
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PAOLO MIRONE

Sulla relazione fra intensità Raman e indice di rifrazione nei liquidi

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.1-2, p. 74-81.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_1-2_74_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/>

Chimica. — *Sulla relazione fra intensità Raman e indice di rifrazione nei liquidi*^(*). Nota^(**) di PAOLO MIRONE, presentata dal Socio G. B. BONINO.

Rea [1] ha mostrato che l'effetto dell'indice di rifrazione sull'intensità delle righe Raman di un liquido può essere espresso come il prodotto di due fattori. Il primo fattore rappresenta un effetto puramente ottico, dipendente dall'intensità effettiva della radiazione eccitatrice che raggiunge il campione, e dalla frazione di radiazione Raman che entra nello spettrografo. Tale fattore può essere calcolato a priori, almeno in linea di principio; di fatto il calcolo diventa possibile solo con una disposizione ottica particolare, come quella realizzata da Rea.

Il secondo fattore rappresenta il cosiddetto effetto del campo interno, così chiamato in quanto consiste in una modificazione del campo della radiazione in corrispondenza alle singole molecole diffondenti. Nell'ipotesi che il liquido si comporti come un dielettrico continuo, e che la molecola diffondente si trovi al centro di una cavità sferica praticata in esso, tale effetto, misurato come rapporto fra l'intensità in fase liquida e l'intensità in fase gassosa, sarebbe, per un liquido puro, eguale a [2]:

$$(1) \quad f = \frac{A_{\text{liq}}}{A_{\text{gas}}} = \frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$$

dove n è l'indice di rifrazione del liquido; per una soluzione diluita l'effetto sarebbe invece [3]:

$$(2) \quad f = \frac{A_{\text{sol}}}{A_{\text{gas}}} = \frac{1}{n_0} \left(\frac{n^2 + 2}{(n/n_0)^2 + 2} \right)^2$$

dove n è l'indice di rifrazione del soluto, e n_0 quello del solvente.

In realtà, in tutti i casi in cui si è determinato sperimentalmente l'effetto del campo interno [1], [4], [5], [6], [7] si è trovato che esso non è in accordo con le equazioni (1) e (2): l'intensità aumenta, all'aumentare dell'indice di rifrazione del mezzo, più rapidamente di quanto prevedano tali equazioni. Inoltre l'effetto del campo interno non dipende soltanto dall'indice di rifrazione, ma anche da altri fattori più specifici, come è mostrato dal fatto che, a parità di indice di rifrazione del mezzo, il coefficiente di diffusione di una riga Raman ha in generale valori diversi a seconda del solvente. Per esempio, l'incremento di intensità rispetto al liquido puro della riga a 459 cm^{-1} del

(*) Centro studi di chimica applicata del C.N.R. (Genova) diretto dal prof. G. B. Bonino e Istituto Chimico «G. Ciamician» (Bologna) diretto dal prof. G. Semerano.

(**) Pervenuta all'Accademia il 28 luglio 1964.

CCl_4 è circa doppio in benzolo che in solfuro di carbonio, a parità di indice di rifrazione della miscela [1]. Infine si deve tener presente che molto spesso l'effetto del campo interno è differente per le diverse righe Raman di uno stesso composto [4].

In una determinata miscela binaria, il coefficiente di diffusione delle righe Raman di un componente, varia, per lo più linearmente, con la con-

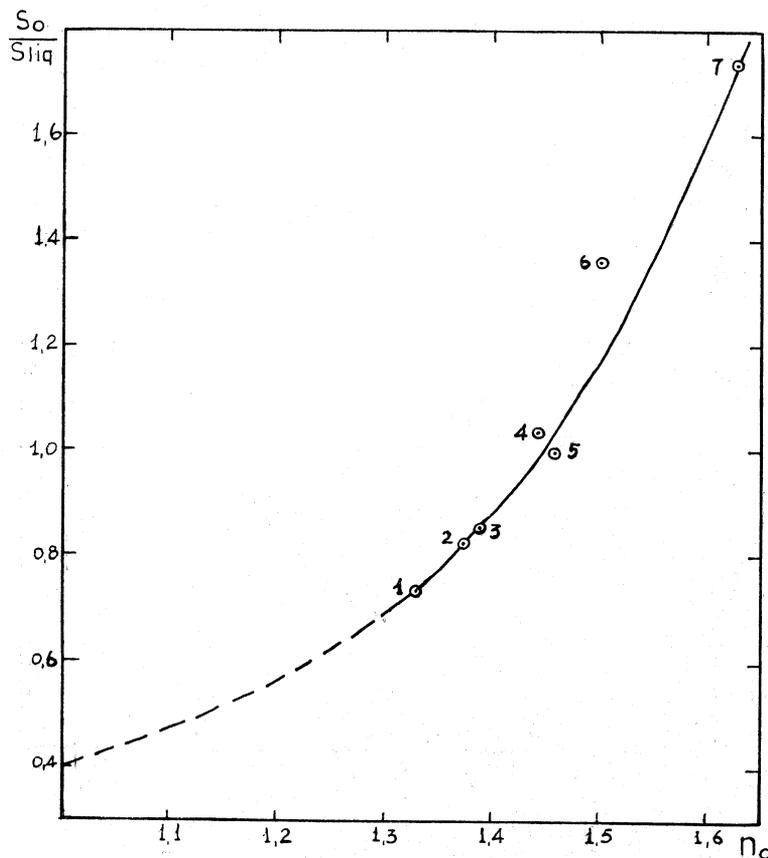


Fig. 1. - Intensità della riga a 459 cm^{-1} del tetracloruro di carbonio (estrapolata a concentrazione zero) in funzione dell'indice di rifrazione del solvente.

Solventi: 1- CH_3OH ; 2- $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$; 3- $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$; 4- CHCl_3 ; 5- CCl_4 ; 6- C_6H_6 ; 7- CS_2 .

centrazione in volume del componente stesso [4], [7]. La variazione è sempre nel senso di un aumento all'aumentare dell'indice di rifrazione della miscela (unica eccezione finora nota è quella del CCl_4 in CHCl_3). L'esistenza di una relazione lineare fra coefficiente di diffusione e concentrazione, almeno nel campo delle basse concentrazioni, permette di estrapolare il coefficiente di diffusione di una riga Raman di un componente a concentrazione zero del componente stesso. I coefficienti di diffusione estrapolati a $c = 0$, che indi-

cheremo d'ora in avanti con S_0 , sembrano le grandezze più appropriate per lo studio dell'effetto del solvente sulle intensità Raman.

In Tabella I sono riportati i rapporti S_0/S_{liq} ricavati dai lavori di Rea [1], [4] e di Facer e Thompson [7] (S_{liq} è il coefficiente di diffusione del liquido

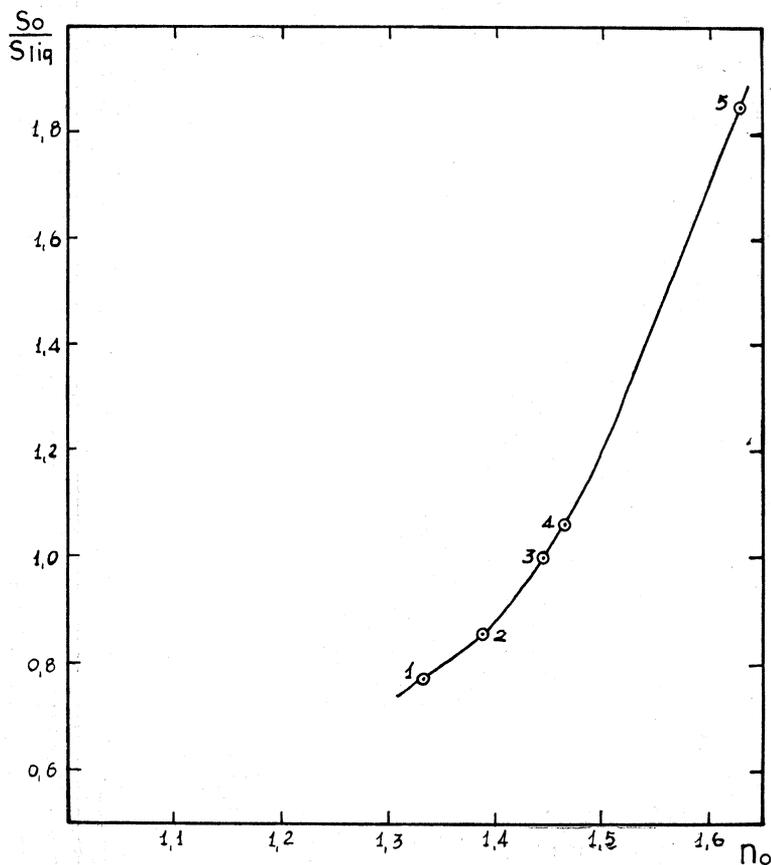


Fig. 2. - Intensità delle righe a 667 e 3019 cm^{-1} del cloroformio (estrapolate a concentrazione zero) in funzione dell'indice di rifrazione del solvente.

Solventi: 1- CH_3OH ; 2- $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$; 3- CHCl_3 ; 4- CCl_4 ; 5- CS_2 .

puro). Nelle figg. 1-4 i valori di S_0/S_{liq} sono riportati in funzione dell'indice di rifrazione del solvente.

Risulta chiaramente l'esistenza di una correlazione fra intensità Raman e indice di rifrazione del solvente per tutti e quattro i composti considerati, e in particolare per il tetracloruro di carbonio e il cloroformio. L'unica notevole deviazione è rappresentata dal tetracloruro di carbonio in benzolo; questo caso sarà discusso in seguito. Si può osservare inoltre che non esiste nessuna apprezzabile differenza di comportamento fra solventi polari (alcoli, cloroformio) e solventi apolari (idrocarburi paraffinici, benzolo, tetracloruro e solfuro di carbonio).

TABELLA I.

Soluto	Solvente	$\frac{S_o}{S_{liq}}$	n_o (a 20°C)	f	$\frac{S_o}{S_{liq}}/f$	$10^3 \frac{P_o}{r^6}$ (cm ⁻³)	Autore
CCl ₄ $\nu = 459 \text{ cm}^{-1}$	CH ₃ OH	0,74	1,329	1,249	0,59	1,98	[1]
	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0,83	1,375	1,270	0,65	2,35	[1]
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	0,86	1,388	1,275	0,68	2,41	[4]
	CHCl ₃	1,04	1,446	1,295	0,80	2,76	[4]
	CCl ₄	1,00	1,460	1,299	0,77	2,84	—
	C ₆ H ₆	1,36	1,501	1,311	1,04	3,05	[1]
	CS ₂	1,74	1,628	1,334	1,30	3,61	[1]
CHCl ₃ $\nu = 667 \text{ e}$ 3019 cm^{-1}	CH ₃ OH	0,78	1,329	1,242	0,63	2,44	[4]
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	0,86	1,388	1,267	0,68	2,85	[4]
	CHCl ₃	1,00	1,446	1,286	0,78	3,33	—
	CCl ₄	1,07	1,460	1,290	0,83	3,41	[4]
	CS ₂	1,85	1,628	1,321	1,40	4,39	[4]
C ₆ H ₆ $\nu = 992 \text{ cm}^{-1}$	CH ₃ OH	0,66	1,329	1,269	0,52	1,38	[4]
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	0,72	1,388	1,298	0,56	2,60	[4]
	iso-C ₈ H ₁₈	0,80	1,392	1,299	0,62	2,60	[4]
	C ₆ H ₆	1,00	1,501	1,339	0,75	3,32	—
C ₆ H ₅ COOCH ₃ $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$	C ₂ H ₅ OH	~0,7	1,361	1,293	~0,55	1,68	[7]
	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0,73	1,375	1,300	0,56	1,83	[7]
	CHCl ₃	0,78	1,446	1,330	0,59	2,10	[7]
	CCl ₄	0,82	1,460	1,336	0,61	2,18	[7]
	C ₆ H ₆	0,94	1,501	1,350	0,70	2,33	[7]
	C ₆ H ₅ COOCH ₃	1,00	1,517	1,355	0,74	2,42	—

L'unico fattore determinante sembra essere dunque l'indice di rifrazione. Tuttavia la dipendenza dell'intensità Raman dall'indice di rifrazione non è rappresentabile con l'equazione (2); infatti, se si divide S_o/S_{liq} per il fattore f dato da questa formula, non si ottiene un valore costante, ma valori ancora crescenti con l'indice di rifrazione (Tabella I).

Di fronte a questa situazione, non sembra irragionevole supporre che l'effetto del solvente sull'intensità Raman sia dovuto essenzialmente alle forze di dispersione fra le molecole del solvente e la molecola di soluto.

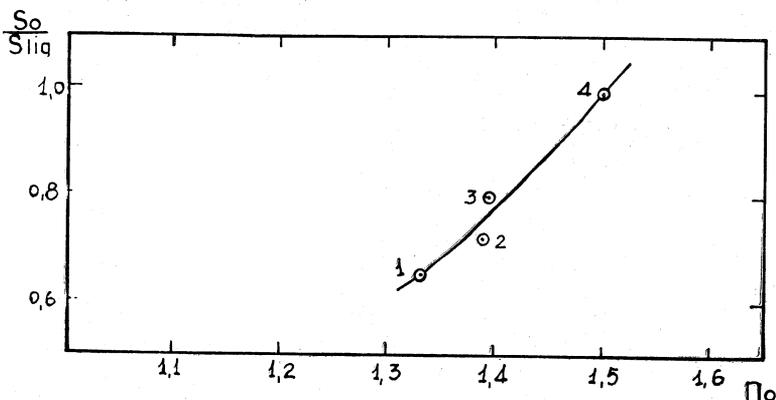


Fig. 3. - Intensità della riga a 992 cm^{-1} del benzolo (estrapolata a concentrazione zero) in funzione dell'indice di rifrazione del solvente.

Solventi: 1-CH₃OH; 2-n-C₇H₁₆; 3-iso-C₈H₁₈; 4-C₆H₆.

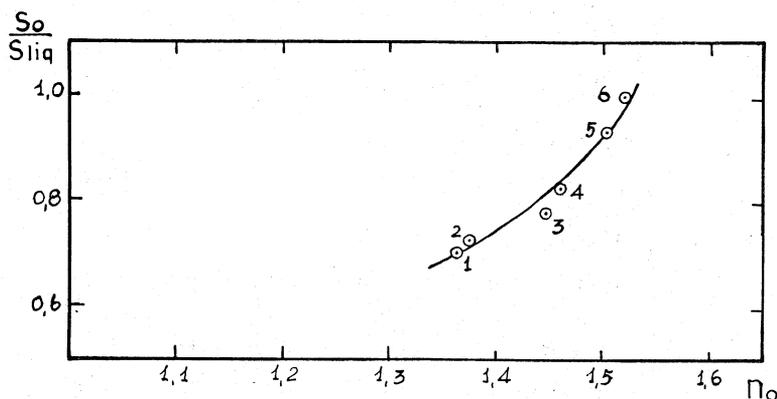


Fig. 4. - Intensità della riga a 1720 cm^{-1} del benzoato di metile (estrapolata a concentrazione zero) in funzione dell'indice di rifrazione del solvente.

Solventi: 1-C₂H₅OH; 2-n-C₆H₁₄; 3-CHCl₃; 4-CCl₄; 5-C₆H₆; 6-C₆H₅COOCH₃.

Dovrebbe allora essere possibile stabilire una correlazione tra intensità Raman e energia di dispersione. Questa, se si considera in prima approssimazione costante il fattore dipendente dai potenziali di ionizzazione⁽¹⁾, è proporzionale a $P \cdot P_0 / r^6$, dove P e P₀ sono le polarizzabilità molarie (elettroniche) rispet-

(1) I potenziali di ionizzazione delle molecole considerate sono compresi fra 9 e 10,5 V [8]; tuttavia si deve tener presente che per molecole poliatomiche i potenziali di ionizzazione empirici non sono significativi nei riguardi dell'energia di dispersione.

tivamente del soluto e del solvente, definite dalla formula di Lorentz-Lorenz:

$$P = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

(M = peso molecolare; d = densità) e r è la distanza intermolecolare. Una grossolana misura del valore medio di r è fornita dalla semisomma delle radici cubiche dei volumi molari del solvente e del soluto.

Per un determinato soluto, l'energia di dispersione è proporzionale a P_0/r^6 ; perciò si sono riportate le intensità Raman, corrette per l'effetto del

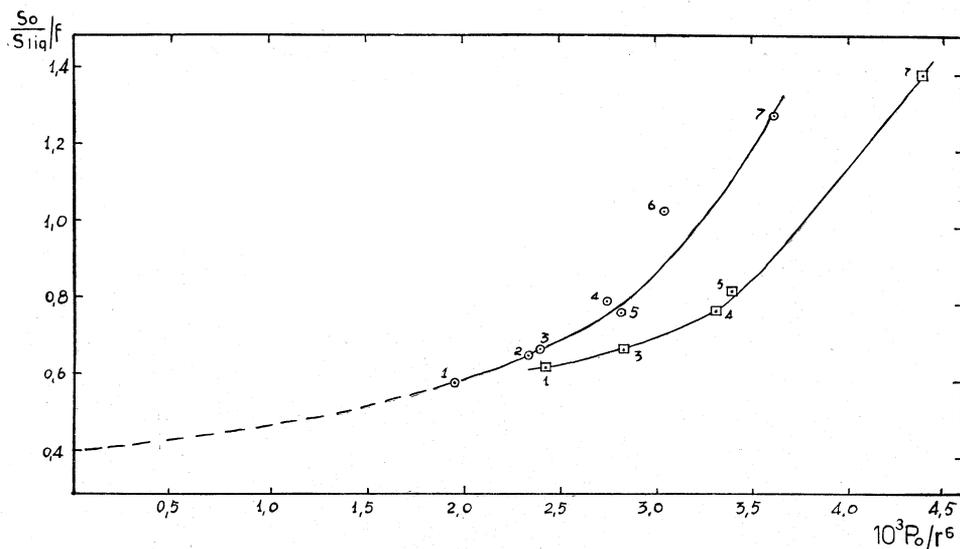


Fig. 5. - Intensità delle righe a 459 cm^{-1} del tetracloruro di carbonio e a 667 e 3019 cm^{-1} del cloroformio (estrapolate a concentrazione zero e corrette per l'effetto del dielettrico) in funzione del parametro P_0/r^6 .

○ CCl₄ □ CHCl₃

Solventi: 1-CH₃OH; 2-*n*-C₆H₁₄; 3-*n*-C₇H₁₆; 4-CHCl₃; 5-CCl₄; 6-C₆H₆; 7-CS₂.

dielettrico secondo l'eq. (2), in funzione di P_0/r^6 (figg. 5 e 6). Anche qui la correlazione è buona, anzi leggermente migliore che per i grafici in funzione dell'indice di rifrazione. Rimane però la discrepanza relativa all'intensità del tetracloruro di carbonio in benzolo. Tale discrepanza può forse essere messa in relazione con la formazione di un debole complesso a trasferimento di carica fra tetracloruro di carbonio e benzolo, indicata dalla comparsa di una nuova banda di assorbimento a $233,5 \text{ m}\mu$ nelle miscele di questi due composti [9]. Misure di intensità Raman del tetracloruro di carbonio in mesitilene, che forma un complesso assai più stabile (costante di formazione circa 12 volte maggiore), potrebbero gettare maggior luce su questo punto.

Le curve delle figg. 5 e 6, estrapolate a $P_0/r^6 = 0$, dovrebbero fornire il valore del rapporto fra le intensità Raman allo stato gassoso ($f = 1$) e allo stato liquido. Ciò può essere verificato per il tetracloruro di carbonio, per il quale Schrötter e Bernstein [6] hanno misurato le intensità assolute della riga a 459 cm^{-1} allo stato gassoso e liquido. Tali intensità, espresse come quadrato della derivata prima della polarizzabilità rispetto alla coordinata normale, sono pari rispettivamente a $4,9 \cdot 10^{-33}$ e a $(12,5 \pm 3) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1}$ per singola molecola; perciò il loro rapporto vale $0,4 \pm 0,1$. Come

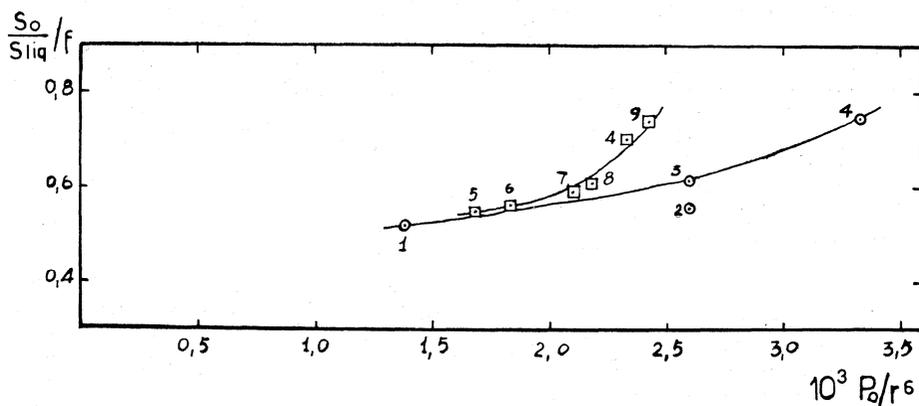


Fig. 6. - Intensità delle righe a 992 cm^{-1} del benzolo e a 1720 cm^{-1} del benzoato di metile (estrapolate a concentrazione zero e corrette per l'effetto del dielettrico) in funzione del parametro P_0/r^6 .

○ C_6H_6 □ $C_6H_5COOCH_3$

Solventi: 1- CH_3OH ; 2- $n-C_7H_{16}$; 3- $iso-C_8H_{18}$; 4- C_6H_6 ; 5- C_2H_5OH ; 6- $n-C_6H_{14}$; 7- $CHCl_3$; 8- CCl_4 ; 9- $C_6H_5COOCH_3$.

si vede dalla fig. 5, l'estrapolazione della curva relativa al tetracloruro di carbonio conduce proprio a un valore compreso entro questo intervallo; lo stesso si può dire della curva di fig. 1 estrapolata a $n = 1$.

Da quanto è stato esposto si può concludere che il solvente agisce sulle intensità Raman non soltanto modificando, come farebbe un dielettrico continuo, il campo della radiazione in corrispondenza alla molecola diffondente, ma anche, più specificamente, modificando il valore delle derivate prime della polarizzabilità rispetto alle coordinate normali. Ciò era stato già messo in evidenza da Bernstein [10]. Sembra inoltre probabile che questo secondo effetto sia dovuto, almeno nella maggior parte dei casi, a forze di dispersione. Al momento attuale non si può dire ancora nulla circa il meccanismo con cui tali forze agirebbero sulle derivate prime della polarizzabilità; ci limitiamo a osservare che le medesime forze sembrano non avere effetto alcuno sulla polarizzabilità (elettronica) stessa [11]. Ulteriori osservazioni sperimentali sembrano necessarie prima di poter trarre conclusioni definitive.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] D. G. REA, « J. Opt. Soc. Amer. », 49, 90 (1959).
- [2] S. R. POLO e M. K. WILSON, « J. Chem. Phys. », 23, 2376 (1955).
- [3] W. C. MALLARD e J. W. STRALEY, « J. Chem. Phys. », 27, 877 (1957); W. B. PERSON, « J. Chem. Phys. », 28, 319 (1958).
- [4] D. G. REA, « J. Mol. Spectroscopy », 4, 507 (1960).
- [5] A. I. SOKOLOVSKAYA, « Optika i Spektroskopiya », 11, 478 (1961).
- [6] H. W. SCHRÖTTER e H. J. BERNSTEIN, « J. Mol. Spectroscopy », 7, 464 (1961); 12, 1 (1964).
- [7] G. H. J. FACER e H. W. THOMPSON, « Proc. Roy. Soc. » (London), A 268, 79 (1962).
- [8] K. WATANABE, « J. Chem. Phys. », 26, 542 (1957).
- [9] R. ANDERSON e J. M. PRAUSNITZ, « J. Chem. Phys. », 39, 1225 (1963).
- [10] H. J. BERNSTEIN, *Molecular Spectroscopy* (5th European Congress, Amsterdam 1961), Butterworths, London 1962, p. 23.
- [11] E. A. MOELWYN-HUGHES, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, London 1957, p. 374.