
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PAOLO MIRONE, PAOLO PATELLA, AUGUSTO RASTELLI

Intensità delle righe Raman di alcuni clorometani

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.4, p. 422–429.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_4_422_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Spettroscopia molecolare. — *Intensità delle righe Raman di alcuni clorometani* (*). Nota di PAOLO MIRONE, PAOLO PATELLA e AUGUSTO RASTELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

INTRODUZIONE.

È noto che la misura delle intensità delle righe Raman è influenzata da una quantità di fattori sperimentali, del cui effetto si deve tener conto se si vogliono porre le misure su una base oggettiva. I principali di questi fattori sono: 1° l'indice di rifrazione del campione; 2° la variazione spettrale della trasparenza dello spettrometro e della sensibilità del fototubo; 3° la convergenza della radiazione eccitatrice; 4° la larghezza spettrale della fenditura dello spettrometro; 5° la temperatura del campione; 6° il colore del campione; 7° la frequenza della riga eccitatrice.

L'effetto di alcuni di questi fattori può essere determinato abbastanza facilmente, ma per accertare l'effetto di altri sono necessarie procedure piuttosto complesse. Fra questi ultimi va messo in primo piano l'indice di rifrazione del campione, se questo è un liquido. L'effetto dell'indice di rifrazione è duplice: in primo luogo esso influisce sull'intensità della radiazione eccitatrice all'interno del liquido e sulla frazione di radiazione Raman che entra nello spettrometro; in secondo luogo esso modifica il campo della radiazione in corrispondenza alle singole molecole. Il primo effetto (effetto ottico) è di carattere puramente strumentale; il secondo (effetto del campo interno) è di natura più complessa, in quanto non dipende solo dall'indice di rifrazione, ma anche in maniera più specifica dalla natura del campione: due liquidi aventi lo stesso indice di rifrazione possono presentare, e di regola presentano, differenti effetti del campo interno.

Diversi Autori avevano avvertito l'esistenza di questo duplice effetto dell'indice di rifrazione, e avevano cercato di tenerne conto in modo più o meno empirico. Ma il primo soddisfacente tentativo in questo senso è stato compiuto da Rea [1], il quale ha proposto un metodo che consente di determinare separatamente i due effetti. Il metodo di Rea consiste essenzialmente nell'usare una disposizione ottica particolare, per cui l'effetto ottico sia esattamente calcolabile a priori; nella disposizione ottica adottata da Rea la radiazione eccitatrice incide perpendicolarmente all'asse del

(*) Lavoro del Gruppo di Ricerche di Spettroscopia molecolare organizzato dal Centro Studi di Chimica applicata dal C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(Le apparecchiature per la parte sperimentale sono state concesse dall'Istituto chimico dell'Università di Bologna oggi diretto dal prof. G. Semerano).

(**) Nella seduta del 20 aprile 1963.

tubo Raman, e il volume di liquido « visto » dallo spettrometro è compreso in un cilindro, coassiale al tubo stesso, di raggio r/n , dove r è il raggio del tubo Raman e n è l'indice di rifrazione del liquido. Se queste condizioni, invero piuttosto restrittive, sono soddisfatte, si può dimostrare che l'intensità della radiazione Raman entrante nello spettrometro è inversamente proporzionale all'indice di rifrazione. In tal modo è possibile determinare sperimentalmente l'effetto del campo interno, e servirsi poi della conoscenza di questo per determinare l'effetto ottico con una disposizione ottica qualsiasi. Rea riporta l'effetto del campo interno sull'intensità integrata della riga a 459 cm^{-1} del CCl_4 in miscela con quattro diversi solventi, e, in un lavoro successivo [2], di numerose altre righe in varie miscele binarie.

Passando agli altri fattori, l'effetto combinato della trasparenza dello spettrometro e della sensibilità del fototubo può essere determinato registrando lo spettro di una lampada a incandescenza di cui sia nota la temperatura di colore [3]. L'effetto della convergenza della radiazione eccitatrice (cioè del fatto che tale radiazione incide sul tubo Raman non perpendicolarmente, ma secondo direzioni comprese entro un certo angolo più o meno ampio) può essere eliminato avvolgendo il tubo Raman con un filtro polarizzatore che trasmetta solo radiazioni con il vettore elettrico perpendicolare all'asse del tubo [4]. La larghezza spettrale della fenditura influisce sull'altezza dei picchi, ma non sull'intensità integrata delle bande Raman, a differenza di quanto avviene per le bande di assorbimento. Questo risultato, a cui si può pervenire con semplici considerazioni ottiche, è stato confermato anche per via sperimentale [5].

L'effetto della temperatura sull'intensità delle righe Raman costituisce un problema piuttosto delicato. Per un oscillatore armonico isolato di frequenza ν l'intensità delle righe Stokes dovrebbe essere inversamente proporzionale a $1 - e^{-h\nu/kT}$. Viceversa vari Autori hanno mostrato che la maggior parte dei liquidi non segue questa legge, e che le intensità delle diverse righe di uno stesso composto variano con la temperatura secondo leggi differenti [6]. Pertanto, se si vogliono confrontare le intensità di diverse righe, anche di uno stesso composto, è necessario riferirsi a misure eseguite tutte alla stessa temperatura. Anche con tale precauzione, non c'è dubbio che la situazione è ben lungi dall'essere soddisfacente dal punto di vista teorico.

Il colore del campione influisce sull'intensità attraverso i coefficienti di assorbimento alle lunghezze d'onda della luce eccitatrice e della luce diffusa. Rea [1] e diversi altri Autori [7] hanno proposto dei metodi grafici o numerici, che consentono di risalire, dalla conoscenza di tali coefficienti di assorbimento, alla correzione dell'effetto del colore.

Resta infine da discutere l'effetto della frequenza della riga eccitatrice sull'intensità delle righe Raman. Secondo la teoria di Placzek l'intensità di una riga Stokes dovrebbe essere proporzionale a $(\nu_0 - \nu)^4$, e quella di una riga anti-Stokes a $(\nu_0 + \nu)^4$, dove ν_0 è la frequenza eccitatrice e ν è la frequenza Raman. Questo vale però solo nei limiti in cui gli elementi di

matrice del momento indotto (e quindi della polarizzabilità molecolare) sono indipendenti dalla frequenza della radiazione eccitatrice. Si ritiene comunemente che questa condizione si verifichi quando la frequenza eccitatrice è sensibilmente minore della frequenza della prima banda di assorbimento elettronico, cioè, in pratica, quando la sostanza studiata non assorbe nel visibile e nel vicino ultravioletto. In realtà, è probabile che le condizioni per la validità della legge in $(\nu_0 \pm \nu)^4$ siano assai più restrittive. Hofmann e Moser [8], per esempio, hanno determinato l'intensità delle righe del CCl_4 con diverse righe eccitatrici di lunghezze d'onda comprese fra 4358 e 3132 Å, trovando deviazioni dalla legge in $(\nu_0 - \nu)^4$ diverse per le diverse righe del CCl_4 , secondo fattori compresi fra 1,4 e 2,2. Questa incertezza sulla dipendenza delle intensità Raman dalla frequenza eccitatrice rappresenta certamente, insieme con l'incertezza sulla dipendenza dalla temperatura, un problema che dovrà essere chiarito prima che le misure di intensità Raman possano dirsi veramente significative.

Le intensità Raman sono sempre espresse come intensità relative, cioè come rapporti con l'intensità di una riga di riferimento, che è di solito la riga a 459 cm^{-1} del CCl_4 . Si può allora definire un « coefficiente di diffusione relativo » mediante l'espressione [9]:

$$S = \frac{(I_1)_\nu}{(I_1)_{459}} \cdot \frac{R_{\text{ott}}}{(R_{\text{ott}})_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{R_{\text{int}}}{(R_{\text{int}})_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{\sigma_{459}}{\sigma_\nu} \cdot \frac{\tilde{\nu}(\tilde{\nu}_0 - 459)^4}{459(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^4} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{d_{\text{CCl}_4}}{M_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{1}{g} \cdot \frac{A_\nu}{A_{459}}$$

dove I_1 rappresenta l'intensità osservata con un filtro polarizzatore che trasmette solo le radiazioni con il vettore elettrico perpendicolare all'asse del tubo; R_{ott} è la correzione per l'effetto ottico dell'indice di rifrazione; R_{int} la correzione per l'effetto del campo interno; σ è la sensibilità spettrale dell'apparecchiatura; $\tilde{\nu}$ è il numero d'onde della riga studiata; $\tilde{\nu}_0$ è il numero d'onde della riga eccitatrice; M è il peso molecolare; d è la densità; g è la degenerazione (peso statistico) della vibrazione che dà origine alla riga studiata; e infine A rappresenta la correzione per l'assorbimento della radiazione eccitatrice e della radiazione Raman. Questa formula, applicabile alle righe Stokes di liquidi puri, presuppone la validità della legge in $(\nu_0 - \nu)^4$ e, non contenendo alcun fattore correttivo per l'effetto della temperatura, richiede che le misure siano fatte tutte alla stessa temperatura.

PARTE SPERIMENTALE.

Il presente lavoro aveva innanzitutto lo scopo di mettere a punto la nostra apparecchiatura (spettrofotometro Raman ARL con lampada a mercurio tipo Toronto) per misure di intensità. Sono stati perciò determinati i fattori correttivi per gli effetti strumentali discussi precedentemente, cioè l'effetto ottico dell'indice di rifrazione e la sensibilità spettrale dell'apparecchiatura.

Per quanto riguarda la determinazione del primo effetto, poiché con la nostra apparecchiatura non era possibile realizzare una disposizione ottica come quella di Rea, per la quale l'effetto ottico dell'indice di rifrazione è esattamente calcolabile a priori, abbiamo proceduto nel modo seguente. L'intensità integrata della banda a 459 cm^{-1} del CCl_4 è stata misurata in una serie di soluzioni in etanolo, n-esano, benzolo e solfuro di carbonio, per le quali Rea [1] riporta l'effetto del campo interno, $R_{\text{int}}/(R_{\text{int}})_{\text{CCl}_4}$. Da queste misure è stato ricavato l'effetto ottico mediante la relazione:

$$\frac{(R_{\text{ott}})_{\text{CCl}_4}}{R_{\text{ott}}} = \frac{I_{\text{sol}}}{I_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{R_{\text{int}}}{(R_{\text{int}})_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{100}{V}$$

dove I_{sol} e I_{CCl_4} rappresentano rispettivamente le intensità della riga a 459 cm^{-1} osservate nella soluzione e nel CCl_4 puro, e V è la percentuale in

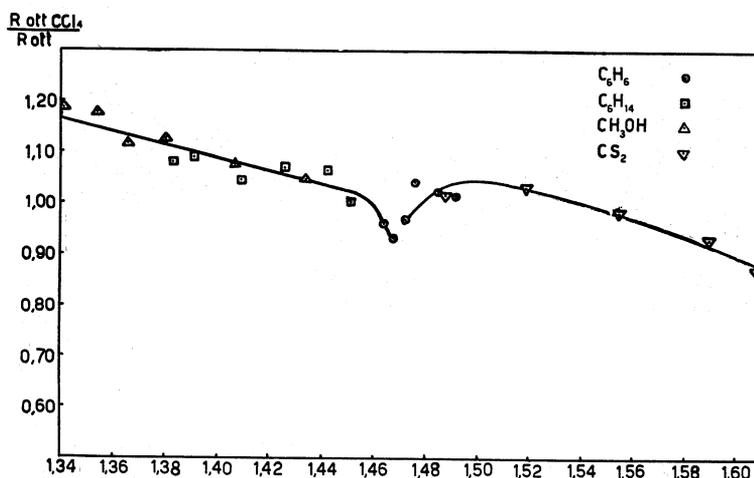


Fig. 1.

volume del CCl_4 nella soluzione. La fig. 1 rappresenta il grafico ottenuto riportando $(R_{\text{ott}})_{\text{CCl}_4}/R_{\text{ott}}$ in funzione dell'indice di rifrazione delle soluzioni; esso si riferisce a tubi Raman da 20 ml. L'andamento, con un punto di discontinuità in corrispondenza all'indice di rifrazione del vetro pyrex dei tubi (1,473), è qualitativamente simile a quello osservato da Rea per i tubi Raman di minor volume, nei quali le riflessioni totali alla superficie di separazione liquido-vetro contribuiscono all'intensità della radiazione entrante nello spettrometro.

La sensibilità spettrale dell'apparecchiatura è stata determinata registrando lo spettro emesso, in condizioni di funzionamento controllate, da

una lampada da proiezione Osram da 150 W, la cui temperatura di colore nelle stesse condizioni era stata determinata all'Istituto Elettrotecnico Nazionale «G. Ferraris» di Torino. La radianza spettrale del tungsteno è stata calcolata con la formula di Wien, dopo aver ricavato la temperatura vera e l'emissività spettrale del tungsteno dai grafici riportati da Rutgers [10]. Poiché si registrava con fenditura di larghezza costante, si è tenuto conto della diversa dispersione dello spettrografo alle varie lunghezze d'onda. La illuminazione del collimatore con luce diffusa e uniforme era assicurata da una lastrina di vetro smerigliato posta immediatamente davanti alla fendi-

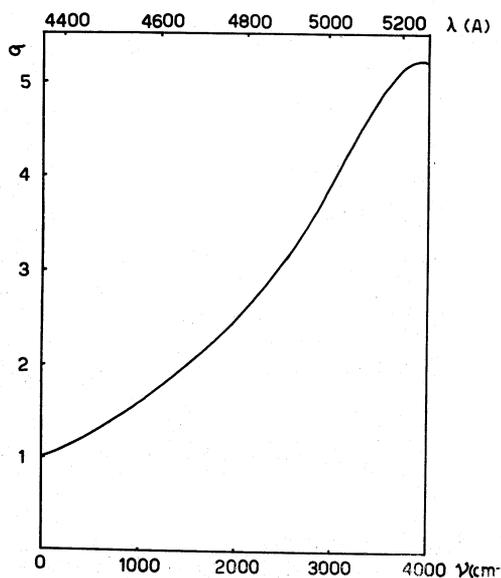


Fig. 2.

tura, oltre che da una lente condensatrice disposta opportunamente. La curva di sensibilità spettrale così determinata è riportata in fig. 2.

Determinati questi effetti, abbiamo misurato le intensità integrate delle righe Raman del tetracloruro di carbonio, cloroformio e cloruro di metilene, eccitate con la riga a 4358 Å del mercurio. I composti usati erano prodotti Erba RP o RS per spettrofotometria. Le misure sono state eseguite a una temperatura di $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Le condizioni di registrazione erano: larghezza spettrale della fenditura: circa 8 cm^{-1} ; velocità di esplorazione: $25 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$; tempo di risposta: 5 sec. Per la determinazione dei limiti di integrazione e della correzione per il fondo continuo, abbiamo usato il metodo della «linea di base», interpolando linearmente il fondo continuo ai due lati della riga. Le aree sono state determinate

con la regola di Simpson. I risultati sono riportati in Tabella I; essi rappresentano la media di 7 misure per il CCl_4 , e di 3 misure per il CHCl_3 e il CH_2Cl_2 .

TABELLA I.

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	$\frac{(I_{\nu})}{(I_{459})}$	$\frac{R_{\text{ott}}}{(R_{\text{ott}})_{\text{CCl}_4}}$	$\frac{\sigma_{459}}{\sigma_{\nu}}$	$\frac{\tilde{\nu}(\tilde{\nu}_0 - 459)^4}{459(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^4}$	$\frac{M \cdot d_{\text{CCl}_4}}{d \cdot M_{\text{CCl}_4}}$	$\frac{I}{g}$	S	
CCl_4	218	0,386	1	1,112	0,455	1	1/2	0,098
	314	0,462		1,063	0,666		1/3	0,109
	459	1,000		1,000	1,000		1	1,00
	762-790	0,438		0,861	1,789		1/3	0,225
CHCl_3	262	0,398	1/0,03	1,092	0,551	0,826	1/2	0,096
	366	0,465		1,045	0,784		1	0,306
	668	0,588		0,906	1,511		1	0,646
	761	0,260		0,862	1,749		1/2	0,157
	1216	0,077		0,699	3,038		1/2	0,066
	3019	0,808		0,306	10,67		1	2,12
CH_2Cl_2	283	0,319	1/0,06	1,078	0,597	0,659	1	0,128
	700	0,742		0,889	1,592		1	0,653
	736	0,178		0,877	1,684		1	0,163
	1417	0,118		0,637	3,674		1	0,172
	2984	1,366		0,310	10,47		1	2,76
	3048	0,428		0,301	10,83		1	0,867

In Tabella II i nostri risultati sono messi a confronto con quelli ottenuti da altri Autori. Le notevoli discordanze esistenti tra i dati della bibliografia non devono stupire, dato il numero di fattori correttivi, ognuno dei quali rappresenta una possibile fonte di errore. Un'altra possibile causa di tali discordanze è costituita, a nostro avviso, dall'arbitrarietà nella scelta dei limiti di integrazione e della correzione per il fondo continuo; è degno di nota il fatto che la maggior parte degli Autori non dia alcuna indicazione a questo proposito.

TABELLA II.

Coefficienti di diffusione relativi.

		Questo lavoro	AUTORI					
			[5]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]
CCl ₄	218	0,098	0,065	0,074	0,085	0,061	0,063	0,073
	314	0,109	0,093	0,103	0,114	0,097	0,093	0,094
	459	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	762-790	0,225	0,282	0,264	—	0,277	0,273	0,347
CHCl ₃	262	0,096	—	0,082	0,096	0,082	0,069	0,122
	366	0,306	—	0,286	0,283	0,290	0,297	0,403
	668	0,646	—	0,624	0,633	0,826	0,669	0,874
	761	0,157	—	0,194	0,273	0,189	0,158	0,252
	1216	0,066	—	0,095	0,140	0,096	0,120	0,119
	3019	2,12	—	1,99	2,62	2,02	1,76	2,86
CH ₂ Cl ₂	283	0,128	—	0,108	0,0963	—	—	—
	700	0,653	—	0,652	0,578	—	—	—
	736	0,163	—	0,142	0,183	—	—	—
	1417	0,172	—	0,182	—	—	—	—
	2984	2,76	—	3,29	3,54	—	—	—
	3048	0,867	—	0,80	1,24	—	—	—

BIBLIOGRAFIA.

- [1] D. G. REA, « J. Opt. Soc. Amer. », 49, 90 (1959).
 [2] D. G. REA, « J. Mol. Spectroscopy », 4, 507 (1960).
 [3] E. J. ROSENBAUM, C. C. CERATO e J. L. LAUER, « J. Opt. Soc. Amer. », 42, 670 (1952).
 [4] D. H. RANK e R. E. KAGARISE, « J. Opt. Soc. Am. », 40, 89 (1950).
 [5] J. BRANDMÜLLER e H. SCHRÖTTER, « Z. Physik. », 149, 131 (1957).
 [6] J. BRANDMÜLLER e H. MOSER, *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Steinkopff, Darmstadt 1962, p. 247.
 [7] G. MICHEL, « Spectrochim. Acta », 12, 400 (1958); J. BEHRINGER, « Z. Elektrochem. », 62, 544 (1958); E. R. LIPPINCOTT, J. P. SIBILIA e R. D. FISHER, « J. Opt. Soc. Amer. », 49, 83 (1959).

- [8] W. HOFMANN e H. MOSER, « Z. Elektrochem. », 64, 310 (1960).
- [9] J. BRANDMÜLLER e H. MOSER, op. cit., p. 263.
- [10] G. A. W. RUTGERS, *Temperature radiation of solids*, in *Handbuch der Physik*, volume XXVI, Springer, Berlin 1958, pp. 151 e 161.
- [11] H. J. BERNSTEIN e G. ALLEN, « J. Opt. Soc. Amer. », 45, 237 (1955).
- [12] D. A. LANG, D. C. MILNER e A. G. THOMAS, « Proc. Roy. Soc. (London) », A 237, 197 (1956).
- [13] D. H. RANK, « J. Chem. Phys. », 16, 700 (1948).
- [14] K. VENKATESWARLU e G. THYAGARAJAN, « Z. Physik », 154, 70 (1959).
- [15] H. L. WELSH, M. F. CRAWFORD, T. R. THOMAS e G. R. LOVE, « Canad. J. Phys. », 30, 577 (1952).