales del fenómeno descubierto por Chandrasekhra Venkata Raman [45]. C. V. Raman junto con K. S. Krishnan publicaron el 31 de marzo de 1928 un artículo en

la revista Nature [46] en el cual se reportaba el fenómeno del esparcimiento inelástico de la luz en líquidos como el benceno. En 1930, Raman recibió el Premio Nobel en Física por el descubrimiento del efecto que lleva su nombre. Casi simultáneamente en el año de 1928, los científicos rusos Landsberg y Mandelstam [47] reportaron el descubrimiento de un fenómeno similar en cuarzo, pero el reconocimiento se lo llevó el grupo indio por la evidencia sistemática y altamente detallada que presentaron.

Después de una intensa actividad en los años 1920 y en los siguientes 1930, el estudio del esparcimiento de la luz avanzó a un paso más lento, debido al pequeño grado de monocromaticidad de la luz de excitación con intensidad relativamente pequeña y a la pequeñísima intensidad de la luz esparcida que era muy difícil de detectar. La invención del láser de helio-neón en 1961, el desarrollo de mejores espectrómetros ópticos y de nuevas técnicas de detección de luz, originaron un interés muy grande en el estudio del esparcimiento de la luz [48].

En la actualidad las aplicaciones de la espectroscopia Raman son muy variadas, por ejemplo, se hacen mediciones del ozono atmosférico a través de la técnica RVR Raman DIAL [49], en laboratorios analíticos industriales para obtener información espacial de grandes áreas a través de imágenes Raman [50],en la Ciencia de Materiales se hacen estudios de la estructura de películas sólidas [51],en la medicina se realiza la caracterización espectroscópica de muestras biomédicas, como tejidos de la arteria coronaria humana con arterioesclerosis [52], piel [53,54], dientes [55], entre muchos otros.

3.3 Vibraciones Moleculares

Si N átomos constituyen una molécula, hay $3N$ grados de libertad de movimiento, tres son traslacionales y tres rotacionales. Los restantes grados de libertad $3N$ (total) − 3(traslacional) −3(rotacional) son movimientos donde las distancias entre los átomos cambian ya sea por cambio de longitud entre los enlaces químicos y los ángulos entre ellos. Todas las vibraciones de una molécula idealizada resultan de la superposición de $3N$-6 vibraciones normales que no interaccionan entre sí [56].

El estudio de las vibraciones moleculares se realiza con el modelo de un oscilador armónico clásico, como se muestra en la Fig. 15. Cada coordenada cartesiana de cada átomo, expresada

como una función del tiempo, es una onda senoidal o cosenoidal cuando la molécula muestra un modo normal de vibración.

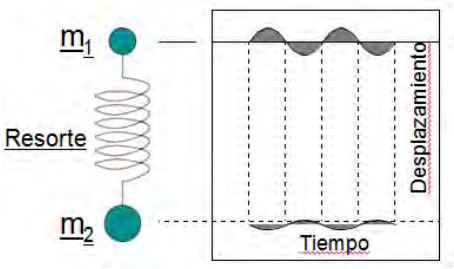


Figura 15. Modo normal de vibración de una molécula diatómica como el HCl. El desplazamiento con respecto al tiempo para cada masa es una onda senoidal y el centro de gravedad es inmóvil [40].

Considerando una molécula diatómica que presenta una frecuencia de vibración clásica, donde las masas de los átomos son m_1 y m_2 que están unidas entre sí a través de un resorte de masa despreciable, como se muestra en la Fig. 16, se considera el desplazamiento de cada masa desde su posición de equilibrio a lo largo de los ejes x_1 y x_2. En este caso $(x_2 - x_1)$ es la diferencia de la longitud del enlace respecto a la longitud en la posición de equilibrio. Cada masa recibe la influencia de la constante de fuerza K, bajo la cual la longitud del enlace en cierto momento, sufre una distorsión $(x_2 - x_1)$.

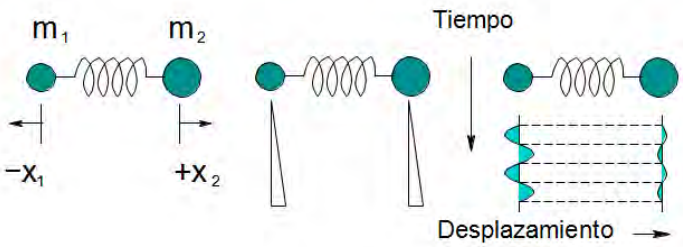


Figura 16. Modelo de una molécula diatómica. En la derecha están dos soluciones de la ecuación para el movimiento axial, donde el desplazamiento de las masas como función del tiempo, está trazado para la traslación y vibración [40].

De las ecuaciones de movimiento para las masas m_1 y m_2

$$K(x_2 - x_1) = m_1 \frac{d^2x_1}{dt^2} \qquad y \quad -K(x_2 - x_1) = m_2 \frac{d^2x_2}{dt^2}\,, \tag{63}$$

se encuentra una ecuación que describe la frecuencia de las vibraciones ν de una molécula diatómica

$$v = \frac{1}{2\pi}\sqrt{K\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)}, \tag{64}$$

donde se puede observar que la frecuencia de vibración es independiente de la amplitud. Por otro lado, se demuestra que la relación para las amplitudes A_1/A_2 es de la forma

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{-m_2}{m_1}, \tag{65}$$

o para cualquier tiempo *t* se encuentra la relación

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{-m_2}{m_1}, \tag{66}$$

lo que indica que el centro de gravedad es inmóvil [39].

En espectroscopia vibracional es común medir las frecuencias en unidades de número de onda $\bar{v}$ (ondas por unidad de longitud) que es recíproco a la longitud de onda λ.

$$\bar{v} = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}, \tag{67}$$

donde *c* es la velocidad de la luz en el vacío.

Utilizando las unidades de masa atómica y las constantes de fuerza en N/cm (=mdyne/Å), la frecuencia de vibración de la molécula diatómica toma la forma

$$\frac{\bar{v}}{cm^{-1}} = 1303\sqrt{K\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)}, \tag{68}$$

donde 1303 resulta de la expresión $(N_A \cdot 10^5)^{1/2}/2\pi c$. N_A es el número de Abogadro. La constante de fuerza para el enlace carbón–carbón de enlaces simple, doble o triple tiene aproximadamente los valores de 4.5, 9.4 y 15.7 N/cm, respectivamente.

En una molécula simétrica, el movimiento de átomos es simétrico o antisimétrico con respecto a las operaciones de simetría. Ya que para las vibraciones normales, el centro de gravedad y la

orientación de los ejes moleculares permanecen invariables, los átomos equivalentes se mueven con una misma amplitud [56].

3.4 Reglas de Selección

Las moléculas son irradiadas con luz monocromática en las regiones UV, visible, o infrarrojo cercano del espectro, con fotones de energía $h\nu_0$. Durante el impacto inelástico del fotón externo con la molécula, la energía vibratoria $h\nu_s$ de la molécula puede restarse o sumarse a la energía del fotón incidente, de acuerdo a la relación de la ecuación (62). El fotón perturbado es también esparcido elásticamente con la misma energía $h\nu_0$ que el fotón incidente, este fenómeno es conocido como *esparcimiento Rayleigh*.

La espectroscopia IR y Raman aportan datos complementarios de las vibraciones moleculares, aunque los mecanismos de interacción de radiación-materia son completamente diferentes.

La vibración es IR activa solamente si el momento dipolar molecular es modulado por la vibración normal

$$\left(\frac{\partial p}{\partial q}\right)_0 \neq 0, \tag{69}$$

donde p es el momento dipolar molecular y q representa las coordenadas normales.

Cuando una molécula es expuesta a un campo eléctrico, los electrones y los núcleos son forzados a moverse en direcciones opuestas, de esta manera se crea un momento dipolar proporcional a la intensidad del campo eléctrico y a la polarizabilidad molecular α. La vibración molecular solamente puede ser observada en el espectro Raman si hay una modulación de la polarizabilidad molecular por la vibración, es decir:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0, \tag{70}$$

Si las condiciones, expresadas por (69) y (70), cumplen con la simetría, entonces las vibraciones serán permitidas o activas en el espectro IR y Raman, respectivamente; si éstas no cumplen con la simetría, serán prohibidas o inactivas.

3.4.1 Reglas de selección para el espectro IR y Raman

Las reglas de selección que gobiernan al esparcimiento Raman constituyen una de las principales características que lo distinguen de la absorción IR [57]. Los orígenes del espectro IR y Raman son marcadamente diferentes y, por lo tanto, sus reglas de selección son también diferentes. De acuerdo a la mecánica cuántica, una vibración es IR activa o Raman activa si su momento dipolar varía durante la vibración.

El momento dipolar inducido en la molécula, proporcional al campo eléctrico del haz láser incidente, tiene la forma de la expresión (63). En el esparcimiento Raman normal, el tensor de polarizabilidad es simétrico: $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ y $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$.

En el caso de moléculas pequeñas, como CO_2 y H_2O, es fácil de comprobar si cambia o no la polarizabilidad durante la vibración. Convencionalmente se introduce $1/\sqrt{\alpha_i}$ lugar de α_i y al cuerpo tridimensional resultante se le llama *polarizabilidad elipsoidal*. En la Fig. 17 se muestran los cambios de polarizabilidad durante la vibración de la molécula de CO_2

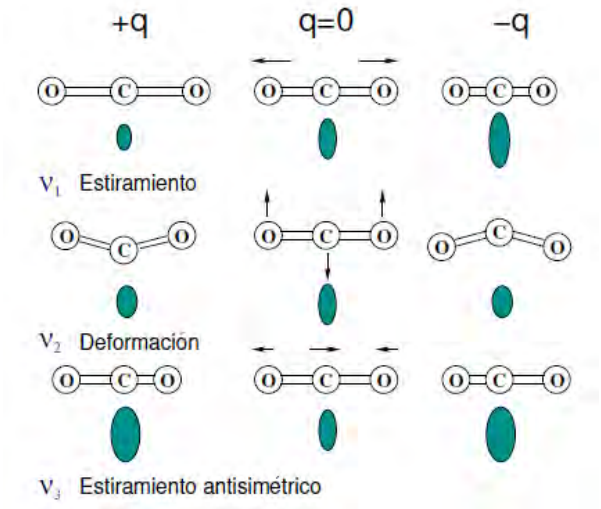


Figura 17. Cambios de la polarizabilidad elipsoidal durante la vibración de la molécula de CO_2 [2] .

En tal sentido, la vibración es Raman activa si su *dimensión*, *forma* y *orientación* varían durante la vibración normal. Durante la vibración v_1, la dimensión de la elipsoide varía, ya que varían simultáneamente los elementos diagonales (α_{xx}, α_{yy} , α_{zz}), entonces la vibración es Raman activa. No obstante, aunque las dimensiones de la elipsoide varían durante la vibración v_3, las elipsoides en los extremos de los desplazamientos (+q y −q) son exactamente las mismas. Entonces, esta vibración no es Raman activa para un desplazamiento pequeño. La diferencia entre v_1 y v_3 se

muestra en la Fig. 18 donde la actividad Raman se determina por $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ (inclinación alrededor de la posición de equilibrio). Durante la vibración ν_2, la forma del elipsoide es esférica en los dos extremos de las configuraciones. Sin embargo, las dimensiones del elipsoide son exactamente las mismas en +q y −q. Por lo tanto, esta no es Raman activa por la misma razón que para ν_3.

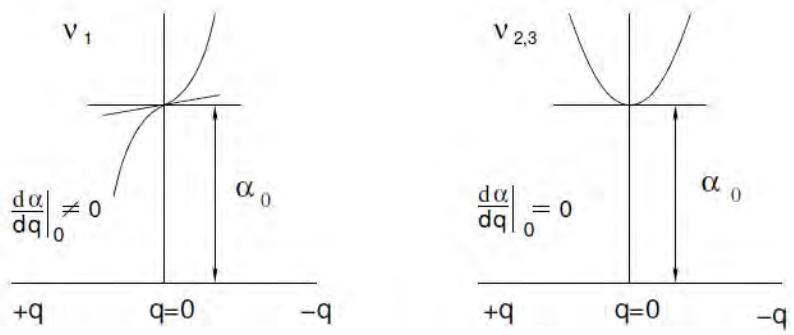


Figura 18. Cambios en la polarizabilidad con respecto al desplazamiento de la coordenada durante las vibraciones ν_1 y $\nu_{2,3}$ en la molécula de CO_2 [2].

En la Fig. 19 se ilustran los cambios de la polarización elipsoidal de las vibraciones normales de la molécula de agua, H_2O. Su vibración ν_1 es Raman activa, como la vibración ν_1 de CO_2. La vibración ν_2 es también Raman activa porque la forma de la elipsoide es diferente en +q y −q.

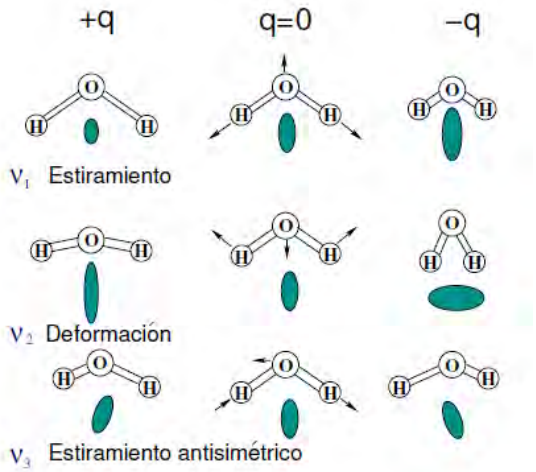


Figura 19. Cambios de la polarizabilidad elipsoidal durante las vibraciones normales de la molécula de H_2O [40].

En términos del tensor de polarizabilidad, todos los elementos α_{xx}, α_{yy} y α_{zz} varían con diferentes velocidades. Finalmente, la vibración ν_3, es Raman activa porque la orientación del elipsoide varía durante la vibración. Esta actividad ocurre porque un elemento no diagonal (α_{yz} en éste caso), varía.

En la molécula de CO_2, la vibración simétrica con respecto a su centro de simetría (v_1), es Raman activa y no IR activa, mientras que aquellas que son simétricas con respecto a su centro de simetría (v_2 y v_3) son IR activas y no Raman activas (principio de mutua exclusión) [58].

3.5 El espectro Raman

Las transiciones vibracionales se pueden observar como espectros IR o Raman. Sin embargo, los orígenes físicos de estos dos espectros son marcadamente diferentes. En la espectroscopia Raman, la muestra es irradiada por un haz láser intenso desde la región ultravioleta (UV) hasta la infrarroja cercana (NIR) y la luz esparcida es observada o colectada en la dirección perpendicular al haz incidente, como se muestra en el esquema de la Fig. 20. Por otro lado, el espectro Raman se origina por la polarización electrónica causada por luz UV, visible, o NIR. Cuando la molécula es irradiada por luz monocromática de frecuencia ν_0, ésta se dispersa con la misma frecuencia ν_0 (esparcimiento de Rayleigh) y con las frecuencias $\nu_0 \pm \nu_s$ (esparcimiento Raman), donde ν_s representa la frecuencia vibracional de la molécula. En la Fig. 20 se ilustra la diferencia entre las técnicas IR y Raman.

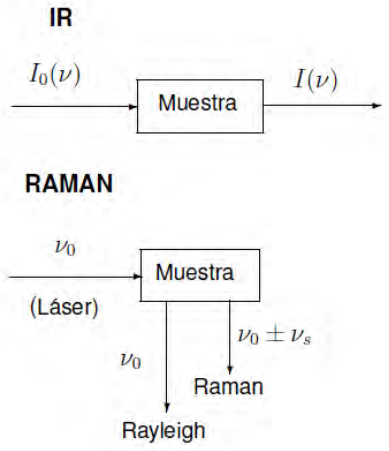


Figura 20. Mecanismos de esparcimiento IR y Raman [44].

Aunque el esparcimiento Raman es mucho menor que el esparcimiento Rayleigh (en un orden de magnitud de 10^{-3} hasta 10^{-5}), es aún posible observar el espectro Raman usando una fuente de excitación muy intensa. Antes de la existencia del láser, para observar el esparcimiento Raman se utilizaban las líneas de mercurio de 435.8 nm (22938 cm^{-1}) y 404.7 nm (24705 cm^{-1}) de una lámpara de arco de mercurio a baja presión. Con la invención del láser, se revolucionó la

espectroscopia Raman ya que proporcionan luz monocromática intensa en un rango ancho de longitudes de onda, como se muestra en la Tabla 2 [59].

Tabla 2. Líneas láser más representativas en la Espectroscopia Raman [44].

Láser	Modo	$\lambda\ (nm)$	$\tilde{\nu}\ (cm^{-1})$
Láseres de gas			
ion-Ar	CW	488,0 (azul)	20491,8
		514,5 (verde)	19436,3
ion-Kr	CW	413,1 (violeta)	24207,2
		530,9 (verde/am.)	18835,9
		647,1 (rojo)	15453,6
He-Ne	CW	632,8 (rojo)	15802,8
He-Cd	CW	441,6 (azul/viol.)	22644,9
Nitrógeno	Pulsado	337,1 (UV)	29664,7
Excímero		308 (UV)	32467,5
Láseres de estado sólido			
Nd:YAG	CW o pulsado	1064 (NIR)	9398,4

Placzek [60] desarrolló una descripción clásica del efecto Raman vibracional. Cuando el campo eléctrico de la luz interactúa con la muestra, las moléculas se polarizan y generan momentos dipolares proporcionales al campo eléctrico. Matemáticamente esta situación se representa en la forma

$$P_i = p_i + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \cdots \tag{71}$$

donde P_i representa el momento dipolar de la molécula en la dirección *i*; p_i, el momento dipolar permanente; E_i, el vector del campo eléctrico de la luz; α_{ij} , el tensor de polarizabilidad; β_{ijk} y γ_{ijkl} son el primer y segundo tensor de hiperpolarizabilidad, respectivamente.

Los subíndices *i, j, k y l* corren sobre las tres direcciones espaciales *x, y, z*. En el caso de la espectroscopia convencional con láseres CW (E, 10^4 V/cm), las contribuciones de los términos β_{ijk} y γ_{ijkl} en P_i son insignificantes ya que $\alpha_{ij} \gg \beta_{ijk} \gg \gamma_{ijkl}$. No obstante, estas contribuciones se vuelven significantes, cuando la muestra es irradiada con pulsos láser extremadamente intensos (~ 10^4 V/cm) generados por láseres Q-swichados de rubí o de Nd:YAG (10 – 100 W de potencia pico). Estos pulsos de alta potencia dan lugar a fenómenos espectroscópicos no lineales, como son efecto hiper-raman, efecto Raman estimulado, efecto Raman inverso, esparcimiento Raman anti-Stokes coherente (CARS), y la espectroscopia Raman fotoacústica (PARS) [58].

En este capítulo se analizará la espectroscopia convencional, donde se desprecian los términos de potencias mayores del campo eléctrico incidente. El dipolo permanente de la molécula y la polarizabilidad pueden cambiar si la molécula está vibrando. Expandiendo p_i y α_{ij} en una serie de Taylor en términos de las coordenadas generalizadas q_s (s determina el número de modos normales), se tiene

$$p_i = p_{0i} + \sum_{s=1}^{r} \left(\frac{\partial p_i}{\partial q_s}\right)_{q=0} q_s, \tag{72}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \sum_{s=1}^{r} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_s}\right)_{q=0} q_s, \tag{73}$$

donde r es el número de modos vibracionales normales para N núcleos, y $p_i(0) = p_{0i}$ y $\alpha_{ij}(0) = \alpha_{0ij}$ son el momento dipolar y la polarizabilidad en la configuración de equilibrio $q_s = 0$.

Suponiendo que los desplazamientos atómicos son pequeños y de frecuencia v_s, podemos expresar estos desplazamientos y el campo eléctrico de la luz en función del tiempo en la forma

$$q_s(t) = q_{0s} cos(2\pi v_s t); \quad E_i(t) = E_{0i} cos(2\pi v_0 t), \tag{74}$$

despreciando los términos no lineales (como β y γ) y sustituyendo las expresiones para p_i y α_{ij} en la ecuación (71), se obtiene

$$P_i = p_{0i} + \sum_{s=1}^{r} \left(\frac{\partial p_i}{\partial q_s}\right)_{q=0} q_{0s} \cos(2\pi v_s t) + \alpha_{0ij} E_{0j} \cos(2\pi v_0 t) +$$

$$q_{0s} E_{0j} \sum_{s=1}^{r} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_s}\right)_{q=0} \{cos2\pi(v_0 + v_s)t + cos2\pi(v_0 - v_s)t\} + \cdots, \tag{75}$$

el sentido físico de cada uno de los términos es el siguiente: para el primer término de la expresión (71)

$$\sum_{s=1}^{r} \left(\frac{\partial p_i}{\partial q_s}\right)_{q=0} q_{0s} \cos(2\pi v_s t), \tag{76}$$

este representa la suma de los cambios periódicos en el momento dipolar de la molécula, que pueden ser inducidos por cualquiera de las s vibraciones moleculares; la frecuencia de modulación del

momento dipolar en el modo vibratorio dado es, por supuesto, la frecuencia vibracional ν_s y, siempre y cuando ($\partial p_i / \partial q_s)_{q=0}$ sea diferente de cero, la molécula puede intercambiar energía con la luz de frecuencia igual a la frecuencia vibracional. De esta manera es posible que se presente absorción IR, donde los modos vibracionales se denominan modos *IR activos*.

El siguiente termino

$$\alpha_{0ij} E_{0j} \cos(2\pi\nu_0 t), \tag{77}$$

indica que la luz incidente de frecuencia ν_0, induce un momento dipolar que oscila y emite radiación con la misma frecuencia (*esparcimiento elástico de Rayleigh*). Este término que se representa en la ecuación (77) representa la parte constante de polarizabilidad.

$$q_{0s} E_{0j} \sum_{s=1}^{r} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_s} \right)_{q=0} cos 2\pi(\nu_0 \pm \nu_s)t, \tag{78}$$

representa la parte del momento dipolar inducido por la luz y es también proporcional a la parte oscilatoria de la polarizabilidad. Por eso, si $\left(\partial \alpha_{ij} / \partial q_s\right)_{q=0}$ es diferente de cero, los términos indicados corresponden a la luz esparcida con la suma y la diferencia de frecuencias; este es el esparcimiento Raman o modo vibracional denominado *Raman activo*. Convencionalmente, al esparcimiento de la luz con disminución de la frecuencia se le llama *esparcimiento Stokes* y el inverso, es decir, con aumento de la frecuencia, se le llama *esparcimiento anti-Stokes* [61], ver Fig. 21.

A temperatura ambiente, la mayoría de moléculas están en su estado vibracional fundamental y, de acuerdo a la ley de Boltzmann, un número muy pequeño está en este estado. Por lo tanto, el proceso Raman, en el cual la energía vibracional se transfiere a la molécula y emite un fotón de menor energía $h\nu_0 - h\nu_s$, tiene alta probabilidad de ocurrir comparado con el proceso inverso.

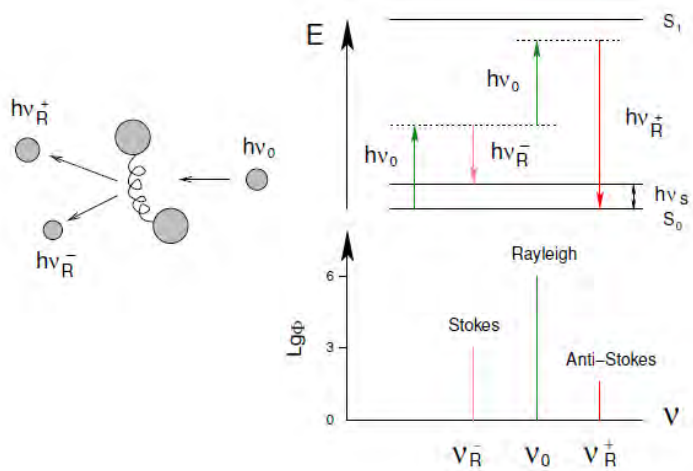


Figura 21. Principio del esparcimiento Raman: a) Durante un impacto elástico del fotón de energía $h\nu_0$ con la molécula, el fotón esparcido tiene la misma energía (Rayleigh); si el impacto es inelástico, se esparce un fotón con energías menor o mayor a la energía del fotón incidente, en una cantidad igual a la energía vibratoria $h\nu_s$ de los átomos en la molécula. b) Diagrama de niveles: debido al fotón incidente, las moléculas son llevadas del estado vibracional fundamental al estado vibracional excitado, donde son esparcidos un fotón de energía $h\nu_{R-} = h\nu_0 - h\nu_s$ (línea de Stokes) y otro con energía $h\nu_{R+} = h\nu_0 + h\nu_s$ (línea de anti-Stokes) [44].

El espectro Raman de un líquido, que es obtenido con ayuda del arreglo experimental mostrado en la Fig. 22, es descrito por la ecuación (79). La muestra es irradiada a lo largo del eje *z*, la radiación Raman es observada en la dirección del eje y del sistema fijo en coordenadas cartesianas. La muestra es irradiada con una luz linealmente polarizada cuyo vector eléctrico es orientado en la dirección *x* que es perpendicular al plano de observación.

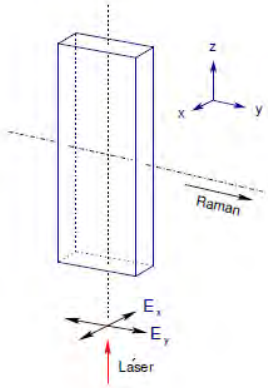


Figura 22. Orientación del vector del campo eléctrico del haz incidente con respecto al plano de observación *yz*.

La potencia radiante observada es proporcional a la integral del coeficiente de esparcimiento Raman (sección transversal diferencial absoluta del esparcimiento Raman) $d\sigma/d\Omega$ en $cm^2\ sr^{-1}$ con

sección transversal σ y ángulo sólido Ω. Esto es, para la línea de Stokes de la vibración Raman activa $\bar{\nu}$ está dada por

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k\perp}^{-} = \frac{\pi^2}{45\varepsilon_0^2} \cdot \frac{b_k^2(\tilde{\nu}_0-\tilde{\nu}_k)^4}{1-\exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}\right)} \cdot g_k \cdot \left(45\bar{\alpha}_k^2 + 7\gamma_k^2\right) \cdot L \tag{79}$$

Aquí $\tilde{\nu}_0$ y $\tilde{\nu}_k$ representan la frecuencia de la radiación de excitación y de la vibración de la muestra, respectivamente, y g_k es el grado de degeneración de esta vibración. La expresión $g_k \cdot \left(45\bar{\alpha}_k^2 + 7\gamma_k^2\right)$ se conoce con el nombre de *actividad de esparcimiento* y $b_k^2 = h/8\pi^2 c\tilde{\nu}_k$ es el cuadrado de la amplitud del punto cero de la vibración. Reduciendo la ecuación (79) se encuentra,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k\perp}^{-} = \frac{h}{2^3 c\varepsilon_0^2} \cdot \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{\tilde{\nu}_k\left[1 - exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}\right)\right]} \cdot g_k \cdot \left(\bar{\alpha}_k^2 + \frac{7}{45\gamma_k^2}\right) \cdot L \tag{80}$$

El factor de campo interno

$$L = \frac{\left(\frac{n_R}{n_0}\right)(n_R^2+2)^2(n_0^2+2)^2}{3^4} \tag{81}$$

(con índices de refracción n_0 y n_R correspondientes a las longitudes de onda de la radiación de excitación y Raman, respectivamente) considerando el incremento del campo eléctrico incidente y esparcido debido a la naturaleza dieléctrica del medio esparcidor.

Si el vector eléctrico de la radiación de excitación es orientado en dirección de *b*, paralelo al plano de la dirección de irradiación y observación, entonces el coeficiente de esparcimiento está dado por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k\perp}^{-} = \frac{h}{2^3 c\varepsilon_0^2} \cdot \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{\tilde{\nu}_k\left[1 - exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}\right)\right]} \cdot g_k \cdot \left(\frac{6}{45\gamma_k^2}\right) \cdot L \tag{82}$$

En el caso del esparcimiento Raman de anti-Stokes, con el vector eléctrico de la radiación de excitación orientado perpendicularmente al plano de observación, el coeficiente de esparcimiento es

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k\perp}^{+} = \frac{h}{2^3 c\varepsilon_0^2} \cdot \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{\tilde{\nu}_k \left[exp\left(\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}\right) - 1\right]} \cdot g_k \cdot \left(\bar{\alpha}_k^2 + \frac{7}{45\gamma_k^2}\right) \cdot L \tag{83}$$

La razón de los coeficientes de las líneas Raman de Stokes y anti-Stokes está dada por:

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k\perp}^{-}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k\perp}^{+}} = \left(\frac{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k}{\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k}\right)^4 \cdot e^{\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}} \tag{84}$$

Esta ecuación permite determinar la temperatura de la muestra sin contacto [79]. En el tratamiento clásico, el término exponencial no aparece. Este término resulta de argumentos puramente mecánico-cuánticos y está en concordancia con los resultados experimentales [**3**].

3.6 Razón de Depolarización

La razón de depolarización (ρ) se usa frecuentemente en espectroscopía Raman y consiste en medir y comparar las intensidades de luz dispersada, cuyas polarizaciones son paralela y perpendicular a la de la radiación incidente, es decir, es la razón de la intensidad de luz polarizada dispersada perpendicular al plano xy ($I_\perp$) con respecto al plano paralelo polarizado al plano yz ($I_\parallel$). En el esquema de la Fig. 23 se muestra un sistema coordenado el cual es usado para medir la razón de depolarización [**4**].

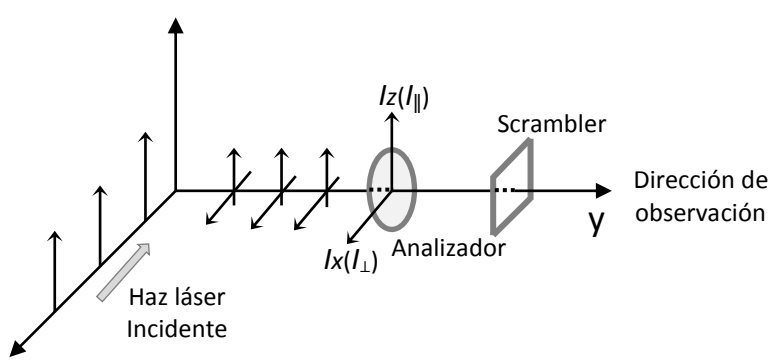


Figura 23. Polarización son paralela y perpendicular a la de la radiación incidente.

Una molécula situada en el origen es irradiada en direccion de *x* con luz plano polarizada cuyo vector eléctrico oscila en el plano *xz* (E_z), si se observa la radiación dispersada en la direccion de *y* y se mideden las intensidades en *x* (I_x) y en *z* (I_z) usando un analizador, la razón de depolarización ρ medida se define como

$$\rho = \frac{I_{\perp}(I_x)}{I_{\parallel}\,(I_z)}\,. \tag{85}$$

La dispersión Raman puede ser considerada como la radiación emitida por un dipolo inducido oscilante. El dipolo es inducido por un campo electromagnético aplicado y las frecuencias superpuestas o adicionales a las del campo, corresponden a las vibraciones de la molécula. Debido a estas vibraciones, se puede expresar el momento dipolar de la ecuación (50) en forma matricial en función de la polarizabilidad y de los vectores de campo como

$$\begin{vmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx}\alpha_{xy}\alpha_{xz} \\ \alpha_{yx}\alpha_{yy}\alpha_{yz} \\ \alpha_{zx}\alpha_{zy}\alpha_{zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix}, \tag{86}$$

donde M_i (*i*=*x*, *y* o *z*) es el momento dipolar inducido en la *i*-ésima dirección, E_i son las componentes de campo eléctrico y α_{ij} son las derivadas de la polarizabilidad. La intensidad de luz radiada por la molécula en el espacio fijo corresponde sus vibraciones, es decir

$$I_i \propto M_i^2 = (\alpha \cdot E)^2\,, \tag{87}$$

antes de irradiar la muestra y bajo las condiciones del esquema de la Fig. 23, $E_z \neq 0$ y $E_x = E_y = 0$. La intensidad de luz emitida polarizada en la dirección de *x* o *z* es

$$I_x = K\alpha_{xz}^2 E_z^2 = K'\alpha_{xz}^2 I_0 \tag{88}$$

$$I_z = K\alpha_{zz}^2 E_z^2 = K'\alpha_{zz}^2 I_0. \tag{89}$$

A fin de relacionar la razón de intensidad a la teoría, se resuelve la polarizabilidad en dos partes, una parte isotrópica α y una parte anisotrópica β. Para cualquier tensor simétrico hay dos invariantes que se pueden escribir en términos de las polarizabilidades principales, como

$$\alpha_i = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \tag{90}$$

$$(\beta)^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2], \tag{91}$$

y tomando la razón de I_x e I_z para obtener ρ en términos de α y β^2 [77] se tiene

$$\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel} = \frac{I_x}{I_z} = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2}\,, \tag{92}$$

si la vibración es totalmente simétrica y si además la molécula presenta simetría esférica $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3$ y $\beta^2=0$ así $\rho=0$. Introduciendo términos equivalentes para α y β

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \tag{93}$$

$$\beta^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 - 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)\right], \tag{94}$$

si la vibración no es totalmente simétrica el trazo del tensor α será cero y la anisotropía β^2 será diferente de cero. Entonces

$$\rho = \frac{3}{4}. \tag{95}$$

Si la vibración es totalmente simétrica pero la molécula presenta menos simetría esférica, puede haber términos de la diagonal principal y fuera de ella en el tensor de dispersión y α y β^2 serán diferentes de cero

$$0 \leq \rho \leq \frac{3}{4}\,. \tag{96}$$

3.6.1 Dispersión de Resonancia Raman

Cuando la energía de la radiación excitante se acerca o está dentro de un colector de estado excitado, la resonancia produce dispersión Raman. El análisis de esta resonancia se presenta en Strommen y Nakamoto [75 y 76], los cuales hacen una discusión elemental del efecto de resonancia Raman desde el punto de vista cuántico y sus posibles usos. Concluyen que solo los términos α_{ij} pueden ser diferentes de cero, para el caso de una representación totalmente simétrica, es el único término que puede ser diferente de cero, donde *i*=*x*, *y* o *z*.

$$\alpha = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \tag{97}$$

donde

$$\alpha = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right), \tag{98}$$

y

$$\beta^2 = \frac{1}{2}(a^2 + 0 + \cdots + 0 + a^2) = a^2 \quad , \tag{99}$$

finalmente

$$\rho = \frac{3a^2}{45\left(\frac{a^2}{9}\right) + 4a^2} = \frac{1}{3}. \tag{100}$$

Para el caso de solo dos términos que tienen valores diferentes de cero se tiene

$$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \neq 0$$

$$\alpha_{zz} = 0\,, \tag{101}$$

así

$$\alpha = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \tag{102}$$

y

$$\beta^2 = \frac{1}{2}(0 + a^2 + a^2 + \cdots) = a^2, \tag{103}$$

entonces

$$\alpha = \left(\frac{4}{9}\right) a^2, \tag{104}$$

finalmente

$$\rho = \frac{3a^2}{45\left(\frac{4}{9}\right) a^2 + 4a^2} = \frac{1}{8}\,. \tag{105}$$

Los resultados anteriores para los valores de la polarizabilidad de 1/3 y 1/8 se mantienen para un grupo puntual y al menos un eje de 3 veces o más. Bajo condiciones de resonancia, el tensor de polarizabilidad Raman puede ser tanto asimétrico como complejo. En la ausencia de campos magnéticos, este permanece asimétrico, pero real. Se puede expresar el tensor como la suma de tres partes

$$\alpha = \alpha_{isotropic} + \alpha_{anisotropic} + \alpha_{antisymmetric,} \tag{106}$$

en las cuales

$$\alpha_{isotropic} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix}, \tag{107}$$

y

$$\alpha_{anisotropic} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} - a & \frac{\alpha_{xy} + \alpha_{yx}}{2} & \frac{\alpha_{xz} + \alpha_{zx}}{2} \\ \frac{\alpha_{yx} + \alpha_{xy}}{2} & \alpha_{yy} - a & \frac{\alpha_{yz} + \alpha_{zy}}{2} \\ \frac{\alpha_{zx} + \alpha_{xz}}{2} & \frac{\alpha_{zy} + \alpha_{yz}}{2} & \alpha_{zz} - a \end{vmatrix}, \tag{108}$$

y

$$\alpha_{antisymmetric} = \begin{vmatrix} 0 & \frac{\alpha_{xy} - \alpha_{yx}}{2} & \frac{\alpha_{xz} - \alpha_{zx}}{2} \\ \frac{\alpha_{yx} - \alpha_{xy}}{2} & 0 & \frac{\alpha_{yz} - \alpha_{zy}}{2} \\ \frac{\alpha_{zx} - \alpha_{xz}}{2} & \frac{\alpha_{zy} - \alpha_{yz}}{2} & 0 \end{vmatrix}, \tag{109}$$

en este caso hay tres invariantes: α, γ^2 y δ^2. La parte isotrópica conserva su forma original, pero está ligeramente alterada. Así

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}\right)^2 + \left(\alpha_{yy} - \alpha_{zz}\right)^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2$$

$$+\frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\left[\left(\alpha_{xy} - \alpha_{yx}\right)^2 + \left(\alpha_{yz} - \alpha_{zy}\right)^2 + (\alpha_{zx} - \alpha_{xz})^2\right]\right), \tag{110}$$

los nuevos términos tienen la siguiente forma:

$$\delta^2 = \frac{3}{4}\left(\left(\alpha_{xy} - \alpha_{yx}\right)^2 + \left(\alpha_{yz} - \alpha_{zy}\right)^2 + (\alpha_{zx} - \alpha_{xz})^2\right). \tag{111}$$

Si α_{ij}=α_{ji} este término se reduce a cero. Procediendo como antes y promediando en el espacio los términos de $\alpha_{antisymmetric}$ se tiene

$$\overline{\left|\frac{\alpha_{xz} - \alpha_{zx}}{2}\right|^2} = \overline{\left|\frac{\alpha_{yz} - \alpha_{zy}}{2}\right|^2} = \overline{\left|\frac{\alpha_{xy} - \alpha_{yx}}{2}\right|^2} = \frac{\gamma^2}{9}, \tag{112}$$

por lo tanto, dada la orientación espacial del experimento Raman representado en la Fig. 21, se obtiene una expresión algo más compleja para ρ

$$\rho = \frac{3\gamma^2 + 5\delta^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2}\ , \tag{113}$$

bajo estas condiciones, el valor ρ para un modo que no es totalmente simétrico puede adquirir valores distintos de 3/4. Valores mayores que 3/4 pero menores que ∞, son llamados *anómalos*. Para polarización anómala que se produzca, γ^2 debe ser mayor que $27/4a^2$. Esto se puede ver insertando $27/4a^2$ en la ecuación para ρ. Sin embargo si α=γ^2=0 y δ^2≠0 entonces ρ=∞, y se obtiene lo que se llama polarización *inversa* [76,78].

CAPITULO IV. Metodología

4.1 Materiales

Para el desarrollo de esta investigación, se utilizaron fibras textiles acrílicas convencionales de Poli(AN-co-AV) y Poli(AN-co-AM) con el mismo acabado. La composición nominal de las fibras de Poli(AN-co-AV) es 93% acrilonitrilo (AN) y 7% en peso de acetato de vinilo (AV) y para las fibras de Poli(AN-co-AM) es 93% de acrilonitrilo y 7% en peso de acrilato de metilo. La extracción del acabado de las fibras se realizó usando una mezcla 50-50 wt. % de solvente benzeno-tolueno durante dos horas en reflujo total sobre 2 grs. de fibra a 80°C en un equipo *Soxleth*. El matraz se pesó antes y después de la extracción con el fin de calcular el % en peso de acabado. Este es un método químico estándar usado en la industria textil.

4.2 SEM (Scanning Electron Microscopy)

Las fibras acrílicas fueron observadas utilizando Microscopía Electrónica de Barrido SEM, el aparato utilizado fue un SEM-JEOL-5900-LV y sirvió para realizar un análisis elemental cuantitativo, con el fin de determinar qué elementos están presentes en la fibra. Su abundancia relativa se analizó por un espectrómetro de dispersión de energía Oxford (EDS Rx) integrado para el mismo aparato.

4.3 Caracterización Raman

Los espectros Raman de las fibras se obtuvieron mediante el uso de un equipo Raman micro-Renishaw 1000 con una geometría de retrodispersión [62]. El sistema está provisto de una rejilla de 600 líneas / mm, una cámara CCD (Rem Cam 1024 × 256 pixeles) y un emisor de láser de diodo a 830 nm. La potencia del láser enfocada sobre la muestra fue de aproximadamente de 25 mW y se enfocó sobre dicha muestra por medio de un objetivo de microscopio de 50 x con una apertura numérica de 0,75 (marca Leica y modelo DMLM). Para esta apertura numérica y longitud de onda utilizada, el volumen de excitación cilíndrica tiene un diámetro de 7 µm y una longitud de aproximadamente 187 µm [63].La calibración del sistema Raman se realizó usando la línea Raman de 520 cm^{-1} de una oblea de silicio, lo cual es también un método estándar de calibración.

Para seleccionar el vector de polarización de la señal Raman esparcida a un determinado ángulo, se usó un arreglo de dos polarizadores. Uno de ellos, alineado en paralelo con el vector del campo

eléctrico del láser (***E***). El segundo, el analizador, antes del monocromador permitió seleccionar el campo eléctrico de la señal Raman en sus configuraciones paralela y perpendicular. En la Fig. 24 Se muestra el esquema del arreglo Raman utilizado en el laboratorio.

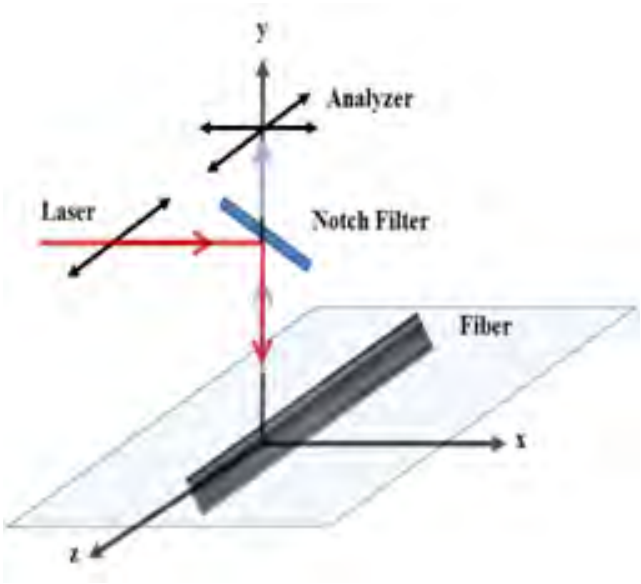


Figura 24. Orientación de la fibra en el eje *z*, el campo eléctrico del láser paralelo al eje *z*. El analizador es rotado para transmitir la luz polarizada en *z* (I paralela) o polarizada en *x* (I perpendicular).

Para este experimento, el del eje de estiramiento de la fibra acrílica fue orientado a lo largo del eje z, mientras que la dirección de propagación, tanto de la radiación esparcida, como de la incidente se tomó a lo largo del eje y. Para este arreglo, la intensidad Raman perpendicular ($I_{\perp}$) es medida cuando el campo eléctrico incidente (***E***) es polarizado en la dirección de z y el esparcimiento Raman es observado en la dirección de x. Si el esparcimiento Raman es observado en la dirección de z, la intensidad, medida será la intensidad Raman paralela ($I_{||}$). $I_{\perp}$ e $I_{||}$ fueron obtenidas rotando el analizador mientras que las fibras permanecieron alineadas en la dirección del eje z.

CAPITULO V. Resultados y discusiones

5.1 Finishing

Usando el método estándar de extracción descrito anteriormente, se encontró que el contenido de acabado para las fibras de Poli(AN-co-VA) es de 9 % en peso y para las fibras de Poli(AN-co-MA) es 2 % en peso, que es congruente de acuerdo a lo reportado en [16] y [22]. El acabado de las fibras contiene ácidos grasos, los cuales están compuestos químicamente de cadenas de hidrocarburos con un grupo carboxílico. El acabado presenta una cabeza de grupo altamente polar debido a la presencia de C=O y un grupo polar OH, también presenta una "cola" no polar debido a la gran cadena hidrocarbonada [**5**], [64]. Cuando el acabado es aplicado a la fibra, estos grupos polares podrían interactuar con el grupo nitrilo de las fibras.

Este tipo de ácidos grasos son compuestos aquirales, que por definición, no rotan ópticamente el plano de polarización de la luz incidente. Sin embargo, en investigaciones recientes, se ha demostrado que algunas moléculas no quirales tales como el H_2O y el NH_3 proporcionan aspectos generales quirópticos, anteriormente considerados exclusivamente para compuestos quirales. Estas moléculas no quirales, pueden rotar el plano de polarización de la luz polarizada incidente en una dirección general [65], ésta aportación es fundamental para el desarrollo de esta tesis, pues las moléculas del acabado, no son quirales y sin embargo, presentan actividad óptica.

5.2 SEM/EDS

El diámetro de la fibra con y sin acabado fue medido de aproximadamente de 20µ, en la Fig. 25 se muestra la morfología de la fibra obtenida por SEM. En esta figura se observa que el acabado produce un alisado uniforme sobre la superficie de la fibra en el eje uniaxial.

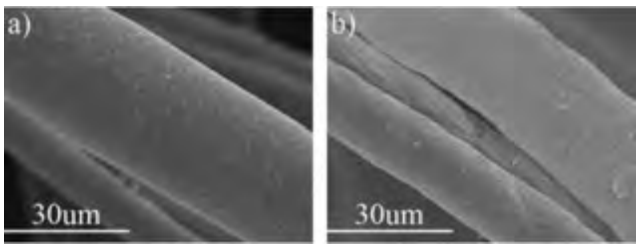


Figura 25. Morfología de la superficie de las fibras acrílicas a) con acabado y b) sin acabado.

5.3 Espectroscopia Raman

El preprocesamiento de suavizado de los espectros de Raman se hizo numéricamente a través de un filtro basado en el algoritmo de Savitzky-Golay usando el software comercial *OriginPro*8. Este suavizado se realizó usando una función polinomial de segundo orden con una ventana de 5 puntos. La reducción de la fluorescencia de fondo, de cada espectro de Raman, se hizo numéricamente siguiendo la metodología reportada por Pérez-Pueyo [66], que usa una morfología matemática para quitar el fondo de los espectros de Raman sin modificar las bandas Raman.

Considerando una fibra paralela al eje z, como se muestra en el arreglo de la Fig. 24, los espectros Raman no polarizados, normalizados y corregidos a una línea base de las fibras Poli(AN-co-VA) y Poli(AN-co-MA) se muestran en la Fig. 26.

Las fibras de Poli(AN-co-AV) y Poli(AN-co-AM) usadas en el desarrollo de este trabajo contienen la misma cantidad Poliacrilonitrilo y sus correspondientes comonómeros de acetato de vinilo (AV) o acrilato de metilo (AM).

El comportamiento físico y químico tanto de AV y AM son muy similares esto se puede observar en el espectro Raman no polarizado de la Fig. 26 a) y b), donde no se detectaron cambios significantes entre los dos espectros. Estas figuras muestran que ambos espectros son comparables; sin embargo, hay algunas diferencias en las intensidades relativas de las bandas, particularmente cerca de los 260 cm^{-1} que corresponde a nitrilos alifáticos [67,68], entre 1600-1500 cm^{-1} son enlaces C=C asociados con los acabados químicos [16] y 1739 cm^{-1} relacionados con estiramiento de enlaces C=O [67,68].

Por otra parte, la intensidad relativa de la banda ubicada a los 1080 cm^{-1} (modo de estiramiento del esqueleto CC) de la fibra de Poli(AN-co-VA) con acabado y la banda a 1080cm^{-1} de Poli(AN-co-VA) sin acabado, es casi la misma. Debido a que el acabado que recubre las fibras textiles es como una película delgada, en este punto de la investigación, no es totalmente claro cuál espectro Raman puede ser asignado a las fibras acrílicas sin acabado y cual es atribuido a las fibras con acabado, con la excepción de pequeñas diferencias ubicadas en la banda a 1596 cm^{-1} para la fibra de Poli(AN-co-VA). Hasta el momento, la única diferencia entre las dos fibras es la cantidad de acabado presente en cada fibra.

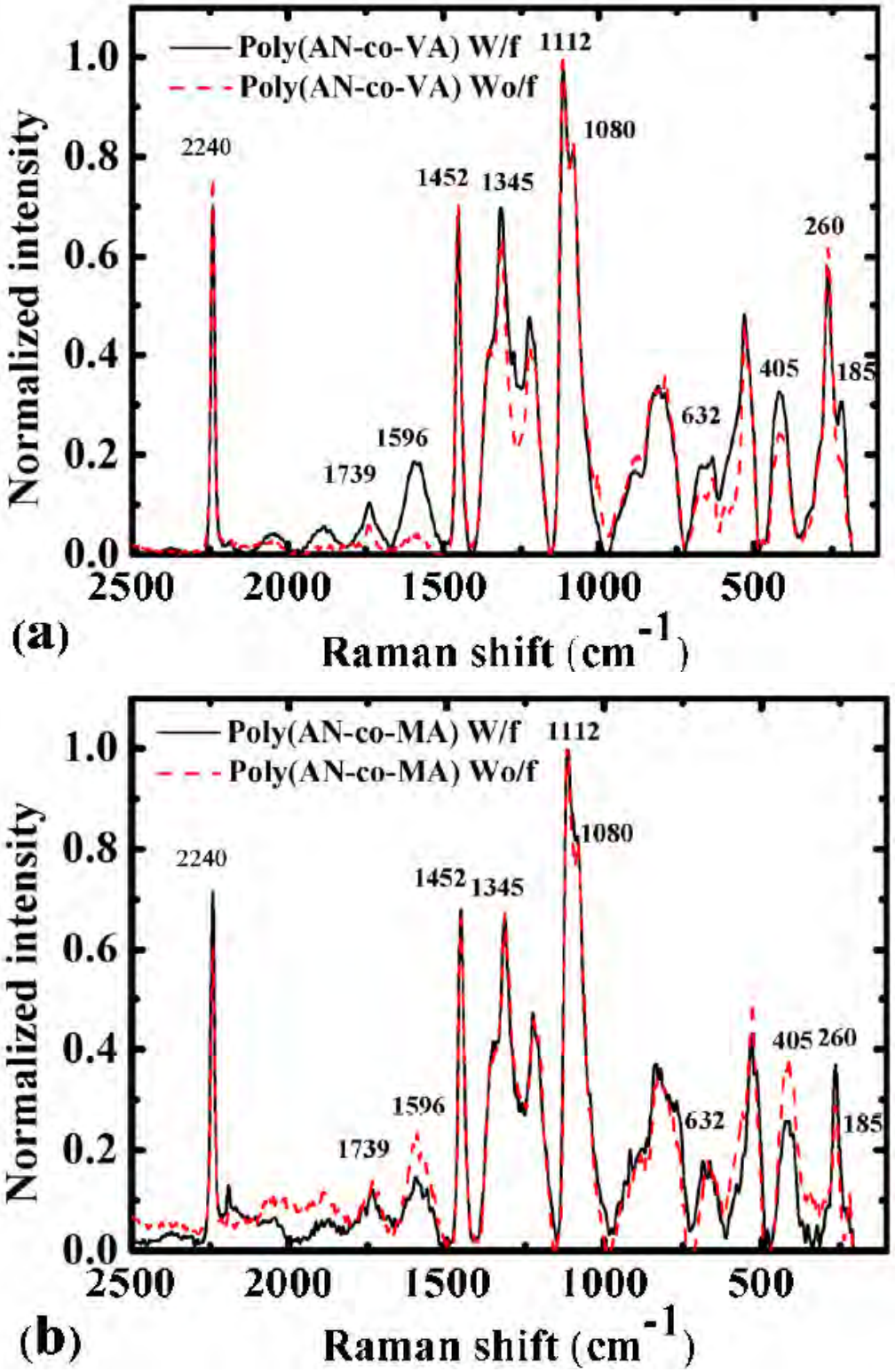


Figura 26. Espectros Raman no polarizados de las fibras con acabado (W/f) y sin acabado (Wo/f), a) Poli(AN-co-VA) y b) Poli(AN-co-MA).

5.4 Espectroscopia Raman Polarizada

Dado que los espectros Raman de la fibra en configuración paralela como en configuración perpendicular presentan resultados similares, en este trabajo, se está considerando solo $I_{\perp}$ y $I_{\parallel}$ obtenidas de rotar el analizador mientras que la fibra permanece alineada a lo largo de la dirección de z, el campo eléctrico de la radiación polarizada incidente paralelo al eje z y la radiación esparcida registrada a lo largo de la dirección de y. $I_{\perp}$ es la intensidad medida cuando el campo eléctrico incidente esta polarizado en la dirección de z y el esparcimiento Raman, es observado en la dirección de x. Si el esparcimiento Raman es observado a lo largo de la dirección de z, la intensidad será $I_{\parallel}$.

Ahora, considerando una fibra paralela al eje z y obteniendo su señal Raman polarizada por medio del analizador, en la Fig. 27 se muestran los espectros Raman linealmente polarizados y corregidos a una línea base, de la fibra de Poli(AN-co-VA) a) con acabado (w/f) y b) sin acabado (wo/f); mientras que en la Fig. 28 se muestran los espectros para la fibra de Poli(AN-co-MA) bajo las mismas características.

Para cada caso, la señal Raman fue obtenida de diferentes puntos y diferentes fibras hasta obtener 20 mediciones. Después de que la base de fluorescencia fuera sustraída y en porcentajes de máxima intensidad, la desviación estándar fue de aproximadamente 2.8%. En todas las mediciones fue observada la misma tendencia y, debido a esto, es reportada una muestra representativa.

Los espectros Raman polarizados en la geometría de retrodispersión que se muestran en las Figs. 27 y 28, muestran que no hay cambios químicos ya que las bandas Raman son sensibles tanto a la composición química como a la orientación estructural del material. Sin embargo, estos espectros presentan diferencias en las intensidades relativas de las bandas, para las fibras con acabado (W/f) y sin acabado (Wo/f).

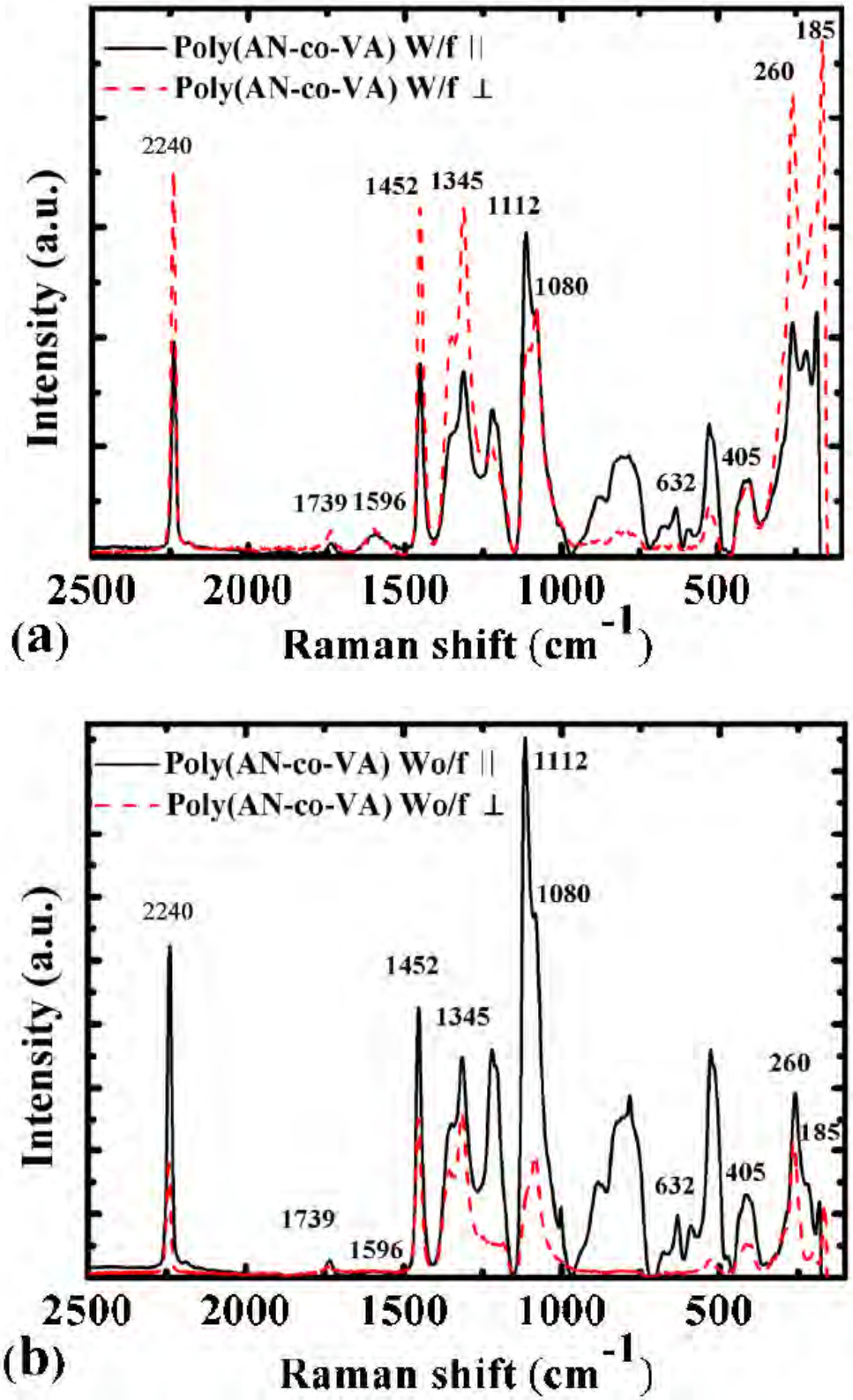


Figura 27. Espectros Raman polarizados paralelos y perpendiculares de las fibras de Poli(AN-co-VA), a) con acabado (W/f) y b) sin acabado (Wo/f).

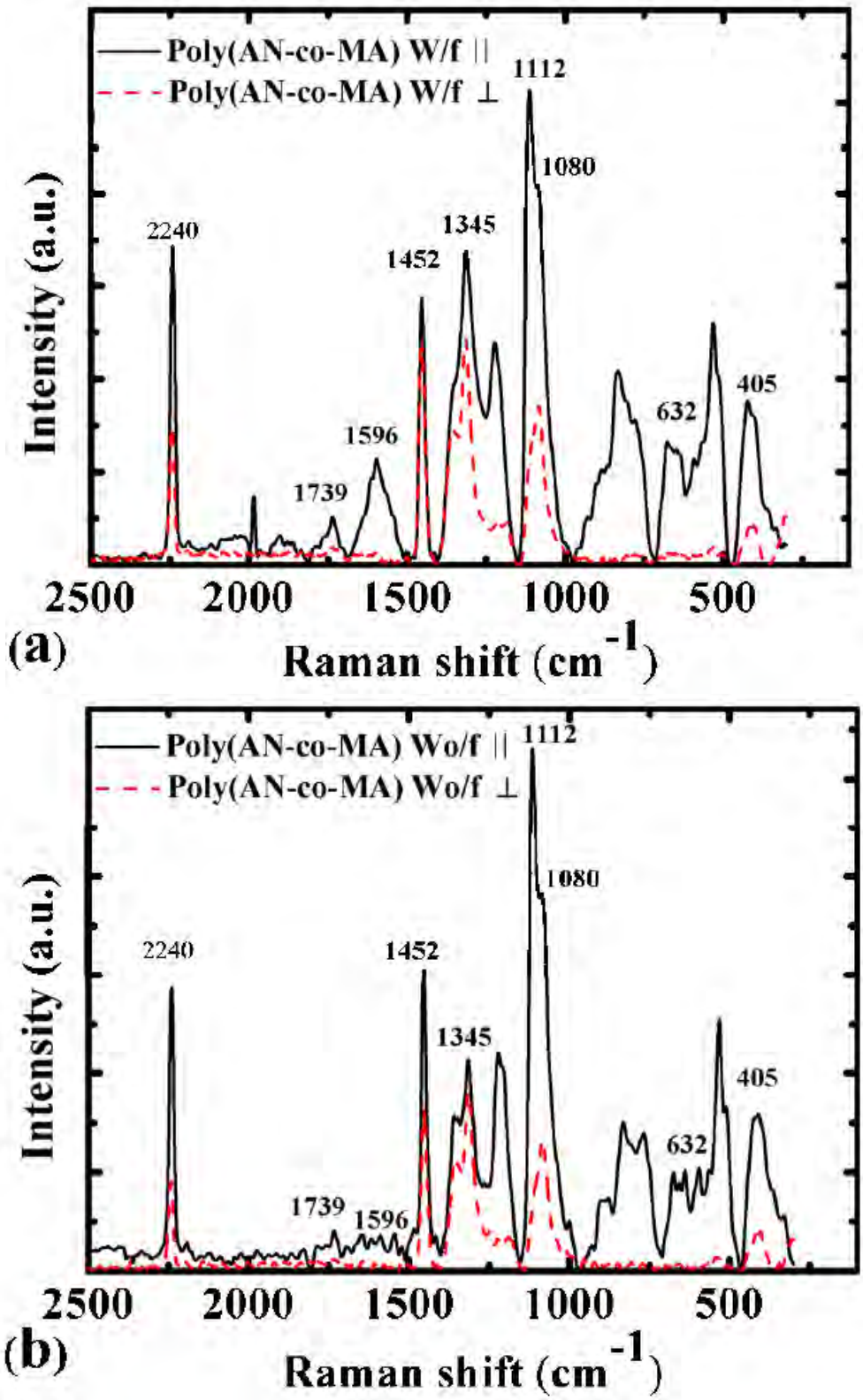


Figura 28. Espectros Raman no polarizados normalizados de las fibras con acabado (W/f) y sin acabado (Wo/f) a) fibras de Poli(AN-co-VA) y b) fibras de Poli(AN-co-MA).

La Tabla 3 muestra la variación de los valores de la razón de depolarización ρ para estas bandas Raman. Los valores de la ρ para el Poli(AN-co-AV) Wo/f Varia en el rango de 0.17-0.70, desarrollando una vibración totalmente simétrica, mientras tanto, para Poli(AN-co-AV) los valores de ρ varían en un rango de 0.94-2.00, indicando una depolarización anómala de acuerdo a la ecuación (89), la cual crece cuando el esparcimiento isotrópico y anisotrópico contribuyen a la misma banda [69].

Los valores de ρ para la fibra de Poli(An-co-AM) Wo/f varían en el rango de 0.26-0.69 desarrollando vibraciones totalmente simétricas; mientras que para las fibras Poli(An-co-AM) W/f, casi todos los valores de ρ varían en un rango de 0.26-0.71 desarrollando nuevamente una vibración totalmente simétrica. Sin embargo, la banda a 1452 cm^{-1} (ρ_{1452}=0.85) exhibe depolarización anómala, la cual significa que del acabado aceitoso surge esparcimiento Raman anisotrópico.

Tabla 3. Razones de Depolarización

Functional Group	Raman Shift (cm^{-1})	Poly(AN-co-VA)		Poly(AN-co-MA)	
		ρ (Wo/f)	ρ (W/f)	ρ (Wo/f)	ρ (W/f)
Nitrile Stretching	2240	0.29	1.85	0.29	0.40
C=O Stretching carbonyl group	1739	0.70	2.00	0.35	0.37
Methylene,CH_2, methyl,CH_3, bending deformation	1452	0.58	1.79	0.54	0.85
C-H bend from the macromolecular backbone	1345	0.65	1.72	0.69	0.71
Stretching modes of CC skeletal and also to CH_3 and CH_2 rocking	1080	0.34	1.03	0.35	0.42
C-CN Nitrile deformation	405	0.40	0.94	0.26	0.26
Aliphatic Nitriles	260	0.68	1.97	0.00	0.00
C-C=-N deformation vibration Aliphatic Nitriles	185	0.17	1.41	0.00	0.00

Particularmente para las fibras de Poli(AN-co-VA) W/f, las intensidades de siguientes razones de depolarización se incrementaron con respecto a las fibras Poli(An-co-AV) Wo/f: para ρ_{2240}(estiramiento $C \equiv N$), ρ_{1739} (estiramiento $C \equiv O$), ρ_{1452}(deformación por flexión de CH2 y CH3), ρ_{1345}(flexión C-H), ρ_{1080} (estiramiento del esqueleto del C-C), ρ_{405} (deformación del nitrilo C-CN), ρ_{260} (nitrilos alifáticos) y ρ_{185} (vibraciones de deformación C-CN).

En todos estos casos, los cambios en los valores de ρ en forma de depolarización anómala, no se pueden atribuir a los cambios en la orientación de las cadenas de fibra del polímero debido al tratamiento con la mezcla de disolvente orgánico utilizado en el método estándar de la extracción del acabado. Así que, estos cambios en los valores de ρ podrían ser atribuibles a la presencia del acabado aceitoso.

Las variaciones de los valores de ρ obtenidos en este trabajo (Tabla 3) están de acuerdo a la cantidad de acabado presente en cada fibra: la fibra de Poli(AN-co-AV) conteniendo el 9% wt. de acabado y en la fibra de Poli(AN-co-AM) conteniendo el 2% wt. Esta diferencia en los valores de ρ puede ser atribuida al acabado aceitoso, es decir, a los hidrocarburos planares [70], los cuales son ópticamente activos y se alinean cuando son aplicados a las fibras acrílicas durante el proceso de hilado. Las moléculas en la película delgada del acabado están predominantemente orientadas con su largo eje paralelo a la fibra, tal como lo confirman los resultados Raman. Pero además, la depolalarización anómala podría ser explicada por una interacción dipolar entre la cabeza de grupo del acabado con el grupo nitrilo altamente polar de la fibra, causando cambios en la orientación de las cadenas poliméricas de las fibras.

Además de la Tabla 3, se puede observar que la diferencia entre los valores de ρ para las fibras con y sin acabado no es una constante; esto puede significar que, en este caso, los cambios en la razón de depolarización dependen del tipo de vibración responsable de la dispersión y de la concentración de los grupos activos de la fibra y del acabado; pero también de la cantidad de acabado presente en cada fibra.

Por consiguiente, la espectroscopia Raman polarizada podría ser utilizada como una herramienta no extractiva para la identificación de las fibras acrílicas con y sin acabado y, además, podría ser utilizado para cuantificar la cantidad de acabado.

5.5 Caracterización NIR

El acabado utilizado en esta investigación consiste principalmente de ácidos grasos que son ácidos carboxílicos con largas cadenas de hidrocarburos [16,22], la cuales absorben significativamente sobre el rango de 2250–2370 nm; por lo que está técnica puede ser aplicada a éstas muestras para corroborar si el dicroísmo se debe la interacción dipolar del grupo nitrilo de la fibra con la cabeza polar del acabado o los hidrocarburos planos alineados a lo largo del eje de estiramiento. Los hidrocarburos son componentes aquirales, pero cuando están alineados, pueden rotar el plano de polarización [65].

La absorción observada en la región del infrarrojo cercano (13000–4000 cm^{-1}) o (780–2500 nm), son overtones o combinaciones del estiramiento de la banda fundamental, la cual ocurre en la región de 3000–1700 cm^{-1} [71,72]. Estas bandas involucradas se deben a los C-H o a los O-H [73,16].

El cálculo del dicroísmo requiere dos espectros diferentes de absorbancia de la muestra, la paralela ($A_{||}$) y la perpendicular ($A_{\perp}$) a la dirección de estiramiento de la fibra.

La razón dicroica está definida por:

$$R = A_{||} / A_{\perp} \tag{124}$$

Para valores de R mayores de 1, se dice que el dicroísmo es paralelo, para valores de R menores que 1, el dicroísmo el perpendicular y para R=1, no hay dicroísmo.

Los espectros NIR de las Figs. 25 y 26, muestran que las bandas asignadas al estiramiento C-H y al primer *overtone* del estiramiento del C-H (2300-2500 y 1650-1800 nm respectivamente), presentan dicroísmo paralelo para las fibras con acabado y dicroísmo perpendicular para fibras sin acabado, mostrando que el acabado introduce un efecto dicroico debido a los hidrocarburos planos, los cuales se ha demostrado que son ópticamente más activos que las hélices y que son alineados durante el proceso de hilatura.

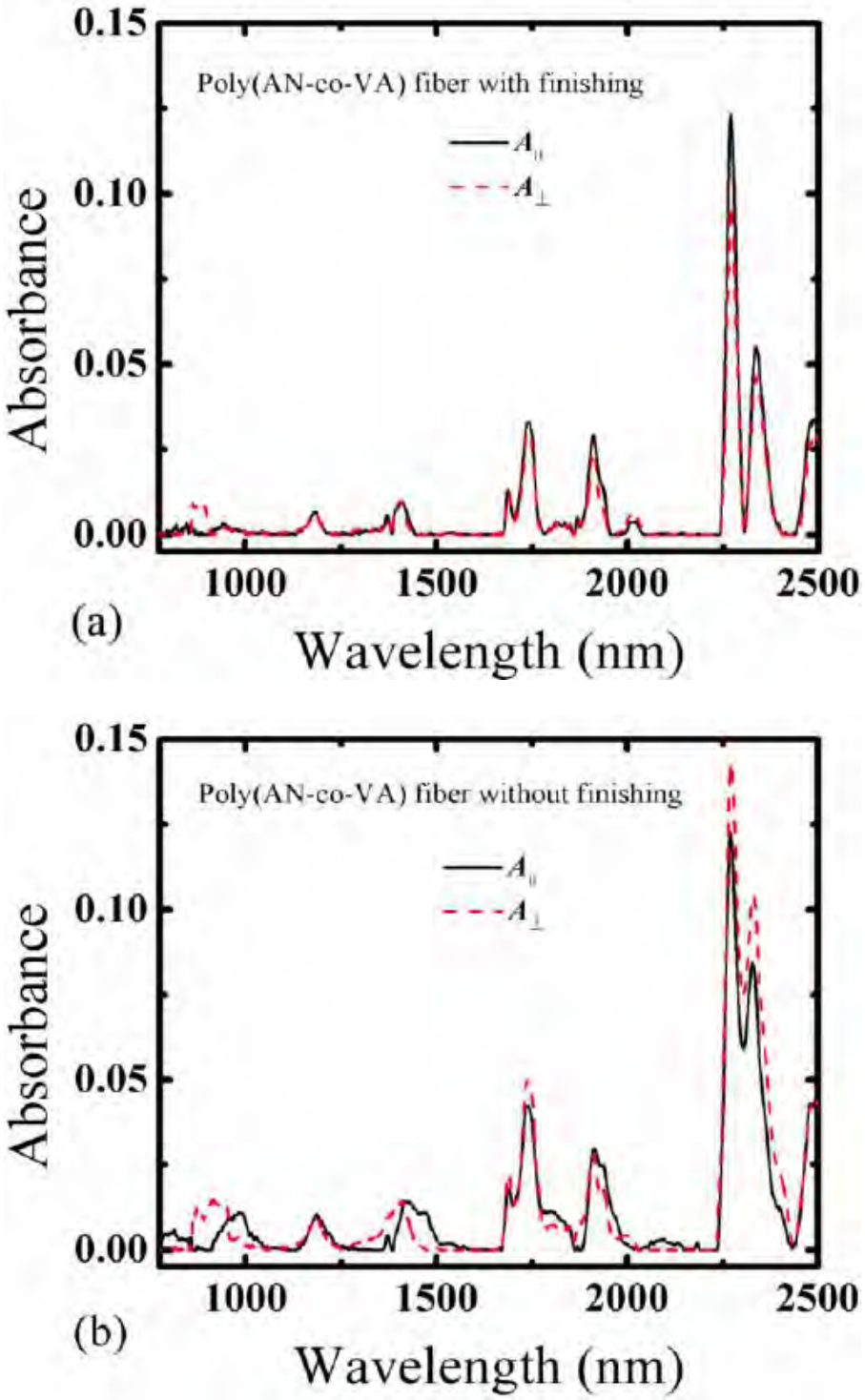


Figura 29. Espectros NIR de fibras de Poli(AN-co-AV) a) con acabado y b) sin acabado.

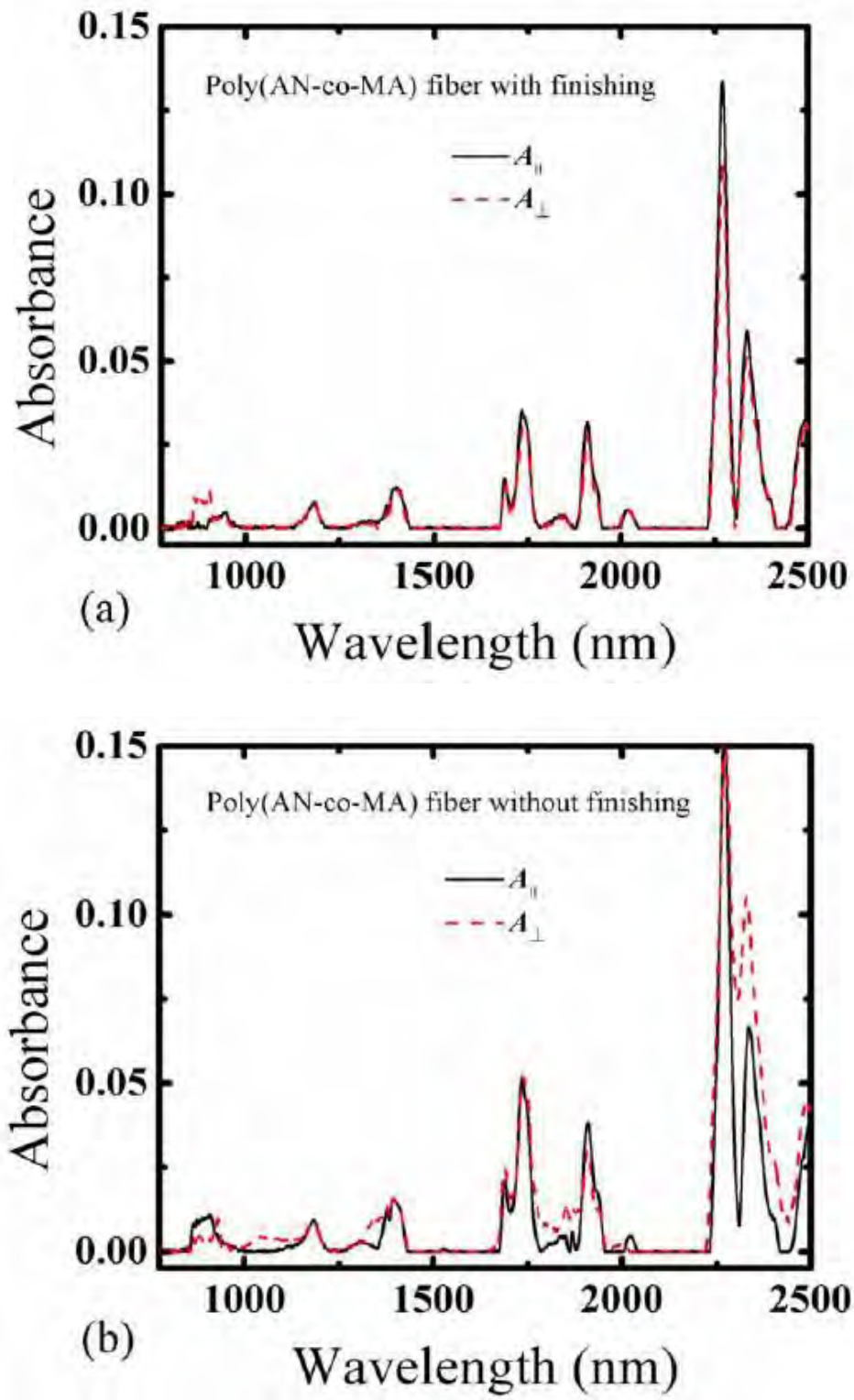


Figura 30. Espectros NIR de fibras de Poli(AN-co-AM) a) con acabado y b) sin acabado.

Adicionalmente, la banda relacionada con el tercer overtone del estiramiento del C-H (850-950 nm), puede ser utilizada para distinguir el Poly(AN-co-VA) del Poly(AN-co-MA) , para fibras sin acabado.

CAPITULO VI. Conclusiones

La razón de depolarización ρ de las fibras de Poli(AN-co-AV) y Poli(An-co-AM) con y sin acabado y con el mismo tipo de acabado aceitoso, fue calculado experimentalmente utilizando la razón de intensidad entre la componente perpendicular y la componente paralela de la luz Raman esparcida, relativa al haz láser incidente polarizado.

Dado que ambas fibras se sometieron al mismo tratamiento de extracción de acabado y no hay evidencia que la mezcla del solvente benzeno-tolueno tenga algún efecto sobre la estructura molecular de las fibras, entonces, la única diferencia entre las fibras acrílicas, es el contenido de acabado, así que, el cambio en la razón de depolarización podría no ser atribuible al cambio molecular de la fibra y si podría ser atribuible al acabado.

Se ha demostrado que aunque el acabado usado en este trabajo es solo para proporcionar lubricación en la superficie de las fibras, este introduce cambios en las propiedades ópticas de las fibras acrílicas manifestándose como depolarización anómala.

Estos valores de ρ revelan que hay esparcimiento Raman antisimétrico para algunas bandas debido a la interacción dipolar entre la cabeza de grupo del acabado y el grupo polar del nitrilo de las fibras causando cambios en la orientación de las cadenas de las fibras poliméricas, o pseudo esparcimiento antisimétrico Raman debido a hidrocarburos planares del acabado aceitoso, los cuales son ópticamente activos y están alineados cuando son aplicados a las fibras acrílicas durante el proceso de hilado.

Los cambios en ρ dependen de:

i) el tipo de vibración responsable de la dispersión,
ii) la cantidad de acabado presente en cada fibra,
iii) la alineación de las moléculas en la película de acabado y
iv) la concentración de la sustancia ópticamente activa en la película delgada.

La intensidad relativa de un pico y el espesor de la película del acabado podrían ser directamente proporcionales porque los resultados muestran que la actividad óptica se incrementa conforme se incrementa la concentración de acabado.

Por otra parte, los espectros NIR, muestran que las bandas asignadas al estiramiento C-H y al primer overtone del estiramiento del C-H (2300-2500 y 1650-1800 nm respectivamente), muestran dicroísmo paralelo para las fibras con acabado y dicroísmo perpendicular para fibras sin acabado, confirmando que el acabado introduce un efecto dicroico debido a los hidrocarburos planos, los cuales se demostrado que son ópticamente más activos y los cuales son alineados durante el proceso de hilatura.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, la espectroscopia Raman polarizada, usando un único analizador, puede proporcionar un método exprés para identificar fibras acrílicas con acabado y sin acabado aceitoso y además cuantificar la cantidad del mismo.

Existen, sin embargo, limitaciones en el cálculo de la orientación molecular exacta porque solo se usó un analizador. Nosotros sugerimos una determinación total de los parámetros de Stokes a fin de obtener una descripción completa acerca del estado de polarización de la señal Raman atravesando el acabado.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. Moreau, Ann. Chem. Phys. 2, 186 (1893).

[2] H. Rein, U.S. Patent 2,117,210 (May 10, 1938) and U.S. Patent 2,140,921 (December 20, 1938).

[3] R.C. Latham and R.C. Houtz, U.S. Patent 2,404,714 and U.S. Patent 2,404,720 (June 17, 1942).

[4] H. Rein, DPA 72,024 IVC=39b (April 13, 1942) (to I.G. Farbenindustrie).

[5] E.W. Rugeley, T.A. Field, Jr., and G.H. Fremon, Ind. Eng. Chem. 40, 1724 (1948).

[6] R.R. Matzke, Jr., in Acrylic Fiber Technology and Applications, J.C. Masson, Ed., Marcel Dekker.

[7] Lewin Menachem. Handbook of Fiber Chemistry. CRC Taylor &Francis Group (2007), Chap 12.

[8] Howard L. Needles. Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes. Noyes Publications. 1986.Ch 8 and 15.

[9] C. A. Farnfield and D. R. Perry, Identification of Textile Materials, The Textile Institute, Manchester, 1975.

[10] E. P. G. Gohl and L. D. Vilensky, Textile Science, Longman Cheshire, Melbourne,198O.

[11] A. J. Hall, The Standard Handbook of Textiles, 8th Ed., Newnes-Butterworth, London, 1975.

[12] A. F. Happey, Applied Fibre Science, Vol. I-III, Academic Press, N.Y.,1978-79.

[13] M. Lewin and J. Peston, Handbook of Fiber Science and Technology, Vol. III, Marcel Dekker, N.Y., 1984.

[14] C. Hou, R. Qu, L. Ying, and C. Wang, "Effect of comonomers on finishing behavior of carbon fiber precursors," J. Polym. Res. 12(4), 313-316 (2005).

[15] A. Riva, I. M. Algaba, and M. Pepio, "Action of a finishing product in the improvement of the ultraviolet protection provided by cotton fabrics. Modelisation of the effect," Cellulose 13, 697–704 (2006).

[16] Q. Fan, "Analysis of Chemical Used in Fibre Finishing", in Chemical Texting of Textiles,The Textile Institute Ed. CRC Press: Cambridge, 96-103, 2005.

[17] T. J. Proffitt and H. T. Patterson, "Oleochemical suffactants and lubricants in the textile industry," JAOCS 65(10), 1682–1694 (1988).

[18] V. D. Vasil'eva, V. E. Derbisher, I. Y. Kovalets, T. P. Aleinikova, and E. V. Derbisher, "Synthesis of polymeric peroxides and their Use in finishing treatment of textile materials," Russ J Appl Chem+. 80(8), 1409-1412 (2007).

[19] M. Parvinzadeh, "The effects of softeners on the properties of sulfur-dyed cotton fibers," J. Surfact. Deterg. 10, 219-223 (2007).

[20] H. Y. Ki, J. H. Kim, S. C. Kwon, and S. H. Jeong, "A study on multifunctional wool textiles treated with nano-sized silver," J. Mater. Sci. 42, 8020–8024 (2007).

[21] A. Yadav, V. Prasad, A. A. Kathe, S. Raj, D. Yadav, C. Sundaramoorthy, and N. Vigneshwaran, "Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles," Bull. Mater. Sci. 29(6), 641–645 (2006).

[22] M. Blanco and J. Pagès, "Classification and quantitation of finishing oils by near infrared spectroscopy," Analytica Chimica Acta 463, 295–303 (2002).

[23] H. F. Mark, S. M. Atlas and E. Cernia, Man-made Fibers: Science and Tech.Vol. I-III, Interscience, N. Y., 1967-1968.

[24] S. F. Fennessey and R. J. Farris, "Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns," Polymer 4, 54217–4225 (2004).

[25] W. E. Morton, and J. W. S. Hearle, Physical properties of textile fibres (Textile Institute: Heinemann, London 1993), Chap 22.

[26] J. I. Kroschwitz, "Polymers Fibers and Textiles, a Compendium," in Encyclopedia Reprint Series J. (Wiley & Sons: New York, U.S.A., 1990).

[27] Hopfinger, Conformational Properties of Macromolecules, Academic Press, New York (1973).

[28] G. Heinrici-Olive', S. Olive', Adv. Polym. Sci. 1979 32 128-132.

[29] Y. H. Bang, S. Lee, and H. H. Cho, "Effect of methyl acrylate composition on the microstructure changes of high molecular weight polyacrylonitrile for heat treatment," J. Appl. Polym. Sci. 68, 2205–2213 (1998).

[30] J. J. George and A. K. Bhowmick, "Influence of matrix polarity on the properties of ethylene vinyl acetate–carbon nanofiller nanocomposites," Nanoscale Res. Lett. 4, 655–664 (2009).

[31] W.R. Krigbaum and N. Tokita, J. Polym. Sci. 43, 467 (1960).

[32] L. D. Barron, "An Introduction to Chirality at the Nanoscale" in Chirality at the Nanoscale: Nanoparticles, Surfaces, Materials and more, D. B. Amabilino ed. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009).

[33] Germain Chartier.Introduction to Optics.Springer (2005), Ch.2.

[34] R. Bansal. Handbook of engineering electromagneticsMarcel Dekker 2004.Ch. 5.

[35] Hetch. Óptica. Pearson.2008.Ch. 3,4 y 8.

[36] B. E. A. Saleh, M. C. Teich. Fundamentals of Photonics. Wiley (2007). Ch. 6.

[37] E. Charney The Molecular Basis of Optical Activity, optical rotatory dispersion and circular dichroism, , Wiley & Sons (1979).

[38] H. Hetch and L. A. Nafie, "Linear polarization Raman optical activity: a new form of natural optical activity," Chem. Phys. Lett. 174(6), 575-582 (1990).

[39] Colthup, Daly and Wiberley. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Academic Press, Inc. Ch. 1.

[40] Cirilo Medina Gutiérrez, "Caracterización de Muestras Biomédicas por Espectroscopia Raman," Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., León Guanajuato, Tesis 2003.

[41] D. Wolverson, Raman Spectroscopy, in: D. L. Andrews and A. A. Demidov (Ed.), An Introduction to Laser Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1995. P. 91..

[42] M. G. Comstock and J. A. Gray, "Raman Spectroscopy of Symetric Oxyanions", J. Chem. Educ. 76,1272-1275 (1999).

[43] L. Brillouin, Ann. Phys. (Paris), 88, 17 (1922).

[44] A. Smekal, Naturwiss, 16, 873 (1923).

[45] M. Cardona, Light Scattering in Solids I, Springer-Verlag, Berlin, 1983.

[46] C. V. Raman, K. S. Krishnan, Nature, 121, 69 (1928).

[47] G. Landsberg and L. Mandelstam, Naturwis, 16, 557, 772 (1928).

[48] W. Hayes and R. Loudon: Scattering of light by crystals, John Wiley & Sons, New York, 1978.

[49] J. Reichardt, S. E. Bisson, S. Reichardt, C. Weitkamp, and B. Neidhart, "Rotational vibrational-rotational Raman differential absorption lidar for atmospheric ozone measurements: methodology and experiment", Appl. Opt. 39, 6072-6079 (2000).

[50] K. P. J. Williams, G. D. Pitt, B. J. E. Smith and A. Whitley, "Use of a Rapid Scanning Stigmatic Raman Imaging Spectrograph in the Industrial Environment ", J. Raman Spectrosc. 25, 131-138 (1994).

[51] W. Xu, S. Zhu, X. Fu, Q. Chen, "The structure of T iOx thin film studied by Raman spectroscopy and XRD", Appl. Surf. Sci. 148, 253-262 (1999).

[52] H. P. J. Buschman, J. T. Motz, M. Fitzmaurice, A. van der Laarse, A. V. G. Bruschke, M. S. Feld, Human coronary atherosclerosis studied by morphological NIR Raman confocal microspectroscopy, Proceedings of SPIE, Vol. 3608,7-11 (1999).

[53] H. G. M. Edwards, Raman spectroscopy as a diagnostic probe for ancient skin, Proceedings of SPIE, Vol. 3608, 92-95 (1999).

[54] E. A. Carter, A. C. Williams, B. W. Barry and H. G. M. Edwards, The Hazards and Benefits of in Vivo Raman Spectroscopy of Human Skin, Proceedings of SPIE, Vol. 3608,103-111 (1999).

[55] R. M. Lemor, M. B. Kruger, D. M. Wieliczka, J. R. Swafford and P. Spencer, Spectroscopic and morphologic characterization of the dentin /adhesive interface, Proceedings of SPIE, Vol. 3608, 73-79 (1999).

[56] B. Schrader: Infrared an Raman Spectroscopy Methods and Applications, VCH Verlagsgesellschft mbH, D69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1995, p. 8.

[57] L. Andrews and A. Demidov: An Introduction to Laser Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1995, p.96.

[58] J.R. Ferraro, K. Nakamoto.Introductory Raman Spectroscopy. Academy Press 1994, Ch. 1.

[59] K. Nakamoto: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Aplications in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 7.

[60] G. Placzek (1934). Rayleigh–Streuung und Raman Effekt, in Handbuch der Radiologie, E. Marx (Ed.), 6,205-374. Academische Verlag: Laipzig.

[61] W. Demtröder: Láser Spectroscopy.

[62] G. Turrel, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, Raman microscopy developments and applications, (Academic Press, London 1996).

[63] G. Turrell, "Raman Sampling," in Practical Raman Spectroscopy, D. J. Gardiner, P. R. Graves, ed. (Springer Verlag, 1989).

[64] B. Mehta and M. Mehta, Organic Chemistry, 1st edn., (Prentice Hall of India Pvt Ltd, 2005).

[65] K. Claborn, C. Isborn, W. Kaminsky, B. Kahr, "Optical rotation of achiral compounds," Angew Chem Int Ed Engl. 47(31), 5706-17 (2008).

[66] R. Perez-Pueyo, M. J. Soneira, and S. Ruiz-Moreno, “Morphology-based automated baseline removal for Raman spectra of artistic pigments,” Appl. Spectrosc. 64(6), 595-600 (2010).

[67] V. Causin, C. Marega, S. Schiavone, A. Marigo, "A quantitative differentiation method for acrylic fibers by infrared spectroscopy," Forensic SCi. Int. 151, 125-131 (2005).

[68] L. L. Cho, "Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy," Forensic Science Journal, 6(1), 55-62 (2007),.

[69] T. G. Spiro and T. C. Strekas, "Resonance raman spectra of hemoglobin and cytochrome c: inverse polarization and vibronic scattering," Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 69(9), 2622-2626 (1972).

[70] V. L. Murphy and B. Kahr, "Planar Hydrocarbons More Optically Active Than Their Isomeric Helicenes," J. Am. Chem. Soc. 133(33), 12918–12921 (2011).

[71] significant dependence on ablation wavelengths. Appl. Surf. Sci. 1996, 106, 132-136.

[72] Meszlényi, G.; Körtvélyessy, G. Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy. Polym. Test. 1999, 18, 551–557.

[73] Jahn, A. K.; Williamsburg, J. Finish for Acrylic Fibers. US Patent 1978, 4,072, 617.

[74] A.K. Bhowmick, Nanoscale Res. Lett. 4 (2009) 655–664 J.J. George.

[75] Strommen, D. P.; Nakamoto, K. N. J. Chem. Educ. 1977, 54, 474-477.

[76] D.P. Strommen. Specific values of the depolarization ratio in Raman spectroscopy.J. of Chem. Education. Vol. 69, Oct 1992.

[77] E.B. Wilson Jr., J.C. Decius, P.C. Cross, Molecular Vibrations; McGraw Hill, New York 1955, pg. 26.

[78] C. D. Alleman, "Depolarization ratio measurements in raman spectrometry," Appl. Spectrosc. 24(3), 348-353 (1970).

[79] B. Schrader: Infrared an Raman Spectroscopy Methods and Applications, VCH Verlagsgesellschft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1995, p. 25.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Filamentos de una fibra textil acrílica. 5
Figura 2. Morfología de una fibra..... 7
Figura 3. Estructura del acrílico. 7
Figura 4. Estructura química del Poliacrilonitrilo. 12
Figura 5. Estructura del Poliacrilonitrilo. 12
Figura 6. Poly(acrilonitrile-co-vynil acetate). 13
Figura 7. Poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate). 13
Figura 8. Tipos de interacción dipolar entre los grupos nitrilo: a) Orientación antiparalela, b) Orientación paralela, c) Orintación paralela end-to-end. 14
Figura 9. Modelo que supone una conformación rígida e irregular del PAN de los polímeros de estado sólido (Herici-Olive, G. and Olive, Adv. Polym. Sci. 32,128,1979). 15
Figura 10.Respuesta de un medio dieléctrico a un campo eléctrico aplicado *E* que crea una densidad de polarización *P*..... 18
Figura 11. Un medio lineal, homogéneo, isotrópico y no dispersivo es caracterizado por completo por la susceptibilidad eléctrica..... 19
Figura 12. Un medio anisótropo es caracterizado por nueve constates como elementos del tensor de..... 22
Figura 13. Teoría clásica para el origen del efecto Raman. En a) se ve a la molécula diatómica donde “+” representa protones y “-“ representa el centro de gravedad de los electrones. Los electrones son desplazados por un campo externo y un momento dipolar inducido que cambia cuando la longitud de enlace cambia durante la vibración molecular. El momento dipolar inducido es graficado en b) como una onda de amplitud modulada con componentes de amplitud constante mostradas en c) de las cuales se genera la radiación esparcida. 28
Figura 14. Radiación dispersada generada por un momento dipolar inducido tanto en una molécula isotrópica como en una molécula anisotrópica. 29
Figura 15. Modo normal de vibración de una molécula diatómica como el HCl. El desplazamiento con respecto al tiempo para cada masa es una onda senoidal y el centro de gravedad es inmóvil [40]. 33
Figura 16. Modelo de una molécula diatómica. En la derecha están dos soluciones de la ecuación para el movimiento axial, donde el desplazamiento de las masas como función del tiempo, está trazado para la traslación y vibración [40]. 33
Figura 17. Cambios de la polarizabilidad elipsoidal durante la vibración de la molécula de CO_2 [2] 36
Figura 18. Cambios en la polarizabilidad con respecto al desplazamiento de la coordenada durante las vibraciones v_1 y $v_{2,3}$ en la molécula de CO_2 [2]. 37

Figura 19. Cambios de la polarizabilidad elipsoidal durante las vibraciones normales de la molécula de H_2O [40]. 37
Figura 20. Mecanismos de esparcimiento IR y Raman [44]. 38
Figura 21. Principio del esparcimiento Raman: a) Durante un impacto elástico del fotón de energía hv_0 con la molécula, el fotón esparcido tiene la misma energía (Rayleigh); si el impacto es inelástico, se esparce un fotón con energías menor o mayor a la energía del fotón incidente, en una cantidad igual a la energía vibratoria hv_s de los átomos en la molécula. b) Diagrama de niveles: debido al fotón incidente, las moléculas son llevadas del estado vibracional fundamental al estado vibracional excitado, donde son esparcidos un fotón de energía $hv_{R-} = hv_0 - hv_s$ (línea de Stokes) y otro con energía $hv_{R+} = hv_0 + hv_s$ (línea de anti-Stokes) [44]. 42
Figura 22. Orientación del vector del campo eléctrico del haz incidente con respecto al plano de observación *yz*. 42
Figura 23. Polarización son paralela y perpendicular a la de la radiación incidente. 44
Figura 24. Orientación de la fibra en el eje *z*, el campo eléctrico del láser paralelo al eje *z*. El analizador es rotado para transmitir la luz polarizada en *z* (I paralela) o polarizada en *x* (I perpendicular). 51
Figura 25. Morfología de la superficie de las fibras acrílicas a) con acabado y b) sin acabado. 52
Figura 26. Espectros Raman no polarizados de las fibras con acabado (W/f) y sin acabado (Wo/f), a) Poli(AN-co-VA) y b) Poli(AN-co-MA). 54
Figura 27. Espectros Raman polarizados paralelos y perpendiculares de las fibras de Poli(AN-co-VA), a) con acabado (W/f) y b) sin acabado (Wo/f). 56
Figura 28. Espectros Raman no polarizados normalizados de las fibras con acabado (W/f) y sin acabado (Wo/f) a) fibras de Poli(AN-co-VA) y b) fibras de Poli(AN-co-MA). 57
Figura 29. Espectros NIR de fibras de Poli(AN-co-AV) a) con acabado y b) sin acabado. 61
Figura 30. Espectros NIR de fibras de Poli(AN-co-AM) a) con acabado y b) sin acabado. 62

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Acabados más usados en la industrial textil. 10
Tabla 2. Líneas láser más representativas en la Espectroscopia Raman [44]. 39
Tabla 3. Razones de Depolarización 58