

Tesis de Posgrado

El espectro Raman de las soluciones clorofórmicas de la β y delta-fagarina : (el espectro Raman del benceno y del cloroformo)

Mittelman, Naum

1944

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mittelman, Naum. (1944). El espectro Raman de las soluciones clorofórmicas de la β y delta-fagarina : (el espectro Raman del benceno y del cloroformo). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0385_Mittelman.pdf

Cita tipo Chicago:

Mittelman, Naum. "El espectro Raman de las soluciones clorofórmicas de la β y delta-fagarina : (el espectro Raman del benceno y del cloroformo)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0385_Mittelman.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Buenos Aires, Diciembre 18/1918
Presentada en la fecha. Conste.



E. Spínola

Buenos Aires, Diciembre 18/1918
Pase a la Comisión examinadora
Grupo 12. La presente tesis del exahumado
Hiram Mitchellman, a los efectos del
Art. 349 del Reg. 54.

Tesis: 385

Carlton
Hummer

Buenos Aires, Diciembre 21/1918
Los miembros de la Comisión examina-
dora respectiva, que firman, han considerado
la presente tesis y acuerdan aceptarla.

Pila

Emilio

José

Tracy

Laura

UNIVERSIDA NACIONAL DE BUENOS AIRES.-

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

"El espectro Raman de las soluciones cloroformicas de la
 β y γ -fagarina".

(El espectro Raman del benceno y del cloroformo)

Por el Ex-Alumne

Naum Mittelman

(Tesis para optar al grado de Doctor en Química)

1944

Me es particularmente grato agradecer:

Al Ing. Ernesto Galloni por sus valiosos consejos y precioso asesoramiento en diversos aspectos teoricos y prácticos y

al Doctor Eduardo H. Roffo (h) por su permanente e infatigable espíritu de cooperación y por su amable y valiosa ayuda en el trabajo experimental .

Agradezco así mismo, a los Dres. V. Deulofeu y R. Labriola que han suministrado gentilmente las sustancias en estudio; al Dr. R. Grienfeld por sus amables indicaciones y al Dr. H. Puente por la sugestión del tema del trabajo.

Quiero dejar especial constancia de mi agradecimiento al Director del Instituto de Medicina Experimental Profesor Doctor Angel H. Roffo por haberme permitido gentilmente trabajar en los laboratorios de ese Instituto.

I N D I C E

	Página
Introducción.....	I
I.-La difusión clásica de la luz y el efecto Raman.....	
1.- Estructuras espectrales.....	1
2.- Mecanismos de excitación luminosa.por átomos y moléculas....	2
3.- La difusión de la luz.....	4
4.- Mecanismo e interpretación de la difusión molecular de la luz desde el punto de vista de la teoría electromagnética.....	8
5.- El factor de depolarización y la anisotropía óptica de la molécula.....	18
6.- Polarizabilidad.....	18'
7.- Factor de depolarización.....	20
8.- Teoría clásica del efecto Raman.....	23
9.- El espectro Raman rotacional y vibracional desde el punto de vista clásico.....	28
II.- Espectros moleculares.	
1.- Tipos de espectros moleculares.....	32
2.- Niveles y sub-niveles energéticos.....	33
3.- Espectros rotacionales.....	41
4.- Distancia internuclear en una molécula diatómica.....	43
5.- Efecto isotópico.....	44
6.- Espectros vibracionales.....	45
7.- La molécula como un oscilador anarmónico.....	47
8.- Bandas de vibración rotación. Ramas P,R y Q.....	52
9.- Efecto isotópico vibracional.....	54

III.- Efecto Raman.

1.- Antecedentes.....	57
2.- Naturaleza del efecto Raman.....	60
3.- Intensidad y depolarización.....	62
4.- Substitución isotópica.....	63
5.- Absorción infraroja y efecto Raman. Interpretación cuantica del efecto.....	64
6.- El espectro Raman rotacional y vibracional de una molécula diatomica.....	68
7.- Efecto Raman rotacional.....	71
8.- Propiedades específicas del efecto Raman.....	74

IV.- Aspectos generales de la técnica en espectrografía Raman.

1.- Características generales de la instalación.....	76
2.- Fuentes de luz excitadora	79
3.- Filtros.....	83
4.- Método de iluminación.....	84
5.- Espectrografo.....	85
6.- Placas fotograficas.....	90
7.- Medidas de longitudes de onda.....	91

Parte experimental.

I.- Equipo utilizado.....	94
II.- Resultados experimentales.	
1.- Identificación de las líneas en el espectro de chispa del Fe. curva de dispersión . Efecto Raman del benceno.....	107
2.- Espectro Raman del cloroformo.....	113
Espectro Raman de las soluciones de β y δ -fagarina	
3.- Dificultades por excitación en la region vi lada.....	114

4.- Espectro Raman del CHCl_3 excitando con la 5460 Å del Hg. Curva de dispersión del instrumento para la región entre 5350 Å y 6200 Å.....	118
5.- Obtención de líneas Raman de α y β -fagarina. Microfotometrajes de los espectros. Cálculo de los desplazamientos	119
6.- Discusión y resumen.....	123

INTRODUCCION

I.- Espectrografia Raman y aplicaciones de las magnitudes que la definen.-

Como es sabido, el efecto Raman se origina cuando un haz de luz preferentemente monocromático incide sobre un gas, líquido o sólido transparente. Si la luz difundida es analizada espectrográficamente, se encuentra que la línea más intensa corresponde en el espectrograma a una longitud de onda igual a la de la onda incidente, (difusión Rayleigh). Pero, además, se observan en general líneas de mayor y de menor longitud de onda que la del haz incidente (líneas Raman) mucho menos intensas. Las diferencias entre la frecuencia de la luz excitadora y las frecuencias de las líneas Raman constituyen las frecuencias Raman ($\Delta\nu$).

Una de las propiedades más características del efecto consiste en que el conjunto de frecuencias Raman asociadas a una cierta onda incidente son independientes de la frecuencia de dicha onda excitadora y son función exclusiva de la naturaleza química de la sustancia. Cada sustancia, independientemente de su estado de agregación, se caracteriza pues por exhibir un cierto número de frecuencias Raman constituyendo el conjunto de las mismas "una descripción espectroscópica de la sustancia en cuestión".

Además de los valores de $\Delta\nu$ caracterizan numéricamente al espectro Raman de una sustancia, las intensidades de las líneas (I) y su grado o factor de depolarización (ρ). La utilización de estos parámetros ($\Delta\nu, I, \rho$) puede exhibir un triple aspecto :

1º) Interesa conectarlos con los aspectos teóricos del efecto, vale decir en sus relaciones con las aplicaciones del efecto Raman a la espectroscopia de bandas o molecular y más en particular con la información que puede suministrar sobre los diversos niveles energéticos de la molécula. En este sentido, el conocimiento de los valores de la energía de una molécula, asimilable a un sistema de puntos sometidos a movimientos vibracionales y rotacionales, en función de los números cuánticos respectivos es de primera importancia. El conocimiento de dichos niveles energéticos, que puede extraerse del análisis de los espectros de la molécula

permite obtener inmediatamente información sobre las frecuencias espectrales posibles en base a la condición de frecuencias de Bohr :

$$\Delta E = h\nu$$

Así mismo, del conocimiento de los valores de la energía de la molécula y teniendo en cuenta que las frecuencias Raman $\Delta\nu$ corresponden a frecuencias mecánicas de vibración de los átomos en la molécula, se puede obtener información sobre las frecuencias vibracionales y de estas es posible calcular ciertas propiedades numéricas como momentos de inercia, distancias interatómicas, fuerzas que actúan sobre los átomos etc.

Debido a que las leyes que rigen las transiciones rotacionales y vibracionales de una molécula no son exactamente las mismas según que dichas transiciones sean inducidas por el proceso Raman o por el proceso de absorción infraroja, se desprende la importancia que adquiere el análisis de los espectros Raman como fuente de información teórica complementaria.

Un segundo aspecto desde el cual se puede considerar el efecto es el que se relaciona con sus aplicaciones físicas. Es decir, constituyendo el espectro Raman por decirlo así, una especie de eco óptico que nos llega desde la intimidad estructural de la molécula cuando creamos las condiciones aptas para una interacción entre el sistema de partículas que es una molécula y el tren de corpusculos (fotones) que es la radiación incidente, se comprende que el espectro Raman sea una propiedad esencialmente característica de la estructura molecular en que toma origen. Desde este punto de vista no es de extrañar que suministre valiosa información sobre la distribución espacial de los átomos en la molécula y especialmente sobre isómeros con diferencias estructurales. Análogamente, permite obtener datos numéricos de magnitudes físicas y fisico-químicas tales como calores específicos, entropía y ulteriormente energía libre y constantes de equilibrio. Así mismo ha resultado particularmente fecundo en el estudio de los problemas vinculados a la sustitución isotópica.

En todos estos aspectos el rasgo más notable que caracteriza a la espectrografía Raman es la sorprendente simplicidad de la estructura de los espectros en contraste con la complejidad que caracteriza a los espectros moleculares de absorción y emisión, en particular cuando se trata de moléculas poliatómicas. El mismo Raman lo dice : * "La universalidad del fenómeno, la comodidad de la técnica experimental y la simplicidad de los espectros hace posible que el efecto sea utilizado como un recurso experimental para la solución de un vasto conjunto de problemas de física y química". Y más adelante agrega : "Se desprende que el nuevo campo de la espectroscopia tiene objetivos prácticamente ilimitados en el estudio de los problemas relacionados con la estructura de la materia. Nosotros esperamos también que nos conduzca a una comprensión más completa que la naturaleza de la luz y de las interacciones entre luz y materia" .

Se comprende pues, el entusiasmo con que fué acogido desde los primeros momentos el descubrimiento de este efecto, verdadero "equivalente optico del efecto Compton". Dicho entusiasmo está testimoniado por la copiosísima producción que se destaca en la literatura científica hasta el punto de que ya a los dos años de la comunicación de Raman (1928) se había acumulado casi un millar de trabajos. Actualmente la bibliografía sobre efecto Raman sobrepasa los cinco mil trabajos.

De esta masa tan densa de producción una buena parte está consagrada al estudio del tercer aspecto desde el cual se puede enfocar el estudio del fenómeno: Es el que se refiere a sus aplicaciones químicas. Estas aplicaciones se fundan en la posibilidad de correlacionar, mediante observaciones empíricas las frecuencias Raman propias de una sustancia con determinados tipos de enlaces entre los átomos o agrupaciones atómicas presentes en la molécula de estructura conocida.

* _____

* C.V.Raman "The molecular scattering of light" Nobel lecture. 1930

La acumulación de datos por esta vía, conduce a una caracterización numérica de las funciones químicas incluyendo dentro de tal denominación a todas las "piezas" cuya ensambladura nos conduce a las estructuras moleculares más diversas.

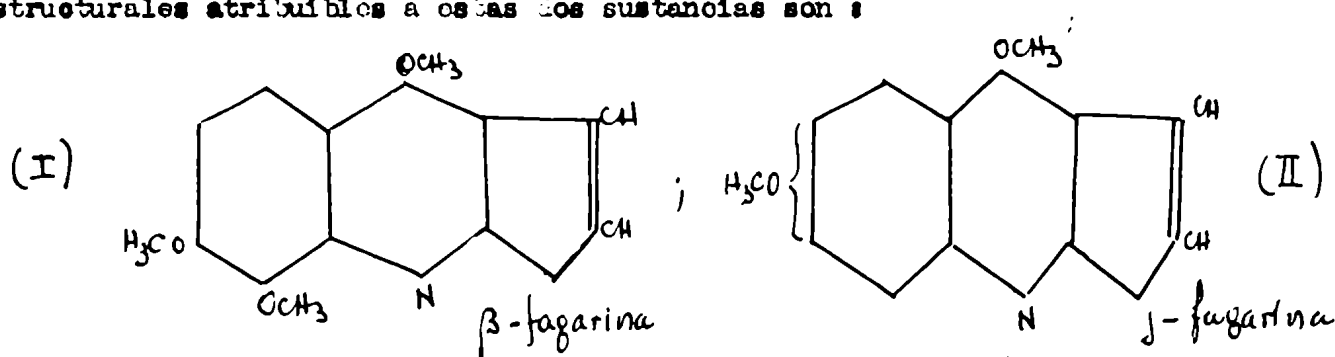
Por este camino empírico se puede alcanzar la acumulación de un número suficiente de datos experimentales como para que su correlación con las particularidades de estructura de las moléculas investigadas permita su investigación para aclarar y arrojar luz en ocasiones decisivas sobre problemas de estructura de dudosa solución. En este sentido, es verdaderamente notable la contribución que la aplicación de esta propiedad de la materia recientemente descubierta, ha prestado al conocimiento de la constitución de moléculas orgánicas y inorgánicas, gaseosas, líquidas o sólidas, puras o en solución. Esta fecundidad en resultados resulta particularmente digno de mención pues "es independiente del mecanismo físico responsable de la producción de las líneas Raman". Hibben precisa muy bien lo que queremos decir cuando afirma: "El químico no tiene que apelar en general a la mecánica ondulatoria para explicar la precipitación del SO_4Ba por el ion sulfato por ejemplo. Esto es generalmente aceptado como un "fait accompli". Análogamente ciertos desplazamientos Raman pueden ser relacionados con ciertos tipos de uniones químicas independientemente de su historia matemática o física".

La aplicación del efecto Raman en el sentido indicado ha resultado principalmente fructífero en el campo de la química orgánica permitiendo resolver problemas vinculados a la identificación de un cuerpo puro, caracterización de una función química en una sustancia dada, estudio de mezclas, caracterización de formas tautómeras, equilibrios entre estructuras isómeras, identificación de impurezas et

* Hibben, "Raman effect and its chemical applications" 1939.

II.- Objetivo experimental y plan de trabajo.-

Los estudios realizados por V. Deulofeu, R. Labriola y J. De Langhe (2) sobre los alcaloides extraíbles del *Fagara ooco* (Gill). Engl., les condujeron a aquellos autores a confirmar la presencia en aquella planta de por lo menos tres bases cristalinas ya descritas previamente por Stuckert (3). Dichas bases vegetales son: la α -fagarina (de P.F. 162 a 163 °C), la β -fagarina (de P.F. 178° C.) y la γ -fagarina (de P.F. 139° C.). De estos alcaloides, los dos últimos exhiben propiedades físicas y químicas prácticamente iguales y del conjunto de datos analíticos acumulados, los autores mencionados en primer término concluyeron que las fórmulas estructurales atribuibles a estas dos sustancias son:



De acuerdo con las fórmulas de estructura (I) y (II), la β y γ -fagarina constituyen dos derivados muy próximos con un núcleo quinoleín-furánico en común y difiriendo solo en que la β -fagarina es un derivado trimetoxilado en tanto que la γ -fagarina es un derivado dimetoxilado.

Dos sustancias relativamente complejas en su estructura como las anteriores deberán exhibir espectros Raman prácticamente idénticos ya que sus estructuras son completamente similares, salvo la pequeña diferencia representada por un grupo metoxilo.

El espectro Raman de la quinolina en particular, ha sido estudiado por Ganesan y Venkateswaran en 1929 (66) quienes describen seis líneas para el espectro de dicha sustancia. Bonino y Cella en 1932 (67) comunicaron 9 líneas y S.K. Jathar en 1936 (68) comunicó un estudio comparativo de los espectros Raman de sustancias heterocíclicas con dos anillos condensados del tipo de la quinolina, quinaldina,

isoquinolina, y α y β -picolinas, procurando obtener mediante el estudio del espectro Raman de esas sustancias una explicación de las propiedades químicas peculiares de las mismas.

El estudio, mediante la utilización de la espectrografía Raman de sistemas heterociclicos penta y exa atomicos del tipo del furano y piridina han sido estudiados muy detenidamente por diversos autores entre los cuales se destacan Benino, Monzoni-Anzidei, Glockler y Wiener, etc. (Ver Hibben, pag.287).

La extensión de las conclusiones a que llevan el análisis de los espectros Raman de sustancias con nucleos aromaticos a sustancias más complejas con nucleos condensados, exhibe dificultades especiales que se originan en la naturaleza misma de los modelos estructurales (en relación a su caracter y significado) y en el material experimental relativamente escaso que hay acumulado.

La interpretación de los espectros Raman de sustancias con nucleos condensados de estructura compleja ofrece pues muchas dificultades y en algunos casos la información exhibe aspectos contradictorios. Sin embargo, es inobjetable la previsión de que, independientemente de la complejidad de las mismas, a estructuras practicamente identicas deben corresponder espectros Raman practicamente identicos. Ha constituido pues el objetivo principal de nuestro trabajo obtener los espectros Raman de la β y γ -fagarina para poder aportar así un dato más, complementario de los acumulados por vía química en lo que se refiere a la identidad de esas sustancias en su estructura global.

Nos propusimos estudiar ulteriormente el significado de dichos espectros y la verificación en los mismo de la presencia de desplazamientos adscribibles a oscilaciones fundamentales de la molécula y descriptas seguramente en la bibliografía.

Un primer aspecto, que nos significo una dificultad de importancia es la solubilidad relativamente pequena de esas sustancias (además de ser reducido el número de disolventes que exhiben). Ya Merck and Company (Darmstadt) señalaron a Stuckert (3) , en respuesta al envío de muestras de esas sustancias para su estudio que su escasa solubilidad era un obstaculo fundamental para un estudio exhaustivo de sus propiedades. No obstante ello, pudimos trabajar en solución cloroformica: de 6% aproximadamente para la β -fagarina y de 13 % para la γ -fagarina (soluciones saturadas).

Un segundo inconveniente que debimos afrontar es las propiedades fluorescentes de dichas sustancias como así tambien su foto sensibilidad. En efecto, por excitación con luz ultravioleta o violeta, dichas sustancias dan una intensa banda de fluorescencia experimentando una uerte descomposición fotoquímica con formación de productos coloreados que, al provocar una absorción casi total de la luz incidente, determina una incompatibilidad definitiva en la obtención del espectro Raman. Una purificación repetida de las sustancias nos permitio eliminar apreciablemente el efecto fotoquímico asociado en su mayor parte a la presencia de una impureza amarilla, pero no así las propiedades fluorescentes.

Intentamos eludir este ultimo inconveniente utilizando sustancias inhibidoras de la fluorescencia y a las que nos referimos detenidamente en la parte experimental. Naturalmente que, la incorporación de este nuevo componente en el sistema en estudio no era aconsejable por las condiciones poco favorables de trabajo (soluciones relativamente diluidas) y por el hecho de tener que utilizarse el inhibidor en un orden de concentración no muy distante del de la sustancia en estudio.

El fracaso, por los motivos señalados en la parte experimental, en la utilización de dichos inhibidores nos condujo a tener que utilizar como única solución para nuestro problema, la radiación excitadora de 5460 Å del arco de Hg (verde). Como es sabido, ello ofrece el inconveniente que deriva del hecho de que la intensidad del efecto Raman crece con la cuarta potencia de la frecuencia de excitación. Por otra parte, se está obligado a operar en una región espectral dentro de la cual la sensibilidad de la placa fotográfica cae también considerablemente. Así mismo, los tiempos de exposición se hacen ya muy prolongados.

No obstante ello, la excitación con la radiación verde de 5460 Å permitió eliminar simultáneamente el doble inconveniente representado por la fluorescencia y por la descomposición fotoquímica (que por su parte altera el sistema en estudio). El fracaso que se obtuvo en los primeros ensayos en el sentido de detectar líneas Raman atribuibles al soluto (β -y-fagarina) nos condujo a estudiar comparativamente una posible influencia de la presencia del soluto en los desplazamientos de las líneas del disolvente (CHCl_3) como así también a realizar medidas de intensidad sobre registros microfotométricos aplicados a los clichés respectivos. Estas mediciones se vieron facilitadas por disponer del dispositivo experimental utilizado por E. Galloni y E.H. Roffo (h) y descripto en el Boletín del Instituto de Medicina Experimental No. 56, 1941. La imposibilidad de obtener datos por esta vía que permitiera extraer una información positiva nos llevó finalmente a intentar la obtención de líneas características de las sustancias en estudio mediante una exposición mucho más prolongada. Se consiguió así revelar una presencia en los espectrogramas respectivos de 4 líneas Raman para cada sustancia; la observación directa de los negativos correspondientes a la solución de β -y-fagarina y la comparación de los registros microfotométricos permitieron concluir el carácter idéntico de ambos espectros. Se pudo obtener así finalmente un resultado positivo confirmatorio de las previsiones a que conducían los resultados alcanzados por vía química. En la discusión de los resultados analizamos el significado posible de las líneas obtenidas.

Como trabajo previo nos propusimos obtener el espectro Raman del benceno, sustancia que figura entre las m's estudiadas dentro de los compuestos organicos. Este hidrocarburo se puede obtener en condiciones de gran pureza y exhibe además un efecto relativamente intenso. De la lista de los autores que han estudiado el benceno sobresale el de Kohlrausch y colaboradores (Dadiou, y Pongrats principalmente) quienes efectuaron un gran número de medidas con gran rigor experimental y de acuerdo a un plan sistematico (ver : Kohlrausch : Der Smekal-Raman Effekt. 1931 y 1938). Estos autores han descubierto numerosas reglas relativas al comportamiento del nucleo aromatico en el benceno y derivados. Desde otro punto de vista el nombre de J. Cabannes esta intimamente vinculado tanto teorica como experimentalmente al estudio del espectro Raman en sus relaciones con simetria molecular (ver discusion critica en Bonino : "El espectro Raman de los nucleos aromaticos y nuevas ideas sobre su constitucion ". 9° Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. Madrid 1934 pag.3).

Nuestro proposito ha sido analizar cuantitativamente el espectro Raman del benceno a los efectos de ajustar las condiciones de trabajo al par que nos permitiera familiarizarnos con la técnica de la espectrografia Raman y cálculos de los desplazamientos.

Así mismo hemos obtenido el espectro Raman del cloroformo y calculado los desplazamientos caracteristicos ya que hemos debido utilizarlo como disolvente de la β y γ - fagarina.

La realizaci3n de este trabajo ha sido posible debido a la circunstancia de contar con un espectrografo Zeiss de tres prismas especialmente disenado para el estudio de efectos opticos debiles del tipo del efecto Raman. En la parte experimental analizamos las caracteristicas del instrumento en relaci3n a su particular adaptaci3n a la espectrografia Raman.

Los problemas que se hicieron presentes durante nuestro trabajo tendiente al proposito fundamental de estudiar comparativamente los espectros Raman de la β y γ -fagarina, nos impusieron por lo tanto el siguiente:

Plan de trabajo

1°) Estudiar la curva de dispersión del espectrografo con miras a identificar el espectro de referencia (Fe) a los efectos de utilizarlo para la determinación de las longitudes de onda y ulteriormente de las frecuencias Raman ($\Delta\nu$). Dicha curva se estudió para la región comprendida entre 4000 y 5300 Å.

2°) Obtener el espectro Raman del benceno y realizar el calculo numérico completo de las líneas para comparar los valores de $\Delta\nu$ obtenidos con los tabulados. Ello nos impuso el estudio previo de las cualidades filtrantes de los filtros disponibles.

3°) Obtención del espectro Raman del disolvente (CHCl_3) y cálculo de los desplazamientos correspondientes.

4°) Obtención de los espectros Raman de la solución de β y γ -fagarina. Utilización de la línea de 5460 Å del Hg como radiación excitadora en lugar de las de 3650 Å, 4047 Å y 4358 Å. La utilización de la 4560 Å (excepcionalmente usada en la bibliografía) nos condujo a

5°) Obtener la curva de dispersión del espectrografo para la región entre 5350 Å y 6250 Å e individualización de las líneas del Fe para esa zona espectral.

6°) Estudiar el espectro Raman del disolvente (CHCl_3) utilizando la radiación de 5460 Å como excitadora.

7°) Obtención y medición de los espectros Raman de las soluciones de β y γ -fagarina excitados por la línea de 5460 Å del arco de Hg.

8°) Medidas de intensidad sobre los registros microfotométricos del disolvente y soluciones cloroformicas de ambos alcaloides.

9°) Discusión de los resultados obtenidos.

A los efectos de ilustrar las relaciones entre el fenómeno Raman y la difusión molecular de la luz por un lado y el fenómeno Raman y su ubicación dentro de la espectroscopia molecular o de bandas por el otro, incluimos un resumen monografico de las leyes generales que rigen la difusión molecular de la luz, su interpretación dentro de la teoría clasica electromagnetica y el alcance de las previsiones que dicha teoría hace del efecto Raman. En un segundo capitulo desarrollamos las ideas generales que presiden la teoría de los espectros moleculares, en particular, rotacionales y de vibración - rotación como las relaciones que vinculan diferentes constantes moleculares de interes fisico-químico con los datos de observación. Finalmente en un tercer capitulo exponemos las propiedades generales del espectro Raman a la luz de los conceptos anteriores. Y en un cuarto capitulo los aspectos generales vinculados a la técnica de la espectrografia Raman.

I.- LA DIFUSION CLASICA DE LA LUZ Y EL EFECTO RAMAN.

§1.-Estructuras espectrales. Es sabido que, de acuerdo a la naturaleza del proceso en que se originan, hay que distinguir entre los espectros de emisión y de absorción. En los primeros, la radiación es observada tal cual ha sido emitida por la fuente; en los segundos, tal cual ha sido transmitida luego de atravesar la sustancia investigada. En cualquier caso, la descomposición de la luz en sus componentes espectrales, sea por refracción o difracción, puede conducir a uno de los casos siguientes:

a) Espectro continuo. Los espectros continuos de todas las sustancias (sólidos y líquidos incandescentes preferentemente) son, en general iguales, de modo que de su observación no puede extraerse conclusión alguna sobre la naturaleza de la sustancia que lo ha producido.

b) Espectro de líneas. Observados espectroscópicamente, en emisión (ya sea directamente o con interposición de un vidrio despulido), constan de rayas brillantes*. Su estructura depende de la sustancia emisora o absorbente y en mucho menor grado de las condiciones de excitación. Recíprocamente, el análisis de su estructura puede arrojar información sobre el modo de excitación utilizado. El examen de estos espectros ópticos discontinuos lineales revela que su estructura puede variar considerablemente de una sustancia a otra, manifestándose en algunos casos sumamente simples y en otros extraordinariamente complejos. El análisis de los primeros permite revelar de inmediato la presencia de ciertas "regularidades" que no son tan fácilmente detectables en los segundos. En general, tanto en los espectros simples como en los complejos es posible clasificar las líneas en grupos y estos en series: la complejidad de un espectro guarda relación directa con el número de series de líneas que exhiba.

* En absorción se tendrán líneas oscuras sobre un fondo brillante.

c) Espectros de bandas.— Se presentan por observación directa, en emisión, como un conjunto de regiones brillantes (bandas) más o menos anchas separadas por regiones oscuras. Esos espectros ópticos discontinuos de bandas, cuando han sido producidos por gases y vapores moleculares en emisión, están frecuentemente acompañados de líneas. Sin embargo, por absorción a través de gases moleculares se obtienen exclusivamente espectros de bandas.

La utilización de espectrógrafos de gran poder separador revela que las bandas en la mayoría de los casos, están constituidas por un gran número de líneas individuales distribuidas conforme a una regularidad bien marcada cuya interpretación teórica permite utilizando los datos de observación, obtener información sobre constantes moleculares de interés para el físico y el químico.

Los caracteres de conjunto en los espectros de bandas son esencialmente distintos de los espectros atómicos de líneas. Esta diferencia, consistente principalmente en el hecho de que las bandas se distribuyen en un espectro con arreglo a una regularidad de tipo muy diferente a la que exhiben las líneas en un espectro atómico, condujo desde un principio a la suposición de que los espectros de líneas tenían su origen en los átomos mientras los espectros de bandas en las moléculas (de más de un átomo). La mejor justificación a esta suposición se encuentra en el hecho de que ha sido posible apoyándose en ella obtener una explicación satisfactoria de las particularidades de estructura de los espectros en sus más finos detalles. Veremos más adelante como la investigación de los espectros moleculares ha pasado a constituir uno de los medios más importantes permitiendo obtener información precisa sobre estructura molecular.

2.- Mecanismo de excitación de emisión luminosa por átomos y moléculas.

Existen diversos procedimientos para excitar la emisión de luz por átomos o moléculas. Por un lado tenemos la radiación térmica emitida por un cuerpo cuando es sometido, en general, a una elevada temperatura. La energía de la radiación proviene de la energía cinética calorífica de las partículas (átomos o moléculas); la emisión luminosa se produce por el choque de unas con otras. Tal emisión ocurre por ejemplo, en las

llamas superponiéndose en este caso un fenómeno de emisión por quimiluminiscencia. Los fenómenos de termoluminiscencia son, en general, extremadamente débiles requiriéndose dispositivos experimentales sumamente complicados para obtener efectos intensos observables. Es reducido, además, el número de compuestos orgánicos que exhiben esta propiedad; la mayoría de ellos se descomponen durante la excitación modificándose la naturaleza de la muestra en estudio.

Por otro lado tenemos las diversas formas de emisión luminosa en las que la energía cinética calorífica no es esencial en el mecanismo de la excitación. Constituyen ejemplos de luminiscencias de este tipo: a) la electro luminiscencia: incluye la emisión de radiación media. los diferentes tipos de descarga eléctrica (arco, chispa, o tubos de Geissler de diferentes tipos operando con corriente continua, o alterna de bajo o alta frecuencia). En estos casos, la emisión de radiación es excitada por los choques de electrones o iones contra los átomos o moléculas del gas, es decir, la transición de la molécula de un estado energético a otro se realiza a expensas de la energía cinética de los electrones o iones acelerados en el campo eléctrico. b) Quimiluminiscencia la emisión es excitada por una reacción química (transformación de energía química en energía luminosa). c) la incidencia de los rayos catódicos sobre un cuerpo sólido (anticátodo) origina emisión de radiación (rayos Roentgen). En todos estos casos la luz emitida es, en general, característica de los átomos o moléculas radiadores y se alude a ella como radiación "primaria". Pero es también posible inducir la emisión de radiación por átomos o moléculas iluminándolas fuertemente. Así, la difusión de luz provocada por las superficies despulidas puede ser citada como un ejemplo de radiación "secundaria" aún cuando tal denominación, en este caso no sea muy exacta ya que el efecto en cuestión se origina en las superficies límites de separación de dos medios de diferente índice de refracción no constituyendo por tanto un verdadero efecto de volumen en cuya producción participan todos los átomos y moléculas de la sustancia (1). El primer caso descubierto de radiación secundaria que realmente mereciera tal nombre fué el fenómeno de fluorescencia, una de las propiedades ópticas de la materia primera-

nante conocidas. Fueron las investigaciones de Brewster las que permitieron caracterizar la fluorescencia como un fenómeno de "dispersión interna" como el la llamara. Pero quien ha precisado las principales propiedades del fenómeno es G.G.Stokes. Nos interesa recordar aquí, para nuestro objeto, que una de las propiedades más características del espectro de fluorescencia, enunciada por Stokes, consiste en que la luz de fluorescencia tiene una longitud de onda mayor que la de la radiación excitadora, (Ley de Stokes). Solo las sustancias dotadas de absorción selectiva pueden ser fluorescentes y las radiaciones aptas para excitar la fluorescencia son las contenidas en el interior de un dominio espectral coincidente con el de absorción. Respecto del estado de polarización de la luz emitida por sustancias fluorescentes debemos recordar que durante mucho tiempo se admitió que la radiación secundaria emitida por los líquidos fluorescentes era totalmente no polarizada, exhibiendo en cambio polarización ciertos gases fluorescentes (iodo), vapores metálicos (Hg, Na). Sin embargo, estudios relativamente recientes (3) han mostrado que la luz emitida por una solución fluorescente está, en general parcialmente polarizada. Esta polarización, muy pequeña para las soluciones acuosas, adquiere importancia cuando los disolventes son viscosos (4). En las fluorescencias intensas obtenidas por disolución de un colorante en un disolvente poco viscoso (fluoresceína - agua) la polarización es extremadamente débil. En cambio, para las fluorescencias débiles o soluciones viscosas fluorescentes (glicerina-colorante) la polarización alcanza valores notables. El grado de polarización es el mismo para todas las longitudes de onda de una banda de fluorescencia y es independiente, en general, de la radiación excitadora. Veremos más adelante la importancia considerable que tuvieron las medidas de polarización en las investigaciones preliminares de Raman y colaboradores sobre la difusión molecular de la luz.

§3.- La difusión de la luz.- La luz difundida por átomos y moléculas constituye otro tipo de radiación secundaria intimamente relacionada con el conjunto de fenómenos que se originan cuando una onda electro-magnética atraviesa un medio material (dispersión, absorción, refracción, etc). El origen de las investigaciones relativas al fenómeno

de la difusión molecular de la luz está estrictamente vinculado a la necesidad de responder satisfactoriamente a las dos preguntas siguientes : ¿ De donde procede la luz azul del cielo diurno ? y ¿ porqué es de color azul ? . Recien al promediar la última mitad del siglo pasado puede decirse que se inician investigaciones experimentales y teóricas que han permitido no solo responder a las preguntas antes planteadas sino también penetrar en el conocimiento de las leyes que rigen la difusión de la luz en líquidos y sólidos (cristalinos y amorfos).

La idea de suponer el azul del cielo originandose en la presencia de un gas azul en la atmosfera (ozono, por ej.) actuando a la manera de un filtro azul, no podía explicar que el sol y la luna aparezcan tanto más rojos cuanto más próximos están al horizonte. Se consideró por lo tanto que tal gas, si existia, debía desempeñar un rol secundario. La teoría ondulatoria sugirió una explicación mucho más satisfactoria para responder a la primera pregunta: la luz del sol debe ser difundida por partículas materiales presentes normalmente en la atmosfera (polvo, agua principalmente). El hecho de que todas las radiaciones que faltan en el espectro solar estén ausentes también en el espectro de la luz del cielo indicó desde un primer momento que se trata de una difusión propiamente dicha y no de una luminiscencia y el hecho de que el cielo oscurezca cuando la atmosfera penetra en el cono de sombra de la tierra conduía a admitir que el difusor están en la atmosfera (5). Quedaba por explicar porqué la luz recibida del cielo diurno es azul no obstante ser blanca la luz emitida por el sol, es decir, porque las partículas atmosfericas transmiten tanto menos (y por tanto difunden tanto más) cuanto más desplazada esté hacia las regiones de menor longitud de onda la propagación luminosa incidente. Las célebres experiencias de Tyndall (1869) sobre iluminación de medios turbios* producidos artificialmente dieron cuenta del color azul y del caracter polarizado de la luz difundida y del color amarillo rojizo de la luz transmitida y permitieron

*Se define como "medio turbio" un sistema en el que las partículas en suspensión en un medio homogéneo y extremadamente numerosas, son demasiado pequeñas para ser percibidas individualmente aun con las iluminaciones más intensas.

establecer que "es suficiente suponer las partículas atmosféricas muy pequeñas, independientemente de su naturaleza para explicar por lo menos en primera aproximación el color y la polarización de la luz del cielo" (6). Dos años más tarde (1871) Lord Rayleigh desarrolló una teoría matemática sobre la difusión producida por los medios turbios (efecto Tyndall propiamente dicho) precisando las leyes generales del fenómeno sobre la base de que, si sobre una partícula (muy pequeña respecto de la longitud de onda) esférica e isotropa incide una onda electromagnética monocromática de periodo T, aquella se transforma en el centro de un fenómeno vibratorio del mismo periodo emitiendo luz en todas direcciones. La intensidad I de la luz difundida a una distancia x de la partícula difusora según una dirección formando un ángulo θ con la dirección de propagación está dada por (7):

$$I = \frac{g N \gamma r^6 A^2}{x^2 \lambda^4} \left[\frac{n^2 - n^2}{n^2 + 2n^2} \right]^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

donde A es la amplitud de la onda incidente, r el radio de la partícula, γ el número de partículas por unidad de volumen, y n el índice de refracción del medio. La dependencia entre I y λ^{-4} expresa la importancia creciente que adquiere la difusión al aumentar la frecuencia y el hecho de que el radio de la partícula aparezca elevado a la sexta potencia destaca la gran sensibilidad de la intensidad para variaciones de tamaño de partícula. El factor $(1 + \cos^2 \theta)$ da cuenta de la distribución de la luz difundida y de su estado de polarización. Se vé que para $\theta = 90^\circ$, la intensidad de uno de los componentes de la luz polarizada es nula (la componente vibrando según una dirección perpendicular a la vibración normal al plano formado por la dirección de propagación y la dirección de observación y por tanto, en esa dirección la luz difundida está totalmente polarizada (teóricamente).

Ahora bien, desde el punto de vista de la teoría cinética de la materia, no hay razón para que un gas, líquido o sólido puro y privado absolutamente de partículas en suspensión no dé lugar también al fenómeno de difusión por un mecanismo similar al que le hace una solución coloidal: en este caso las moléculas diseminadas en el vacío darían un "medio turbio" en forma análoga a una partícula coloidal diseminada en una fase dis-

persiva homogénea. En este sentido, la difusión molecular de la luz aparecería como una consecuencia necesaria de cualquier hipótesis molecular de la materia (8). La circunstancia de que el aire se pareciera tanto más azul cuanto más puro es abonaba la idea de una difusión molecular y el mismo Lord Rayleigh en 1899 demostró que su teoría podía explicar las propiedades de la luz del cielo diurno suponiendo el aire libre de partículas de polvo. Las partículas difusoras debían ser las moléculas mismas (O_2, H_2, Ar). Esta idea estaba reñida con la posición de Tyndall para quien un fluido completamente privado de materia extraña en suspensión era "ópticamente vacío", es decir, "la porción del espacio ocupado por un haz de luz atravesando el cuerpo, no podía ser distinguido del espacio adyacente". Las primeras experiencias de laboratorio que tuvieron por fin demostrar experimentalmente la existencia de una difusión molecular de la luz datan de 1913 y fueron emprendidas por J. Cabannes (9), (muy poco antes, H. Martin trabajaba en la remoción de polvo en líquidos llegó a la conclusión de que la luz difundida observada en los líquidos privados de polvo era una propiedad de los líquidos mismos (6)). Cabannes demostró experimentalmente que "si se dirige un rayo de sol (o de luz procedente de un arco de carbono o de una lámpara de cuarzo a vapor de mercurio) a través de un recipiente lleno de un gas cualquiera, las moléculas iluminadas emiten una de luz azul que se puede observar visualmente, fotografiar y analizar a través de un prisma birrefringente. Poco después, los resultados de Cabannes fueron confirmados por Smoluchowski (1916) y R.J. Strutt (1918) (hijo de Lord Rayleigh).

Los trabajos posteriores revelaron que el fenómeno de la difusión molecular de la luz es completamente general manifestándose no solo en gases y vapores sino en líquidos y sólidos. Una buena parte de los resultados obtenidos se deben a Raman y sus colaboradores quienes, en Calcuta y entre los años 1922-1927 abordaron el estudio general de la difusión molecular de la luz por los fluidos guiados por el pensamiento de que la difusión molecular es una propiedad general de la materia y que "su estudio podía con-

ducir a los problemas más hondos de la física y la química" (9)*. Este periodo de intensa investigación experimental y teórica fué preparando las condiciones para el descubrimiento del llamado "efecto Raman" observado por vez primera el 28 de febrero de 1928 y respecto de cuyos alcances dijo Raman en su comunicación inaugural en la South Indian Association: "Estamos evidentemente en la entrada de una nueva y fascinante región de la investigación experimental que promete arrojar luz sobre diversos problemas relacionados con la radiación y teoría ondulatoria, óptica de los rayos X, espectros atómicos y moleculares, fluorescencia y difusión, termodinámica y química". (1)

§ 4.- Mecanismo e interpretación de la difusión molecular de la luz desde el punto de vista de la teoría electromagnética.-

Cuando una onda electromagnética progresiva (onda luminosa, en particular) se propaga en un medio material transparente (dielectrico en nuestro caso) la perturbación producida por las partículas materiales sobre dicha propagación conduce a un doble efecto: por una parte, la onda electromagnética sinusoidal modifica la velocidad de propagación en función de la frecuencia originándose una dispersión de las ondas si la radiación incidente no es monocromática. Por otra parte, la incidencia de la radiación sobre las moléculas del medio induce en estas la propiedad de actuar a su vez como radiadoras de ondas electromagnéticas, que se manifiestan como ondas secundarias a las que se debe el fenómeno de la difusión de la luz por la materia, intimamente vinculado a l de la refracción y dispersión.

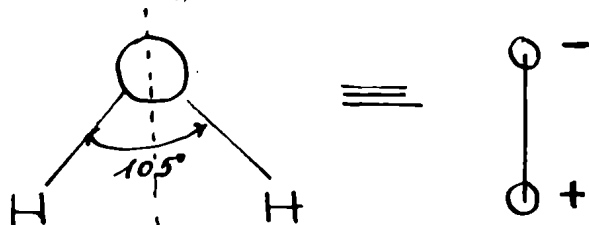
En esta interacción entre materia y radiación, sus efectos están determinados por los valores correspondientes a ciertos parametros que definen a una y otra entidad. La molecula, o más correctamente, el modelo molecular elegido para explicar estos fenó-

* Una exposición minuciosa y muy ilustrativa de las circunstancias que condujeron a Raman a profundizar el estudio de la difusión que culminó en su célebre descubrimiento aparece en su Conferencia pronunciada en Estocolmo en 1930 al conferirsele el premio Nobel de Física "por sus investigaciones sobre la difusión molecular de la luz y el descubrimiento del efecto que lleva su nombre.

menos mediante los parámetros que dependan de dicho modelo, "aparece así como un elemento de coordinación permitiendo el establecimiento de relaciones numéricas entre fenómenos aparentemente diferentes". Consideradas las propiedades ópticas de la materia en conjunto, ni el modelo molecular estático (los electrones en equilibrio estático con los núcleos) ni el modelo dinámico (los electrones ejecutan movimientos periódicos alrededor de los núcleos en diversas órbitas) dan completa cuenta separadamente y en forma satisfactoria de dichas propiedades. En lo que concierne a las propiedades vinculadas a la emisión de luz, como a su opuesta la absorción selectiva, es indispensable para la explicación de sus leyes la adopción del modelo dinámico y la hipótesis de intercambios de energía por "cuantas". En cambio, las propiedades que dependen de la acción de las moléculas sobre la propagación luminosa (dispersión, refracción, difusión, birrefringencia, etc.) se pueden explicar satisfactoriamente sin necesidad de los conceptos cuánticos y asimilando la molécula a un resonador puesto en vibración por la onda incidente.

Considerada la molécula en este último sentido, se debe imaginar los electrones periféricos y los núcleos vinculados más o menos rigidamente a posiciones de equilibrio fijas. En los dieléctricos, los electrones están firmemente unidos a los átomos de los que forman parte y la presencia de los campos eléctricos ordinarios no pueden por la acción de las fuerzas eléctricas que originan destruir esta unión. Si un dieléctrico descargado se encuentra en una región del espacio en la que el campo eléctrico es nulo, las cargas positivas y negativas de cualquier elemento de volumen no producen potencial o campo eléctrico: se dice entonces que el centro de "gravitación" de las cargas positivas coincide con el de las cargas negativas. En el modelo molecular considerado habrá también un centro de las cargas positivas y un centro de las cargas negativas. Si ambos centros coinciden se trata precisamente de una molécula homopolar (o no polar); si no coinciden se trata de una molécula heteropolar (polar). En este último caso la molécula posee un momento eléctrico permanente. Tal sería el caso, por ejemplo, de la molécula de agua cuyos átomos están dispuestos en los vértices de un triángulo simétrico siendo

de 105° aproximadamente el ángulo determinado



por los dos enlaces O-H. En esta molécula, el núcleo del oxígeno con 8 cargas elementales positivas atrae no solo a sus propios electrones sino también a los electrones periféricos de los átomos de H constituyéndose así el núcleo del oxígeno en el centro de una región negativamente cargada; los dos átomos de H exhiben una carga residual positiva cuyo centro yace sobre una línea a la mitad de distancia de los protones: la molécula en conjunto se comporta como un dipolo *.

Ahora bien, se sabe que la producción de un campo eléctrico en un medio dieléctrico (llenando el espacio entre las armaduras de un condensador por ej.) determina una polarización de sus moléculas, las cuales al orientarse en el campo da lugar a la aparición de un momento eléctrico por unidad de volumen, siendo el campo así originado el que, al superponerse al campo externo aplica o reduce la intensidad del campo (que se hubiera originado en el vacío) y por tanto el gradiente de potencial en la dirección del campo aumentando la capacidad de un condensador entre cuyas armaduras se encuentre el dieléctrico. Las moléculas heteropolares actúan como dipolos por la aplicación de un campo electrostático debido a los desplazamientos electrónicos y nucleares producidos por la fuerza eléctrica aplicada; en realidad, el desplazamiento del centro de las cargas positivas se puede considerar despreciable debido a la masa relativamente grande de los núcleos revelando un cálculo aproximado que la relación entre los desplazamientos nuclear y electrónico es del orden de $1/4000$ para el caso en que la frecuencia de

* Un examen sucinto de las fuerzas interatómicas e intermoleculares que se originan de acuerdo con los diferentes tipos de moléculas (no polares, polares, iónicas) se encuentra en el artículo de J. Langmuir "The effects of Molecular dissymmetry on properties of matter" en Alexander's Theoretical and applied colloid chemistry.

una onda electromagnética propagá dose por el dielectrico sea aproximadamente tres veces menor que la frecuencia natural del electrón. En este caso, el momento dipolar inducido por unidad de volumen es simplemente la suma de los momentos inducidos sobre cada molécula individual. Y si P es el momento dipolar inducido sobre una molécula por un campo E , se tiene:

$$P = \alpha E \quad (1)$$

donde el coeficiente de proporcionalidad α llamado polarizabilidad es función entre otros factores de la facilidad con que los electrones de la molécula se desplazan por la acción de la fuerza eléctrica aplicada. Es inmediato la estrecha relación que existirá entre la polarizabilidad molecular α (momento dipolar inducido sobre la molécula por unidad de campo) y la constante dieléctrica ϵ . La ecuación de Mosotti (1850) y Clausius (1879):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha \quad (2)$$

da cuenta de dicha relación (M : peso molecular de la sustancia constituyendo el medio, d : su densidad, N : número de Avogadro). El factor constante $4\pi N/3$ por la polarizabilidad es conocido como la polarización molecular debida a la distorsión (momento inducido). Como $4\pi N/3 = 2,54 \times 10^{24}$ ($N = 6,06 \times 10^{23}$) resulta: $P_p = 2,54 \times 10^{24} \alpha$ y la (2) permite calcular la polarización molecular mediante medidas de constante dieléctrica y por tanto la polarizabilidad. Teniendo en cuenta la expresión deducida por Maxwell:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}} \quad (3)$$

que da la velocidad de propagación de una onda electromagnética en un medio de permeabilidad = 1 (c = velocidad en el vacío), resulta:

$$\frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon} \quad ; \quad n^2 = \epsilon \quad (3')$$

donde n es el índice de refracción del medio. Reemplazando en (2) resulta:

$$P_p = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d} \quad (2')$$

En rigor, n debe calcularse para longitudes de onda infinitamente grandes si se ha determinado mediante la aplicación de un campo electrostático (frecuencia nula).

En el caso de un dieléctrico cuyas moléculas sean polares, los dipolos están distribuidos al azar en ausencia de un campo externo y el momento eléctrico neto por unidad de volumen es cero. La aparición de un campo electrostático $\vec{E}$ determina la orientación de los dipolos permanentes disponiéndose el vector momento paralelamente a la dirección del campo: el resultado es la aparición de un momento por unidad de volumen. Cuanto mayor sea E tanto mayor será el momento inducido, oponiéndose en este caso el campo a la acción de la agitación térmica que tiende a restablecer la distribución desordenada de los dipolos permanentes. El resultado neto es similar al que exhiben las moléculas no polares con la diferencia de que para estas últimas el momento inducido es prácticamente independiente de la temperatura en tanto que para las moléculas polares hay una fuerte dependencia del efecto con la temperatura. Naturalmente que, en el caso de las moléculas con dipolo permanente, al efecto de orientación debe agregarse el efecto de distorsión (desplazamiento electrónico); para el primero, Debye ha encontrado para los gases (donde las moléculas no son afectadas por la presencia de las demás) que el momento medio para una molécula, en la dirección del campo E es:

$$\bar{P}_0 = \frac{\mu^2 E}{3kT}$$

donde μ : momento dipolar permanente, k : constante de Boltzmann y T : temperatura absoluta. El momento medio total es:

$$\bar{P} = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \cdot E \quad (4)$$

La molécula exhibe pues, una polarizabilidad molecular media :

$$\bar{\alpha} = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}$$

que reemplazada en (2) da:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (5)$$

La (5) es una generalización de la (2) para gases polares formulada por Debye que se reduce a la ecuación de Clausius y Mosotti cuando $\mu = 0$. Ahora bien, tanto para las moléculas de los dieléctricos de una como de otra clase, siendo constante la fuerza que actúa sobre un electrón (campo electrostático) o sobre un núcleo, este o aquel alcanzarán una posición de equilibrio cuando la fuerza elástica que se origina por el desplazamiento alcance un valor (absoluto) igual a la fuerza aplicada. Si el desplazamiento es producido por una fuerza que es inmediatamente suprimida el electrón vibrará cumpliendo un movimiento vibratorio armónico si se supone, como se hace, que la fuerza que en cada instante tiende a llevar al electrón hacia su posición de equilibrio ($x = 0$) es proporcional al desplazamiento x . Si k es la relación constante entre la fuerza y el desplazamiento y m la masa del electrón, la frecuencia del movimiento está dada por:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6)$$

La frecuencia del movimiento armónico ejecutado por el electrón cuando es así desplazado y abandonado a sí mismo constituye una frecuencia natural de vibración del electrón.

En primera aproximación se puede considerar para cada dielectrico una única frecuencia natural de vibración para sus electrones. Para los dipolos permanentes, las frecuencias naturales de estos dipolos deben considerarse muy pequeñas respecto a la frecuencia de los electrones pues sus masas son extremadamente grandes comparada con la masa del electron. Aquí nos interesa considerar el caso representado por la aplicación de una fuerza variable, y en particular de una fuerza que sea una función sinusoidal del tiempo: se originará, en tal caso, y en cada molecula del dieléctrico un momento dipolar oscilante. Tal condición se realiza siempre que un dielectrico ocupe una región del espacio atravesada por un haz de luz, pues si una onda electromagnetica progresiva de frecuencia ν , polarizada de modo que el vector electrico se mantenga paralelo al eje x y propagándose en la dirección del eje z , incide sobre un electrón situado en el origen del sistema de coordenadas ($z = 0$),

actuará una fuerza eléctrica dada por:

$$F = e.E = eE_0 \sin 2\pi \nu t \quad (7)$$

En el caso de un gas, que es el que se considera, las moléculas están lo suficientemente apartadas a presiones moderadas por lo que no es necesario incluir en los razonamientos las interacciones entre las moléculas; en el caso de líquidos y sólidos la fuerza que actúa sobre un electrón es la resultante de la fuerza eléctrica aplicada más la resultante de todas las fuerzas debidas a los dipolos inducidos próximos; además, dicha proximidad puede influir en la frecuencia natural o periodo propio del electrón que depende de la estructura de la molécula a que pertenece (tales acciones intermoleculares están confirmadas por las variaciones observadas en los espectros de absorción). Finalmente, supuesto calculadas correctamente, la aceleración de cada electrón y el vector eléctrico correspondiente a la onda difundida en un cierto punto, queda por componer todos estos vectores para lo cual es necesario conocer en cada instante la posición y orientación de cada molécula o lo que es lo mismo tratándose de un número extremadamente grande de moléculas, las leyes estadísticas de las fluctuaciones en densidad y orientación. Todo ello hace que para los medios densos el cálculo sea extremadamente complicado. Para el caso de un gas, una radiación incidente cuya longitud de onda sea del orden de los 5000 Å, produce un desplazamiento electrónico por la acción de la fuerza eléctrica, del orden de 10^{-23} cm (9') que resulta sumamente pequeño respecto de las dimensiones de un átomo (10^{-8} cm) y de un electrón o núcleo (10^{-13} cm); ello justifica la hipótesis de que el electrón vibra como un oscilador armónico, vale decir, si el electrón es desplazado una distancia x de su posición normal, actuará sobre él una fuerza $-kx$ que se sumará en cada instante a la fuerza dada por (7). Ello será cierto siempre que el electrón ejecute oscilaciones sinusoidales entretenidas por la onda primaria, lejos del campo de resonancia o lo que es lo mismo, los electrones ejecutarán vibraciones forzadas de la misma frecuencia que la fuerza excitadora si la frecuencia

de la onda primaria difiere considerablemente de la frecuencia propia del electrón (es decir, de la frecuencia de una banda de absorción). Si la frecuencia de la onda incidente es del orden de la frecuencia propia del resonador (electrón en este caso), se produce el fenómeno de resonancia: casi toda la energía de la onda primaria es absorbida por el electrón, alcanzando valores muy grandes la amplitud de la vibración y la velocidad del electrón y por tanto los efectos de "fricción".

Si, por lo tanto, la frecuencia de la onda incidente es la misma del campo de resonancia, la ecuación del movimiento del electrón será:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx + eE_0 \sin 2\pi \nu t \quad (8)$$

(Si se hubiera supuesto el electrón libre estaría ausente el primer término del segundo miembro). La solución de la (8) que da el movimiento estacionario de igual frecuencia que la fuerza externa está dada por:

$$x = \frac{e E_0 \sin 2\pi \nu t}{4\pi^2 m (\nu_0^2 - \nu^2)} \quad (9)$$

siendo ν_0 la frecuencia propia del electrón dada por (6). Por lo tanto, el movimiento dipolar oscilante debido al movimiento forzado del electrón será:

$$p = ex = \frac{e^2 E_0 \sin 2\pi \nu t}{4\pi^2 m (\nu_0^2 - \nu^2)} \quad (10)$$

y el momento dipolar total inducido sobre la molécula se obtendrá sumando todos los términos del tipo (10) correspondientes a los electrones de una molécula:

$$P = \sum ex = \left(\sum \frac{e^2}{4\pi^2 m (\nu_0^2 - \nu^2)} \right) \cdot E$$

Si se considera en primera aproximación, que un único electrón contribuye en su mayor parte al momento inducido, se tiene para la polarizabilidad α :

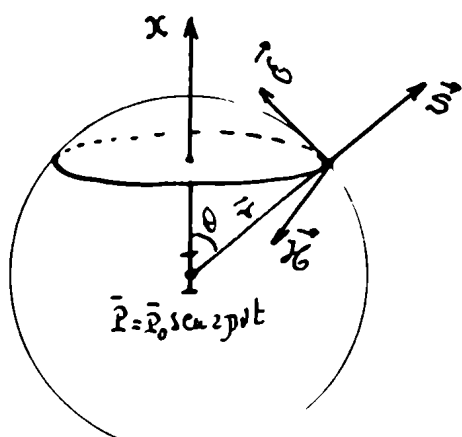
$$\alpha = \frac{P}{E} = \frac{e^2}{4\pi^2 m (\nu_0^2 - \nu^2)}$$

La consideración del momento dipolar inducido sobre una molécula de un gas, cuando incide luz sobre ella, lleva de inmediato al cálculo del índice de refracción en función de la frecuencia incidente, es decir, a una explicación completa de la variación de velocidad de las ondas sinusoidales electromagnéticas en función de la frecuencia en virtud de la conocida relación $n = \frac{c}{v}$.

Por el segundo aspecto a considerar es que, de acuerdo con la teoría de Maxwell-Lorentz, un electrón oscilante emite a su vez ondas electromagnéticas en todas direcciones y de igual periodo que el de sus oscilaciones. Estas ondas secundarias constituyen la luz difundida la cual es emitida por todos los dipolos oscilantes inducidos que tienen asiento en los movimientos oscilatorios harmónicos forzados de los electrones elásticamente vinculados a la molécula. De la (10) que da el momento dipolar oscilante para un tipo de electrón, se obtiene para la amplitud de dicho momento:

$$P_0 = \frac{e^2 E_0}{4\pi^2 m (\nu_0^2 - \nu^2)} \quad (11)$$

Ahora bien, si consideramos al dipolo oscilante emitiendo ondas secundarias en las condiciones que indica la figura (donde $\vec{H}_0$ vector magnético, $\vec{S}$ vector de



Poynting) se obtiene para la energía electromagnética media emitida por segundo por el dipolo, la expresión

$$\left(\frac{dE}{dt} \right) = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} \cdot P_0^2 \quad (12)$$

donde ν es la frecuencia del momento dipolar oscilante ($P = P_0 \text{ sen } 2\pi \nu t$) y c la velocidad de la luz en el vacío. Reemplazando en (12) el valor de P_0 dado por (11) se obtiene la energía media emitida por segundo por el electrón:

$$\frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} \cdot \frac{e^4 E_0^2}{16\pi^4 m^2 (\nu_0^2 - \nu^2)^2} = \frac{e^4 E_0^2}{3m^2 c^3 \left(\frac{\nu_0^2}{\nu^2} - 1 \right)^2} \quad (13)$$

*Se puede encontrar una demostración de la misma en N.H. Franck "Introduction to electrodynamics" 1919.

Como la agitación térmica determina una distribución completa entre desordenada de las moléculas no habrá relaciones fijas entre las fases de las ondas emitidas por las diferentes moléculas, actuando ellas como fuentes incoherentes de luz (excepto para las ondas emitidas en la dirección de la onda incidente). Ello determina que la intensidad de la luz difundida sea la suma de las intensidades aportadas por cada dipolo individual. Finalmente definiendo como medida del poder difusor la relación entre la intensidad de luz difundida por unidad de volumen y la intensidad de la luz incidente cuyo valor medio es: $cE_0^2/8\pi$, se tiene:

$$\text{Poder difusor} = \frac{8\pi n e^4}{3m^2 c^4} \cdot \frac{1}{\left[\frac{\nu_0^2}{\nu^2} - 1\right]^2} \quad (14)$$

donde n es el número de dipolos por unidad de volumen. Si la frecuencia ν_0 yace en el ultravioleta (como ocurre para una molécula normal) y la onda de luz incidente corresponde a la región visible, es: $\nu_0^2/\nu^2 \gg 1$,]

$$\text{Poder difusor} = \frac{8\pi n e^4 \nu^4}{3m^2 c^4 \nu_0^4} = \frac{8\pi n e^4}{3m^2 \nu_0^4 \lambda^4} \quad (15)$$

teniendo en cuenta que $\nu = \frac{c}{\lambda}$. La (15) constituye la fórmula de difusión de Lord Rayleigh que predice que la luz azul será difundida en mucha mayor extensión que la luz roja como lo expresa el hecho de ser el poder difusor inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. Si, en cambio, la frecuencia de la onda incidente es muy grande respecto de la frecuencia propia del electrón, será: $\nu^2 \gg \nu_0^2$, y la (14) da:

$$\text{Poder difusor} = \frac{8\pi n e^4}{3m^2 c^4}$$

resultando el poder difusor independiente de la longitud de onda (encuentra importante aplicación en el dominio de los rayos X). Si, finalmente ν es del orden de ν_0 la difusión es muy intensa, la absorción ya no es despreciable y se tiene la difusión de resonancia.

Respecto de la polarización de la luz difundida, como los dipolos vibran en la dirección del vector eléctrico $\vec{E}$ de la luz incidente, si esta está polarizada, la intensidad de luz difundida será nula en la dirección de $\vec{E}$ y máxima en una dirección formando un ángulo de 90° con la anterior (a las direcciones perpendiculares a la dirección de propagación de la onda incidente). Si la luz no es polarizada, la luz difundida en la dirección normal a la de propagación será linealmente polarizada, contribuyendo a la misma solo los componentes de los vectores eléctricos que son perpendiculares a las dos direcciones anteriores (de observación y de propagación).

§5.- El factor de depolarización y la anisotropía óptica de la molécula.-

Las consideraciones anteriores responden al objeto de destacar los resultados más importantes a que se llega suponiendo la molécula un sistema de cargas positivas y negativas (nucleos y electrones periféricos) susceptibles de ser desplazadas de su posición de equilibrio por una fuerza eléctrica $E = E_0 \sin 2\pi \nu t$.

Estos desplazamientos de masas eléctricas (electronicas casi exclusivamente) polarizan la molécula determinando la aparición de un momento eléctrico, inducido

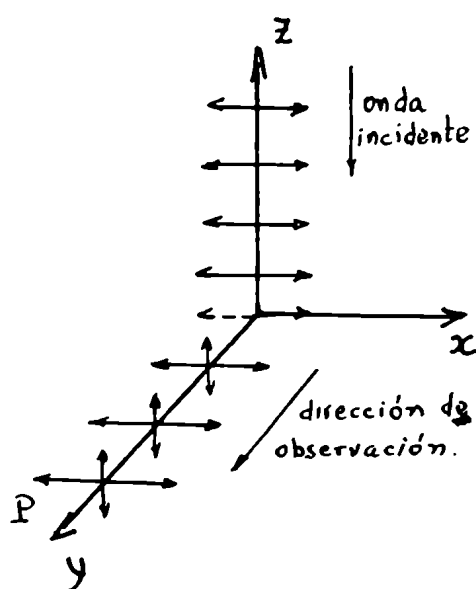
$P = P_0 \sin 2\pi \nu t$, que se ha supuesto paralelo al vector eléctrico. Así mismo se han considerado inexistentes las oscilaciones intramoleculares y los movimientos rotacionales de la molécula, vale decir, se ha supuesto los nucleos inmoviles en su posición de equilibrio estable. Ello equivale a considerar constante la polarizabilidad molecular y por tanto la amplitud del momento inducido, pues:

$$P = \alpha E = (\alpha E_0) \sin 2\pi \nu t = P_0 \sin 2\pi \nu t$$

donde $P_0 = \alpha E_0 = \text{constante}$, si $\alpha = \text{constante}$.

Finalmente, en un gas la molécula no está fija en el espacio (sería el caso de las moléculas en un cristal) sino que están distribuidas y orientadas al azar: una molécula adquiere todas las orientaciones posibles en el intervalo necesario para la impresión de la retina o de la placa fotografica.

Ahora bien, estos factores (rotaciones, vibraciones moleculares, orientación constante o variable de la molécula) al determinar una variación periódica de la polarizabilidad molecular y un cambio constante en la dirección y amplitud del vector $\vec{P}$ son inmediatamente responsables del efecto Raman como del carácter parcial de la polarización de la luz difundida a 90° de la dirección de propagación de la luz incidente. Si, por lo tanto, se analiza en las condiciones de la figura, la luz difundida según O y mediante un Nicol colocado entre O y P cuya sección principal



se hace girar alrededor de O y, se encuentra que la intensidad I de la luz transmitida por el nicol es máxima cuando la sección principal es paralela al eje x y es mínima ($i \neq 0$) cuando el nicol están a 90° de la posición anterior. La relación i/I entre las intensidades relativa a la vibración más débil y la intensidad de la vibración más fuerte es el factor de depolarización de la luz parcialmente polarizada $I + i$:

$$\rho = \frac{i}{I}$$

El factor de depolarización ρ está íntimamente vinculado a la anisotropía óptica de la molécula y por tanto a la polarizabilidad de la molécula. Para comprender dicha dependencia y antes de considerar cómo la polarizabilidad es afectada por los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula, es necesario considerar la polarizabilidad misma más íntimamente.

§ 6.- Polarizabilidad *.- El caso más simple que puede darse cuando el vector eléctrico incide sobre una molécula difusora es que el vector momento $\vec{P}$ resulte paralelo a la vibración $\vec{E}$ y sus módulos proporcionales:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (16)$$

*Los conceptos expuestos están desarrollados en J. Hibben: "The Raman effect and its chemical applications" y en J. Cabannes: "La symétrie des molécules et les spectres de diffusion". Ann. de physique, 1932, 18, 285.

donde K según vimos es la polarizabilidad. Si E_x, E_y, E_z son las proyecciones de $\vec{E}$ sobre una terna de ejes rectangulares vinculados a la molécula, y P_x, P_y, P_z , las componentes del vector $\vec{P}$, la (16) es equivalente a:

$$P_x = \alpha E_x \quad ; \quad P_y = \alpha E_y \quad ; \quad P_z = \alpha E_z \quad (17)$$

En este caso, cuando la fuerza eléctrica está dirigida según uno de los ejes ($E = E_x$ ó $E = E_y$ ó $E = E_z$) el momento inducido es independiente de cual de las tres direcciones sea la de vibración del vector eléctrico, es decir, la molécula es igualmente polarizable en todas las direcciones. En moléculas tales como CH_4 , CCl_4 (tetraédricas) o F_2S (octaédrica) puede considerarse cumpliéndose la (17) (en virtud de representar sistemas altamente simétricos).

En general deberá considerarse que todas las direcciones en la molécula no son equivalentes en cuanto a la magnitud de los desplazamientos electrónicos producidos por una fuerza eléctrica incidente y deberá reconocerse direcciones según las cuales la molécula es polarizable con facilidad variable. Es decir, el momento inducido variará de una dirección a otra y su magnitud dependerá por lo tanto de la orientación de la molécula en el campo. Para una molécula diatómica por ejemplo, no será lo mismo que $\vec{E}$ sea paralelo al eje que pasa por los centros de los núcleos o que sea perpendicular a dicho eje. Además, aunque la dirección de $\vec{P}$ no coincidirá en general con la de $\vec{E}$ (ambos vectores referidos a una terna rectangular cualquiera vinculada a la molécula) se puede afirmar que las componentes de $\vec{P}$ son funciones lineales de las componentes de $\vec{E}$, es decir:

$$\begin{cases} P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{cases} \quad (18)$$

donde E_x, E_y, E_z son las proyecciones de $\vec{E}$ y P_x, P_y, P_z , las proyecciones del vector momento $\vec{P}$, referidas a la terna de ejes considerada. Los coeficientes $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \dots$, son constantes características de la molécula y su conocimiento perm-

tirá pasar del vector $\vec{E}$ al vector $\vec{P}$. Por lo tanto, el conjunto de los 9 coeficientes correspondientes a la matriz cuadrada:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (19)$$

definen la polarizabilidad de la molécula. Vale decir, la polarizabilidad misma, cartesianamente representada, es el operador vectorial que aplicado al vector eléctrico $\vec{E}$ permite pasar al vector momento inducido $\vec{P}$. Como toda operación vectorial α que permite pasar de un vector $\vec{E}$ a otro $\vec{P}$ mediante (18) es una omografía vectorial llamada también tensor, podemos decir que la polarizabilidad es un tensor cuyas componentes son los elementos de (19). Modificando la orientación de la terna de ejes coordenados, cambiarán las proyecciones E_x , E_y , E_z pero se puede demostrar (10) que:

1°. La suma de los coeficientes longitudinales

$$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$$

2°. La suma de los menores de primer orden relativos a los elementos diagonales (coeficientes longitudinales)

$$\begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{xx} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zy} & \alpha_{yy} \end{vmatrix}$$

3°. El determinante de la matriz (19), se constantes, es decir son invariantes. Ahora bien, se puede demostrar que en (18) es $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$, (tensor simétrico), en cuyo caso entre los sistemas de ejes rectangulares vinculados a la molécula existe uno respecto del cual el vector $\vec{P}$ resulta paralelo al vector $\vec{E}$, simplificándose las relaciones (18). Si estas tres direcciones son ξ , η , ζ se tendrá:

$$P_{\xi} = \alpha_{\xi} E_{\xi} \quad ; \quad P_{\eta} = \alpha_{\eta} E_{\eta} \quad ; \quad P_{\zeta} = \alpha_{\zeta} E_{\zeta} \quad (20)$$

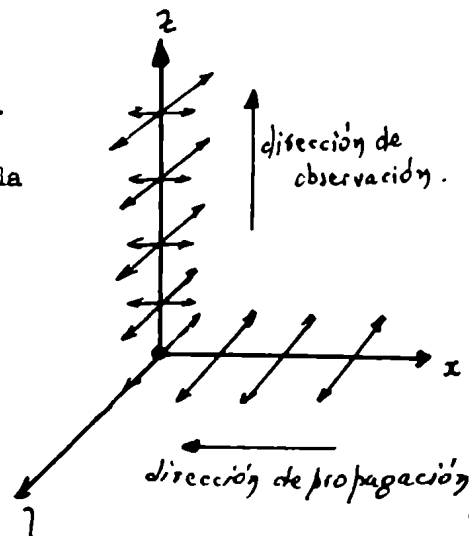
Se dice entonces, que la molécula está referida a sus ejes principales. Si la fuerza eléctrica $\vec{E}$ está dirigida según uno de sus ejes principales, el momento inducido $\vec{P}$ es paralelo a dicho vector e igual a $\alpha_x \vec{E}$ o $\alpha_y \vec{E}$ o $\alpha_z \vec{E}$ según que $\vec{E}$ sea paralelo al eje x, y o z . Es la desigualdad de los coeficientes $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$, lo que caracteriza la anisotropía óptica de la molécula (11). Si $\alpha_x = \alpha_y$ por ejemplo, la molécula posee un eje óptico. El caso $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ corresponde a la isotropía óptica de la molécula.

Ahora bien, si desde un punto cualquiera se trazan vectores que tengan por origen el punto y por dirección y módulo los del momento dipolar inducido cuando vectores eléctricos unidad inciden en todas las direcciones posibles, los extremos de dichos vectores se disponen sobre un elipsoide llamado elipsoide de polarizabilidad. Sus ejes principales tendrán por longitud $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$. La consideración del elipsoide de polarizabilidad (que se lo debe imaginar rigidamente vinculado a la molécula) hace más intuitivo las propiedades de polarización de la molécula que el estudio del tensor a que está asociado. Así, si $\alpha_x = \alpha_y$, el elipsoide es de rotación y todas las direcciones en el plano $(x-y)$ son equivalentes, en el sentido de que la polarizabilidad es la misma que en cualesquiera de estas direcciones. Si $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ el elipsoide es en particular una esfera de polarizabilidad: la molécula es isotropa y tres ejes rectangulares cualesquiera pueden considerarse principales (vale decir se cumple la (20) para cualquier terna).

87. Factor de depolarización. Si la molécula considerada esta inmóvil en el espacio se puede tener información sobre las componentes del tensor (1) del siguiente modo. Sea, una onda, incidiendo sobre la molécula según el eje Ox y polarizada en la dirección Oy ($E = E_y$). En este caso se tendrá para las componentes P_x, P_y, P_z :

$$P_x = \alpha_x E \quad ; \quad P_y = \alpha_y E \quad ; \quad P_z = \alpha_z E$$

La componente α_{xx} del momento inducido es P_x y la oscilación de esta dará lugar a la luz difundida que observada según Oz deberá estar polarizada en la dirección del eje x . Por tanto, se puede tener información respecto de α_{xx} iluminando la molécula con luz propagándose según x cuyo vector eléctrico vibre según Oy y observando la radiación difundida según Oz y polarizada en la dirección Ox . En realidad las moléculas están orientadas al azar y por ello la polarización de la luz difundida se calcula mediante el promedio correspondiente a todas las orientaciones posibles. En el caso de una molécula con polarizabilidad esférica el momento inducido es paralelo al vector eléctrico (independientemente del sistema de ejes rectangulares adoptado) y si se observa la radiación difundida según Oz por una molécula sobre la cual ha incidido una onda polarizada según Oy en la dirección Ox , se tendrá un factor de depolarización nulo ($\rho = 0$: polarización total). En el caso de una molécula cuyos tres ejes de polarizabilidad no sean iguales, el factor de depolarización será diferente de cero (polarización parcial). Si, finalmente, $\rho = 1$, significa que no hay polarización en absoluto.



Ahora bien, si por definición hacemos:

$$\alpha^s = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (21)$$

tendremos que la aplicación del operador α^s (constante) a un vector cualquiera (omotetia) estará representada por la matriz cuadrada:

$$\alpha^s = \begin{pmatrix} \alpha^s & 0 & 0 \\ 0 & \alpha^s & 0 \\ 0 & 0 & \alpha^s \end{pmatrix} \quad (22)$$

Consideremos además, la onografía representada por:

$$\alpha^a = \begin{Bmatrix} \alpha_{xx}^a & \alpha_{xy}^a & \alpha_{xz}^a \\ \alpha_{yx}^a & \alpha_{yy}^a & \alpha_{yz}^a \\ \alpha_{zx}^a & \alpha_{zy}^a & \alpha_{zz}^a \end{Bmatrix} \quad (23)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \alpha_{xx}^a &= \alpha_{xx} - \alpha^s & ; & \quad \alpha_{xy}^a = \alpha_{xy} & ; & \quad \alpha_{xz}^a = \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx}^a &= \alpha_{yx} & ; & \quad \alpha_{yy}^a = \alpha_{yy} - \alpha^s & ; & \quad \alpha_{yz}^a = \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx}^a &= \alpha_{zx} & ; & \quad \alpha_{zy}^a = \alpha_{zy} & ; & \quad \alpha_{zz}^a = \alpha_{zz} - \alpha^s \end{aligned} \quad (24)$$

Si se suma (22) y (23) se vé inmediatamente que:

$$\{\alpha^s + \alpha^a\} = \{\alpha\}$$

Vale decir que la polarizabilidad se puede separar en dos partes:

α^s (= constante) y α^a . Correspondientemente, el momento inducido, se puede obtener mediante la suma de los momentos relativos a cada una de las polarizabilidades. En realidad, si se introduce la condición (21) y se considera el promedio de la intensidad de luz difundida producida por las moléculas orientadas al azar, se tiene que la difusión total se puede considerar proveniente de dos clases de moléculas: una clase de moléculas poseyendo la polarizabilidad (22) y llamada parte esférica de la polarizabilidad, y una segunda clase poseyendo la polarizabilidad (23) y llamada parte anisotrópica de la polarizabilidad.

Introduciendo la siguiente notación:

$$\begin{aligned} |\alpha^a|^2 &= (\alpha_{xx}^a)^2 + (\alpha_{xy}^a)^2 + (\alpha_{xz}^a)^2 + (\alpha_{yx}^a)^2 + (\alpha_{yy}^a)^2 + (\alpha_{yz}^a)^2 + (\alpha_{zx}^a)^2 + (\alpha_{zy}^a)^2 + (\alpha_{zz}^a)^2 \\ |\alpha^s|^2 &= 3(\alpha^s)^2 \end{aligned}$$

se encuentra para el factor ρ de depolarización el valor:

$$\rho = \frac{3 |\alpha^a|^2}{10 |\alpha^s|^2 + 4 |\alpha^a|^2} \quad (25)$$

La (25) muestra que conociendo el factor de depolarización (que se mide) se puede obtener información sobre los valores relativos de las partes esférica y anisotrópica de la polarizabilidad. De (25) se obtiene:

$$\rho = \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{\frac{10|\alpha^s|^2}{4|\alpha^a|^2} + 1}$$

y si $\alpha^s = 0$, solo queda la parte anisotrópica de la polarizabilidad obteniéndose como valor límite para el factor de depolarización $\rho = 3/4$. En el caso de que la luz incidente no está polarizada y la molécula difusora tenga una parte anisotrópica distinta de cero ($\rho \neq 0$) se tiene para ρ :

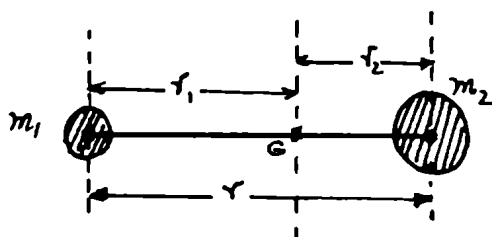
$$\rho = \frac{6|\alpha^a|^2}{20|\alpha^s|^2 + 7|\alpha^a|^2} \quad (25')$$

De (25) surge que el valor máximo posible para el factor de depolarización en este caso es $\rho = 6/7$.

§ 8. Teoría clásica del efecto Raman.— Las breves consideraciones hechas en los párrafos anteriores han permitido apreciar, en líneas generales, como explica la teoría electromagnética el fenómeno de difusión molecular y la necesidad de introducir para explicar la existencia de una depolarización en la luz difundida, el concepto de anisotropía óptica molecular. Dicha anisotropía como se vio, consiste esencialmente en la dependencia entre la polarizabilidad y la dirección considerada en la molécula. Si los núcleos atómicos no permanecen fijos y si hay rotación de la molécula (supuesta esta de polarizabilidad no esférica) la polarizabilidad no será ya constante (el momento inducido dependerá no solo de la fuerza eléctrica sino también de la orientación de la molécula y de su estado vibracional). Es esta variación de la polarizabilidad la que da cuenta, desde el punto de vista clásico, de la radiación difundida Raman, aunque solo en una forma cualitativa.

Para precisar dicha previsión comencemos por considerar que en una molécula diatómica (que es la que consideraremos) deben reconocerse los tipos de movimientos * (aparte de los que caracterizan al átomo) : 1°) Un movimiento de rotación alrededor de un eje que pasa por el centro de gravedad del sistema y perpendicular a la recta que une los núcleos (eje internuclear) y 2°) Un movimiento vibratorio de los átomos. Las formas más simples de movimientos correspondientes a uno y otro tipo son las que asimila la molécula 1°) a un rotador rígido y 2°) a un oscilador armónico.

1°) El rotador rígido.- Constituye el modelo más simple adscribible a una molécula rotante: los dos átomos de la molécula se asimilar a dos masas puntuales



m_1 y m_2 vinculadas rigidamente a los extremos de una varilla sin peso de longitud r (distancia internuclear). La suposición de que las dimensiones del átomo son despreciables respecto de la distancia entre los mismos se justifica por el

hecho de que la masa del átomo está prácticamente concentrada en el núcleo cuyo radio es del orden de 10^{-12} cm. mientras que la distancia r en una molécula es del orden de 10^{-8} cm. En cuanto a la suposición de considerarla como un sistema rígido, los efectos que derivan de una alteración de la distancia entre los átomos por influencia de la rotación son muy pequeños. Para tal sistema libremente suspendido en el espacio el eje de rotación pasará por el centro de gravedad (G). Si I es el momento de inercia del sistema respecto de dicho eje ($I = \sum m_i r_i^2$) y ω su velocidad angular, la mecánica clásica da para su energía de movimiento:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I \omega)^2}{2I} = \frac{Q^2}{2I} \quad (26)$$

* La consideración de dichas formas adicionales de movimiento la impone la diferencia neta que hay entre la "regularidad" de un espectro atómico y la de un espectro molecular : se impone para la interpretación de estos últimos la adopción de nuevos modelos.

donde $Q = I\omega$ es el momento angular (o momento de la cantidad de movimiento = $= \sum m_i r_i^2 \omega = \omega \sum m_i r_i^2 = \omega I$). Además :

$$\omega = 2\pi \nu_{rot}. \quad (26a)$$

donde ν_{rot} es la frecuencia del movimiento rotatorio. Para el modelo considerado es:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

Por otra parte es:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} (r_1+r_2) = \frac{m_2 r}{m_1+m_2} \quad ; \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} (r_1+r_2) = \frac{m_1 r}{m_1+m_2} \quad (26b)$$

donde $r = r_1+r_2$ y r_1, r_2 las distancias de cada una de las masas al centro de gravedad. Se obtiene reemplazando:

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1+m_2} r^2 = \mu r^2 \quad (26c)$$

La (26c) indica que el momento de inercia (del cual depende esencialmente la energía de rotación de la molécula (26)) es igual al de una masa μ girando a la distancia r del eje de rotación. μ es la masa reducida de la molécula. Por lo tanto, en vez de considerar la molécula conforme al esquema de la figura, se la puede considerar como una masa puntual μ que gira a la distancia r del eje de rotación : un tal sistema constituye un rotador rígido simple.

2°) La molécula como un oscilador armónico.- El tipo más simple de vibración que se puede adscribir a una molécula diatómica es el de una vibración armónica. El movimiento armónico de los dos átomos (considerados puntuales) se puede reducir a la vibración armónica de una única masa puntual es decir, al modelo de un oscilador armónico. En efecto, según se sabe la ecuación del movimiento de un oscilador armónico es:

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

donde $f = -kx$ es la fuerza que actúa sobre la masa m cuando dicha masa puntual, se encuentra a una distancia x de su posición de equilibrio ($x = 0$) y k es un coeficiente positivo de proporcionalidad. La solución de la ecuación diferencial anterior es:

$$x = x_0 \operatorname{sen} (2\pi \nu_{\text{osc.}} t + \alpha) \quad (27)$$

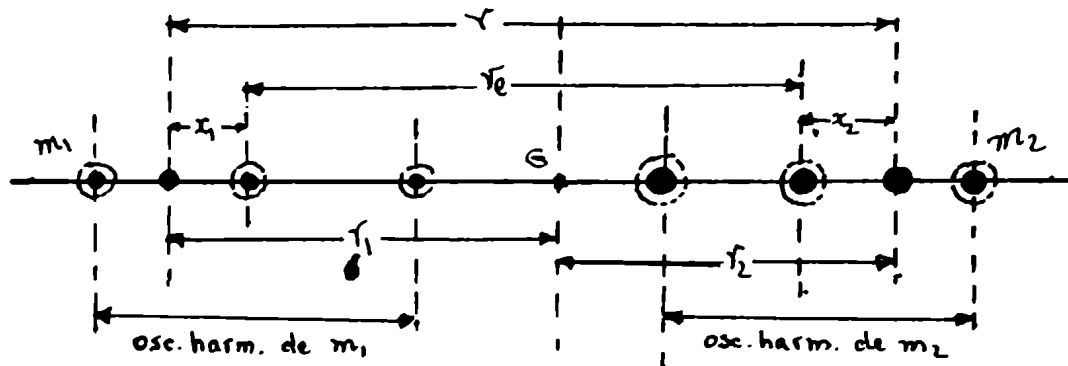
donde:

$$\nu_{\text{osc.}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (27a)$$

x_0 es la amplitud del movimiento y α la constante de fase que depende de las condiciones iniciales. La energía potencial del oscilador para la elongación x es:

$$E_p = \frac{1}{2} k x^2 = 2\pi^2 m \nu_{\text{osc.}}^2 x^2 \quad (27b)$$

La (27b) indica que un oscilador armónico puede definirse como un sistema cuya energía potencial es proporcional al cuadrado de su distancia a la posición de equilibrio, es decir, la curva de la energía potencial es una parábola. Ahora bien, si se supone que la fuerza elástica que actúa sobre el átomo cuando son sacados de su posición de equilibrio, es proporcional al desplazamiento (lo que se puede admitir en primera aproximación), cada átomo ejecutará vibraciones armónicas en la molécula, si por cualquier causa son desplazados de su posición de equilibrio. Las condiciones serían las de la figura.



donde r : distancia entre los núcleos en la posición de equilibrio, r : distancia instantánea entre los núcleos, $r_1 - r_2 = x_1 + x_2 =$ desplazamiento total, G : centro de gravedad del sistema, r_1 y r_2 : las distancias instantáneas de m_1 y m_2 respectivamente.

te al centro de gravedad. Como la fuerza que actúa es proporcional al desplazamiento total, se tiene para los dos movimientos las ecuaciones:

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -k(x_1 + x_2) & m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} &= -k(r - r_e) \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -k(x_1 + x_2) & m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} &= -k(r - r_e) \end{aligned}$$

y como según (26b) es:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad ; \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

por lo cual:

$$\frac{d^2 r_1}{dt^2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} \quad ; \quad \frac{d^2 r_2}{dt^2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{d^2 r}{dt^2}$$

y reemplazando se obtiene para ambos átomos

$$\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_e)$$

es decir ($r_e = \text{constante}$) :

$$\mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (27c)$$

La (27c) es la ecuación diferencial del movimiento de un oscilador armónico cuya masa es μ (masa reducida) y cuyo desplazamiento instantáneo es $(r - r_e)$. Por lo tanto, se puede reducir la vibración de los dos átomos de la molécula a la vibración de una única masa μ cuya elongación es igual a la variación de la distancia entre los núcleos respecto de su distancia en equilibrio (k). A dicho movimiento está asociado por lo tanto, una frecuencia de vibración $\nu_{osc.}$ que es la frecuencia clásica de vibración de la molécula:

$$\nu_{osc.} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (28)$$

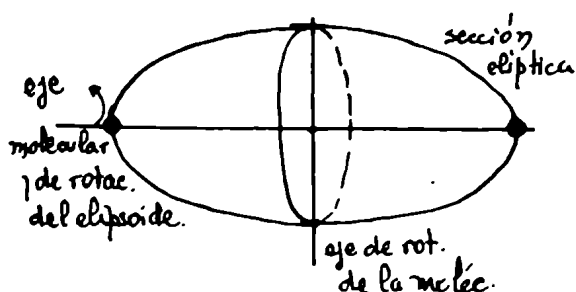
Se ve pues que aún, dentro de los conceptos de la teoría clásica solo una frecuencia vibracional es posible dependiendo su valor de las masas de los átomos y de la cons-

tante de fuerza k . En cambio para un rotador rígido simple, es posible (clásicamente) cualquier frecuencia. Sin embargo, tanto en uno como en otro caso, la energía puede tomar cualquier valor (12).

§9.- El efecto Raman rotacional y vibracional desde el punto de vista clásico.

Para moléculas dadas de movimiento rotatorio y que no exhiban polarizabilidad esférica, el momento inducido $\vec{P}$ que, en general es proporcional al módulo del vector $\vec{E}$ dependerá no solo de la fuerza eléctrica sino también de la orientación de la molécula. Para luz invisible y ultravioleta son esencialmente los electrones los que se desplazarán por la acción del campo eléctrico oscilante (pues los núcleos no podrán seguir las rápidas oscilaciones del campo), pero, la vibración de los núcleos originará una variación periódica de la distancia entre los mismos y por tanto un cambio periódico en la polarizabilidad. Vale decir: a la rotación y vibración de la molécula está asociada una variación en la polarizabilidad (que no debe ser confundida con la polarizabilidad misma que es la que da lugar a la difusión Rayleigh).

Para una molécula diatómica la polarizabilidad estará representada, en general, por un elipsoide de rotación cuyo eje de rotación coincide con el eje de la



molécula (recta que pasa por los centros de los núcleos); el eje de rotación de la molécula es perpendicular al eje de rotación del elipsoide. Después de un giro de la molécula

de 180° alrededor de su eje de rotación, el ej

molecular simultáneamente con el elipsoide de polarizabilidad adquirirán la posición primitiva. Al caso de un periodo de rotación (360°) la polarizabilidad habrá variado con una frecuencia doble a la de rotación de la molécula. Por tanto, y en primera aproximación puede ponerse:

$$\alpha = \alpha_{0,r} + \alpha_{1,r} \cos 2\pi \cdot 2\nu_{rot} t \quad (29)$$

donde $\alpha_{0,r}$ es un valor medio de la polarizabilidad y $\alpha_{1,r}$ es la amplitud de la variación de polarizabilidad, debida a la rotación de la molécula. Para la vibración se puede poner análogamente:

$$\alpha = \alpha_{0,v} + \alpha_{1,v} \text{ sen } 2\pi \nu_{oc} t \quad (30)$$

donde $\alpha_{0,v}$ es la polarizabilidad de la molécula en la posición de equilibrio y $\alpha_{1,v} (\ll \alpha_{0,v})$ es la amplitud de la variación de la polarizabilidad debida a la vibración del oscilador armónico. Si, por lo tanto, el vector eléctrico incidente es $E = E_0 \text{ sen } 2\pi \nu t$, reemplazando en $P = \alpha E$ se tendrá que el momento dipolar inducido sobre la molécula en rotación será:

$$P_r = (\alpha_{0,r} + \alpha_{1,r} \text{ sen } 2\pi \nu_{rot} t) E_0 \text{ sen } 2\pi \nu t; \quad (29')$$

y para la vibración:

$$P_v = (\alpha_{0,v} + \alpha_{1,v} \text{ sen } 2\pi \nu_{oc} t) E_0 \text{ sen } 2\pi \nu t \quad (30')$$

y recordando que el producto de senos se puede expresar como diferencias de cosenos, la (29') y (30') se pueden poner:

$$(29'') \quad P_r = \alpha_{0,r} E_0 \text{ sen } 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \alpha_{1,r} E_0 \cos 2\pi (\nu - \nu_{rot}) t - \frac{1}{2} \alpha_{1,r} E_0 \cos 2\pi (\nu + \nu_{rot}) t$$

$$(30'') \quad P_v = \alpha_{0,v} E_0 \text{ sen } 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \alpha_{1,v} E_0 \cos 2\pi (\nu - \nu_{oc}) t - \frac{1}{2} \alpha_{1,v} E_0 \cos 2\pi (\nu + \nu_{oc}) t$$

La (29'') indica que una molécula respondiendo al modelo del rotador rígido dará lugar a una radiación difundida que no estará compuesta exclusivamente por la frecuencia de la luz incidente sino también por radiaciones de las frecuencias $(\nu - \nu_{rot})$ y $(\nu + \nu_{rot})$. Las frecuencias que aparecen en la luz difundida desplazadas en la frecuencia rotacional o en un múltiplo de la misma respecto de la frecuencia incidente constituyen las líneas Raman rotacionales, de las cuales es responsable la parte anisotrópica de la polarizabilidad. Ahora bien, como ν_{rot} puede exhibir desde el punto de vista clásico cualquier valor debería esperarse que el espectro Raman en cuestión fuera un espectro continuo a uno y otro lado de la línea no desplazada. Para una molécula respondiendo al modelo del oscilador armónico, debería esperarse de acuerdo con (30'') una línea desplazada a uno

y otro lado de la línea correspondiente a la difusión Rayleigh y distantes de esta en valor ν_{mc} . (en una escala de frecuencias); es decir, ambas líneas deberían aparecer simétricamente dispuestas respecto de la frecuencia ν y con frecuencias $(\nu - \nu_{mc})$ y $(\nu + \nu_{mc})$. Estas líneas desplazadas debidas a una variación periódica de la polarizabilidad motivada por la vibración, son las líneas Raman vibracionales. Como aún clásicamente, una sola frecuencia vibracional es posible, el espectro Raman de una molécula diatómica respondiendo al modelo de un oscilador armónico, debería consistir de dos líneas simétricamente desplazadas.

Así mismo, de acuerdo con (29^a) y (30^a) las intensidades de las líneas desplazadas (que son proporcionales al cuadrado de las amplitudes) serán considerablemente menores que la intensidad de la radiación excitadora pues $\alpha_{1,r} \ll \alpha_{0,r}$ y $\alpha_{1,v} \ll \alpha_{0,v}$. Además las intensidades de dos líneas simétricamente desplazadas deberán ser iguales.

En resumen, la teoría clásica prevee para los modelos moleculares considerados la existencia en la luz difundida de líneas desplazadas respecto de la radiación incidente, además de la radiación excitadora debida a la difusión Rayleigh. Cuantitativamente no hay concordancia entre las previsiones de la teoría y las propiedades reales del espectro Raman: para una molécula diatómica no se obtiene un espectro Raman continuo y en general no aparece en el espectro debido al efecto vibracional (desplazamientos grandes) la línea correspondiente a las menores longitudes de onda, la cual debería exhibir por lo dicho más arriba, la misma intensidad que su simétrica. (cuando este presente su intensidad es siempre mucho menor que la homóloga respectiva como veremos más adelante). Las consideraciones anteriores, completamente generales, conducen de inmediato a la necesidad de precisar las diferencias entre efecto Raman por un lado y absorción y fluorescencia por el otro; dicha discusión la haremos más adelante una vez estudiado el efecto Raman en particular. El aspecto más importante que interesa aquí destacar que caracteriza esencialmente al efecto Raman y que es previsto por la teoría clásica es: la existencia de líneas desplazadas en

el espectro de la luz difundida, que exhiben una diferencia de longitud de onda o frecuencia respecto de la línea excitadora incidente; estas diferencias, expresadas o en términos de frecuencia* (más bien que en longitudes de onda) pueden corresponder con las frecuencias de vibración y rotación de los átomos que componen la molécula. El hecho de que estas diferencias de frecuencia representen longitudes de onda de la porción infraroja del espectro siendo en ocasiones idénticas a bandas conocidas de absorción en el infrarojo, indica la estrecha relación que hay entre dichas diferencias y las frecuencias de oscilación de los átomos determinados a partir de los datos proporcionados por los espectros infrarojos vibracionales y las bandas vibracionales de los espectros electrónicos.

Expondremos, pues, en el capítulo que sigue y antes de abordar el estudio del efecto Raman en sí, algunas consideraciones vinculadas a la teoría moderna de los espectros moleculares; en particular, en lo que atañe a la obtención de datos relacionados con arquitectura molecular mediante la interpretación de las propiedades reveladas por el análisis de dichos espectros. Esta breve exposición cuyo objeto es destacar cómo el espectro Raman "es un parametro más por medio del cual se puede conocer el comportamiento de los átomos en el interior de la molécula", se limitará al caso de moléculas diatómicas.

* $\lambda c = \nu$.

ESPECTROS MOLECULARES

§ 1.- Tipos de espectros moleculares.- Dijimos en el principio del capítulo anterior que los espectros de los diversos tipos de descargas eléctricas, llamas, etc., exhiben además de líneas espectrales características, un espectro de bandas, particularmente cuando se utiliza un gas molecular. En emisión las bandas y líneas aparecen frecuentemente mezclados; pero en absorción un gas molecular da lugar a un espectro constituido por bandas exclusivamente. Estos espectros se los encuentra en general en las regiones ultravioleta y visible pero también en la región infrarroja cercana que en los últimos años se ha hecho fotográficamente accesible hasta los 13.000 Å más o menos; más allá de esta región espectral es imposible la investigación fotográfica, debiendo utilizarse bolómetros, radiomiorómetros o radiómetros. Más allá de la región correspondiente a los 20 μ se encuentran ya los espectros en el infrarrojo lejano.

En correspondencia con la posición que estos espectros a bandas ocupan en la escala de longitudes de onda se puede distinguir los siguientes tipos de espectros moleculares: 1) Espectros a bandas, electrónicos; 2) espectros a bandas de vibración-rotación y 3) Espectros a bandas rotacionales. Los espectros electrónicos se observan como bandas de absorción en las regiones ultravioleta y visible y también como bandas de emisión excitadas mediante una descarga eléctrica adecuada (13). Los segundos se observan como bandas de absorción en la región infrarroja cercana. Tanto para estos espectros como para los primeros, la utilización de espectrografos de alto poder de resolución ha revelado que las bandas tienen una estructura fina constituida por gran número de líneas individuales cuya regularidad es de un tipo completamente diferente a la exhibida por un múltiplete atómico por ejemplo. Finalmente, los espectros a bandas rotacionales se observan como bandas en el infrarrojo lejano.

El nombre de Deslandres está asociado al estudio de la estructura de los espectros de bandas en una forma similar a la que el nombre de Balmer a las series de líneas del hidrógeno. Las investigaciones de Deslandres (1875) constituyen la base de los trabajos posteriores sobre espectros moleculares *. La teoría actual de los espectros de bandas está asociada a los nombres de Bjerrum (1912) y Schwarzschild (1916) y posteriormente los de Hemmlinger y Lens (1919) y Kratzer (1920). Este último en una serie de trabajos aparecidos en el Zeitschr.f. Phys (1920-1921,1924) desarrolla una teoría sobre los espectros de bandas infrarojas asimilando una molécula diatómica a un oscilador armónico y sobre la base de que la rotación y vibración no se influyen reciprocamente. Así mismo, Kratzer aborda el problema del oscilador rotante anarmónico y de los efectos que derivan de una influencia mutua en la rotación y la oscilación.

En lo que sigue expondremos brevemente las ideas generales que presiden la teoría de los espectros de bandas a los efectos de destacar el significativo hecho de constituir el estudio de los espectros moleculares uno de los medios más importantes en la investigación de la estructura molecular. Ello nos permitira comprender mejor la relación entre el espectro Raman y los espectros moleculares.

2.- Quantización de la energía de una molécula : Niveles y subniveles energéticos.-

1.- Niveles electrónicos. La idea sugerida en primer término por Bohr de que un átomo no puede existir exhibiendo entre ciertos límites, valores cualesquiera de su energía, sino que solo puede poseer ciertos valores discretos característicos

*Sobre los espectros moleculares observados y su representación por formulas empíricas así como una amplia bibliografía sobre datos experimentales se puede ver: G. Herzberg : "Molecular spectra and molecular structure " 1939, Baly, "Spectroscopy" T.3 Chmvolson t.XIV.

ciertos estados estacionarios, es también el fundamento de la teoría de los espectros moleculares. Se supone pues que entre ciertos límites los valores de la energía de una molécula no pueden ser todos los comprendidos entre dichos límites sino que la energía de una molécula en un cierto instante es un valor entre un número definido y finito de valores posibles. Bjerrum en 1912 fué el primero en considerar esta cuantización de la energía de una molécula interpretando las bandas infrarojas como correspondiendo a ciertos estados rotacionales de la molécula *. Cada uno de los valores de la energía posibles de ser asumidos por una molécula define un cierto nivel energetico de la misma: una molécula posee por lo tanto un cierto número de niveles energeticos principales. Estos niveles principales se corresponden con diferencias en la configuración electrónica de la molécula y por eso se denominan también niveles electrónicos. Pero, a cada configuración electrónica puede corresponder diferentes estados vibracionales de los átomos: cada estado de vibración supone un valor diferente aunque próximo, para la energía de la molécula. Se supone así mismo que entre todos los estados vibracionales posibles solo un número definido de ellos son reales, lo que equivale a cuantizar la energía de vibración de la molécula. A cada nivel electrónico corresponde por tanto un cierto número de subniveles vibracionales. Si A representa un nivel electrónico, los subniveles energeticos serian : $E_{A,0}$, $E_{A,1}$, $E_{A,2}$, $E_{A,\nu}$ En general, es $(E_{A,\nu+1} - E_{A,\nu})$, del orden del décimo al centésimo de $(E_B - E_A)$ donde E_A y E_B representan dos niveles energeticos principales consecutivos; además $\Delta E_{A,\nu}$ disminuye al crecer ν .

Por último, a cada estado de vibración corresponde una serie de estados rotacionales (subniveles rotacionales); vale decir, para el nivel energético electrónico E_A se tienen los estados posibles:

*Este punto de vista fué desarrollado antes de que Bohr (1913) publicara su teoría.

$$E_{A,0,0}, E_{A,0,1}, \dots, E_{A,0,J}, E_{A,1,0}, E_{A,1,1}, \dots, E_{A,1,J}, \dots, E_{A,v,J}$$

En general es ($E_{A,v,J+1} - E_{A,v,J}$) del orden de 10^{-2} de la diferencia de energía correspondiente a dos subniveles vibracionales sucesivos de un mismo nivel electrónico y contrariamente al caso anterior, ($E_{A,v,J+1} - E_{A,v,J}$) aumenta ligeramente con J.

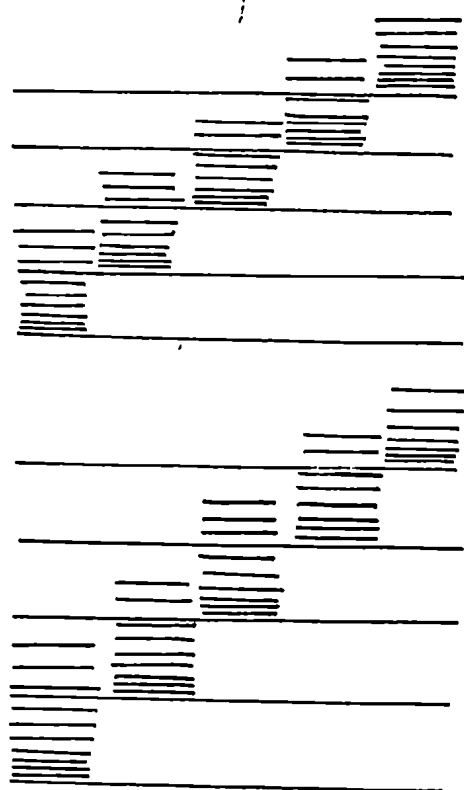
Como se vé, v y J caracterizan los diversos estados cuánticos vibracionales y rotacionales respectivamente para una cierta configuración electrónica y se llaman número cuántico vibracional (v) y número cuántico rotacional (J). En la figura se tiene esquemáticamente ilustrado los estados vibracionales y rotacionales de una molécula para dos estados electrónicos A y B (14). Para $v=0$ y $J=0$ en el estado electrónico A, se tiene el estado normal de la molécula y cualquier otro estado es de excitación o activación.

De acuerdo con lo dicho, para cada configuración electrónica estable de la molécula esta ejecuta vibraciones alrededor de su posición de equilibrio a la cual está asociada una cierta energía vibracional E_v que depende de la amplitud de la vibración y cumple un movimiento de rotación al que está asociado la energía rotacional E_r . Por lo tanto, la energía total E de la molécula es la suma de 3 términos:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

donde E_e es la energía que depende de la posición de las órbitas y las velocidades de los electrones.

Ahora bien, de acuerdo con la teoría cuántica de los espectros de Bohr se origina emisión o absorción de radiación cuando la molécula pasa de un nivel energético superior E' (o inferior) a otro nivel energético inferior E'' (o superior):



La energía liberada $E' - E''$ es emitida en forma de un cuanto de luz o fotón cuya frecuencia es proporcional a la variación de energía (ν' : frecuencia, ν : número de ondas *) :

$$\nu' = \frac{1}{h} (E' - E'') \quad \text{o} \quad \nu = \frac{E' - E''}{hc} \quad (2)$$

donde h es el cuanto de acción de Planck : $6,626 \times 10^{-27}$ erg.seg.

La condición de frecuencia de Bohr: $E' - E'' = h\nu'$, expresa, en esencia, que si E' y E'' son dos valores posibles de la energía de la molécula, un cuanto de luz incidiendo sobre ella será absorbido solamente si su energía $h\nu'$ es justamente igual a la necesaria para que la molécula pase de E'' a E' . Por lo tanto toda vez que la molécula pase de uno cualquiera de los estados energéticos del nivel electrónico A a otro del B, será absorbida una línea y solo una. Durante la transición electrónica puede o no haber modificación en los estados vibracionales y rotacionales de la molécula. Si no lo hubiera, cada línea correspondería a saltos electrónicos diferentes y dichas líneas serían observadas en las regiones visibles y ultravioleta del espectro. En efecto, se sabe que un electrón es acelerado en un campo eléctrico y que si se supone nula la velocidad inicial, la velocidad v que adquirirá luego de haber remontado la diferencia ΔV de potencial es tal que:

$$\begin{aligned} e \Delta V &= \frac{1}{2} m v^2 \\ v &= \sqrt{2(e/m) \Delta V} \text{ c/s.} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} e : \text{u.e.m. (g)} \\ m : \text{gramos} \\ \Delta V : \text{u.e.m. (}\Delta V\text{)} \end{array} \right.$$

y como : $1 \text{ u.e.m. (}\Delta V\text{)} = 10^{-8} \text{ volt.}$ $e/m = 1,769 \cdot 10^7 :$

$$v = 10^4 \sqrt{0.36 \Delta V} \frac{\text{cm}}{\text{s}} = 600 \sqrt{\Delta V} \frac{\text{km}}{\text{s}}.$$

* En los desarrollos teóricos suele expresarse la frecuencia en número de ondas por cm: $\nu = 1/\lambda_{vac.}$ donde $\lambda_{vac.}$ es la longitud de onda medida en el vacío o corregida al vacío. Está relacionada con la frecuencia (en vibraciones por segundo) mediante:

$$\nu' = c/\lambda = c\nu.$$

pu diéndose expresar convencionalmente la velocidad del electrón en voltios. Ahora bien, para que un electrón remontando un campo eléctrico adquiriera una energía suficiente para dar lugar a un choque inelástico con una molécula del gas es necesario que adquiriera un potencial crítico que es del orden de 1 a 10 volt (15). En el choque inelástico, el electrón pierde casi totalmente su energía ($e \cdot \Delta V$) transfiriéndola a la molécula que modifica su configuración electrónica. Por tanto, si se considera $\Delta V \approx 5$ volt, la energía representada por los 5 electron-volt debe corresponder aproximadamente a la variación de energía entre dos niveles electrónicos sucesivos:

$$1 \text{ electrón-volt} = 4,803 \times 10^{-10} \times 1/300 \text{ erg} = 1,59 \times 10^{-12} \text{ erg.}$$

$$5 \text{ electron-volt} \approx 8 \times 10^{-12} \text{ erg. (3)}$$

Por tanto, substituyendo en (2) $E' - E'' = 8 \times 10^{-12}$ erg se tiene para la frecuencia de la línea emitida al pasar la molécula de un estado electrónico al inferior:

$$\nu' = \frac{8 \times 10^{-12}}{6.627 \times 10^{-27}} = 1,25 \times 10^{15} \text{ vibrac.}^{\circ} / \text{seg.} \quad \therefore \lambda = \frac{c}{\nu'} = \frac{3 \times 10^{10}}{1,25 \times 10^{15}} = 2,4 \times 10^5 \text{ cm.}$$

Vale decir, $\lambda = 2400 \text{ Å}$; que corresponde a la región ultravioleta del espectro. Se explica así porque los llamados espectros electrónicos moleculares se encuentran en la región de onda corta del espectro visible o en la ultravioleta. Sin embargo, toda transición electrónica (cuya naturaleza dependerá de las condiciones de excitación) determinará la emisión o absorción de una serie de líneas debido a que durante la excitación, las moléculas que se encuentran en diversos estados vibracionales (los valores del número cuántico vibracional ν no es el mismo para todas las moléculas) modificarán también su nivel energético vibracional: las variaciones de energía involucradas variaran ligeramente para las moléculas individuales y correspondientemente la frecuencia de la onda absorbida o emitida de acuerdo con (2). Ahora si se tiene en cuenta que las variaciones de energía asociadas a las transiciones vibracionales son del orden de 10^{-1} a 10^{-2} de las variaciones de energía que acompañan a las transiciones electrónicas, toda vez que una molécula pase del nivel electrónico A al B y simultáneamente del estado vibracional ν al $(\nu + 1)$ se tendrá que para la prime-

ra modificación de la energía absorbida es 5 electron-volt (por molécula simple) y para la segunda modificación será 1/50 veces menor aproximadamente. Es decir:

$$E'' - E' = 8 \times 10^{-12} + \frac{1}{50} \times 8 \times 10^{-12} \quad \therefore \nu' = \frac{E' - E''}{h} = 1,275 \times 10^{15} \text{ vibr./seg.}$$

Se tiene para la longitud de la onda absorbida: $\lambda = c/\nu' = 2350 \text{ \AA}$. Vale decir, dos líneas de una misma transición electrónica pero correspondientes a estados vibracionales sucesivos exhibirán una separación de 50 Å más o menos. Finalmente, una misma transición electrónica y vibracional puede estar asociada a diferentes transiciones rotacionales: cada una de estas transiciones rotacionales posibles estará representada por una línea espectral diferente. Como las variaciones de energía involucradas en estas modificaciones del movimiento rotacional son muy pequeñas ($E_{B,v,J} - E_{A,v,J}$) diferirá poco de ($E_{B,v,J+1} - E_{A,v,J}$) y el conjunto de líneas rotacionales se manifestarán prácticamente como una banda continua de absorción (o emisión). Cada banda, por lo tanto, es un conjunto de líneas rotacionales muy próximas que define a su vez una transición vibracional entre todas las transiciones vibracionales que pueden acompañar a una transición electrónica. El conjunto de todas las bandas correspondientes a un salto electrónico constituye un grupo de bandas. La serie completa de grupos de bandas cae a uno de cuyos términos caracteriza una transición electrónica posible, constituye el espectro electrónico de bandas de la sustancia considerada. En cada grupo de bandas (también llamado sistema de bandas) es posible distinguir series de ellas caracterizadas porque la separación entre las bandas de una misma serie varía muy lentamente*: Estas series constituyen las llamadas progresiones que en muchos casos son representables por fórmulas empíricas cuyos parámetros permiten obtener mediante una adecuada interpretación teórica de los mismos, valiosa información sobre la posición de los niveles vibracionales, frecuencias vibracionales, anarmonicidad

* Contrariamente a lo que ocurre en las series de Rydberg en las que la separación entre las líneas disminuye muy rápidamente.

molecular, fuerzas que actúan sobre los átomos en la molécula etc.

En resumen, cuando E varíe en ΔE , será absorbido o emitido por la molécula un cuanto de luz cuya frecuencia será:

$$\nu' = \frac{\Delta E}{h} \quad (3')$$

y de acuerdo con (1) :

$$\nu' = \frac{\Delta E_e}{h} + \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} = \nu'_e + \nu'_v + \nu'_r \quad (3'')$$

Es decir, la frecuencia realmente absorbida (o emitida) se puede considerar la suma de 3 partes (o debiendo ser las 3 positivas necesariamente). En general, cada estado vibracional de una configuración electrónica superior se puede combinar con cada estado vibracional de un estado electrónico inferior, lo que permite prever un gran número de bandas, además cada banda debería estar constituida por gran número de líneas rotacionales. En realidad, el número es mucho menor debido a la limitación que imponen las reglas de selección que veremos más adelante.

Naturalmente que si la molécula consta de más de dos átomos, continúan valiendo la (3') y (3''), pero mientras que en una molécula diatómica, el movimiento de rotación se produce alrededor de ejes tales que el momento de inercia tiene un solo valor *, no ocurre lo mismo en las moléculas poliatómicas donde deberán considerarse tres ejes principales de rotación y tres valores diferentes para el momento de inercia. Así mismo los diferentes tipos de oscilaciones presentes en una molécula introducirán un factor muy importante de complejidad.

Si en (3'') es $\Delta E_e = \Delta E_v = 0$, se obtienen los llamados espectros puramente rotacionales; si, en cambio es solo $\Delta E_e = 0$, se obtienen los espectros de rotación-vibración. Estos últimos se originan por transiciones vibracionales sin modificación de la configuración electrónica. Por lo dicho más arriba, se tendrá para ν'_r : **

* Respecto del eje que pasa por los núcleos el momento de inercia se puede considerar como primera aproximación nulo debido a la pequeña masa de los electrones.

** Se supone ν'_r despreciable.

$$\nu' = \frac{8 \times 10^{-12}}{50 \times 6.62 \times 10^{-27}} = 2.5 \times 10^{13} \text{ vib./seg.} \quad \therefore \lambda = \frac{c}{\nu'} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ cm} = 12 \mu$$

Se ve pues, que las transiciones puramente vibracionales, están vinculadas a radiaciones de la región del infrarrojo cercano. Las moléculas diatómicas cuyos dos átomos son iguales (H_2, N_2, O_2) no absorberán ni emitirán frecuencias vibracionales, pues el momento eléctrico se conservará nulo durante la oscilación. Las moléculas exhibiendo por el contrario, un momento dipolar permanente, crearán a su alrededor como resultado de la oscilación armónica, un campo eléctrico periódicamente variable y tendrá lugar tanto emisión como absorción de una frecuencia vibracional. Si la vibración de la molécula diatómica es estrictamente armónica y el momento dipolar es función lineal del desplazamiento ($r - r_e$) de la posición de equilibrio, dicho momento variará con la misma frecuencia de la vibración mecánica: solo la frecuencia vibracional de la molécula aparecerá en los espectros vibracionales de absorción o emisión.

Para un rotador rígido, el momento dipolar oscilante, cuya presencia impone como necesaria la teoría clásica para que haya emisión o absorción, se podrá originar por la presencia de una carga en la masa puntual, lo que es equivalente a suponer la molécula asociada a un momento dipolar permanente cuya dirección es la del eje principal de la molécula. Durante la rotación, la componente del momento en una dirección dada variará con una frecuencia igual a la frecuencia rotacional de la molécula: deberá ser emitida, por lo tanto, una onda de frecuencia ν_{rot} . Como según vemos, todas las frecuencias rotacionales son posibles para la mecánica clásica; el espectro de absorción o emisión de un rotador debería ser continuo. Tal no es el caso, sin embargo, pues los espectros rotacionales de moléculas diatómicas consisten en líneas aproximadamente equidistantes, aunque muy próximas de modo que ΔE_r para dos niveles rotacionales sucesivos es muy pequeño. Ello encuentra su confirmación en el hecho de que la separación de las líneas rotacionales en los espectros a bandas electrónicas como en las bandas de vibración-rotación, es muy pequeña requiriéndose gran poder resolutor para analizar la estructura fina de esas bandas.

Dado que, la absorción infraroja y el efecto Raman son consecuencia de las oscilaciones y rotaciones intramoleculares y que en los efectos ópticos están por lo tanto íntimamente relacionados, consideraremos más en particular los espectros rotacionales y de vibración-rotación.

§ 3.- Espectros rotacionales.- Para una molécula respondiendo al modelo del rotador rígido, para la cual es nula la energía potencial, la mecánica cuántica permite obtener la siguiente expresión para los valores posibles de la energía rotacional:

$$E_J = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} \quad (4)$$

donde r es un valor medio para la distancia entre los núcleos, μ es la masa reducida, I es el momento de inercia de la molécula respecto del eje normal a la recta que pasa por los núcleos, J es el número cuántico rotacional que caracteriza el nivel rotacional considerado. J puede tomar los valores enteros $J = 0, 1, 2, 3, \dots$, obteniéndose correspondientemente una sucesión discreta de niveles energéticos cuya energía aumenta cuadráticamente con J . Comparando (4) con (26) se tiene para el momento angular en el estado cuántico J :

$$Q = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \approx \frac{h}{2\pi} J \quad (5)$$

Como la (5) se verifica también con toda generalidad, puede decirse que el momento angular puede asumir solo los valores discretos que resultan de (5); luego: el número cuántico rotacional J da aproximadamente el momento angular en unidades $h/2\pi$. Correspondientemente con el carácter discreto de los valores de la energía y del momento angular, resultarán los siguientes valores discretos para la velocidad angular y frecuencia rotacional del rotador rígido:

$$\omega = \frac{Q}{I} = \frac{h}{2\pi I} \sqrt{J(J+1)} \approx \frac{h}{2\pi I} J \quad (6)$$

y de (26a):

$$\nu_{rot.} = \frac{h}{4\pi^2 I} \sqrt{J(J+1)} \approx \frac{h}{4\pi^2 I} J \quad (7)$$

Es decir la frecuencia rotacional es creciente linealmente con J (solo puede ser definida mediante la fórmula clásica : $Q = I \omega$).

Si la molécula pasa de un nivel rotacional J' (superior) a otro J'' (inferior) la variación de energía será:

$$E'_J - E''_J = \frac{h^2}{8J^2 I} [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \quad (8)$$

Desde E'_J y E''_J son las energías rotacionales en los estados superior e inferior respectivamente. Si en (4) dividimos ambos miembros por hc y representamos por $F(J)$ el valor E_J/hc (que tiene las dimensiones de un número de ondas), la (4) se puede poner:

$$F(J) = \frac{h}{8J^2 c I} J(J+1) = B J(J+1) \quad (4')$$

$F(J)$ constituye un término rotacional (cm^{-1}) y B es una constante:

$$B = \frac{h}{8J^2 c I} \quad (9)$$

La (8) puede escribirse entonces como la diferencia entre dos términos rotacionales:

$$F(J') - F(J'') = B [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \quad (8')$$

Como la teoría establece para la regla de selección del número cuántico J que :

$J' - J'' = 1$ (las transiciones rotacionales están limitadas a transiciones entre niveles consecutivos), la (8) y (8') dan respectivamente:

$$E'_J - E''_J = \frac{h^2}{8J^2 I} \cdot 2J' \quad (10)$$

$$F(J') - F(J'') = 2 B J' \quad (10')$$

La frecuencia (ν') o número de onda (ν) absorbida o emitida durante la transición será:

$$\nu' = \frac{h}{4J^2 I} J' = b J' \quad (11)$$

$$\nu = 2 B J' \quad (11')$$

donde :

$$b = \frac{h}{4J^2 I} \quad (9')$$

En las expresiones anteriores J' puede tomar los valores $J' = 1, 2, 3, \dots$. La (11) u (11') indican que el espectro de un rotador rígido simple consiste en una serie de líneas equidistantes: el intervalo constante de frecuencia que separa dos líneas consecutivas es b (en vibraciones por segundo) o $2B$ (en ondas / cm).

De (7) resulta:

$$\nu_{rot.} = b J' = \nu'$$

es decir, la frecuencia rotacional en un estado dado de la molécula es igual a la frecuencia de la línea emitida al pasar al estado inferior. Por lo tanto, las frecuencias de las líneas de un espectro rotacional deben ser $b, 2b, 3b, \dots$ y la separación entre ellas dependerá del momento de inercia de la molécula o lo que es lo mismo de las masas de sus átomos y de la distancia entre ellos.

3.4.- Distancia entre los núcleos de una molécula diatómica : diametro molecular

La (9') o la (9) indican que mediante medidas de espectros rotacionales en el infrarrojo lejano (b) se puede determinar el momento de inercia I de la molécula. Medidas de esta clase fueron realizadas por Czerny (16) sobre los haluros de hidrógeno quien encontró para el ClH por ejemplo, que la separación entre los máximos de absorción es aproximadamente constante e igual a $20,68 \text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con (11) debe ser $2B = 20,68$ y de (9) se obtiene para el momento de inercia $I = 2,71 \times 10^{-40} \text{ g-c}^2$. Recordando que el peso atómico se obtiene dividiendo la masa m del átomo por la masa del átomo de H ($1,008 / 6.06 \times 10^{23}$), la (26e) se puede poner:

$$I = \frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 + a_2} \cdot r^2 \times 1,65 \times 10^{-24}$$

en la que reemplazando a_1, a_2, I por sus valores puede obtenerse para la distancia entre los núcleos $r = 1,29 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Este valor concuerda con los obtenidos sobre la base de medidas de viscosidad en gases y estructura cristalina. La pequeña desviación en la constancia de la separación entre las líneas se explica considerando que la molécula no es rigurosamente rígida y que para rotaciones enérgicas (niveles superiores)

I debe aumentar ligeramente y por tanto disminuir b.

§ 5 Efecto isotópico.— De acuerdo con (9') el intervalo constante de frecuencias entre dos líneas consecutivas del espectro rotacional de una molécula diatómica dependerá de las masas de los átomos (m_1, m_2) y de la distancia entre los mismos. Si el gas ClH es una mezcla de dos clases de moléculas difiriendo en la masa de uno de los átomos (Cl : 37 y 35) se tendrá una masa reducida diferente para cada clase de molécula. Respecto a las distancias internucleares (r) estas deberán considerarse iguales para ambas moléculas isotópicas debido a que los movimientos electrónicos son prácticamente idénticos en uno y otro caso : dos moléculas que solo difieren en las masas de uno de sus átomos, los cuales poseen el mismo número atómico, exhibirán iguales configuraciones electrónicas. Luego, si la constante rotacional es b^i para el isótopo, se tendrá dos series de líneas cuyas frecuencias serán:

$$\nu = b J' \quad ; \quad \nu^i = b^i J'$$

es decir, cada línea deberá aparecer duplicada aunque con intensidades diferentes (pues el isótopo 35 predomina respecto del otro). El desplazamiento isotópico ($b - b^i$) es muy pequeño para ser detectado con un análisis espectrográfico en el infrarrojo lejano. En efecto, teniendo en cuenta (9') y (26c) resulta:

$$\frac{b - b^i}{b^i} = \frac{I^i - I}{I^i} = \frac{\mu^i - \mu}{\mu^i}$$

Para el caso del ClH (Cl^{35}H y Cl^{37}H) resulta $\left(\frac{\mu^i - \mu}{\mu^i}\right) = 1/665$, y considerando $b = 21$ (en cm^{-1}) se obtiene para el desplazamiento isotópico : $b - b^i = 0,03 \text{ cm}^{-1}$. No obstante, el estudio de las bandas de vibración-rotación y electrónicas proporcionan información definida sobre existencia de isótopos (en condiciones favorables el método es más exacto que el espectro de masas.)

§ 6.- Espectros vibracionales: La molécula como un oscilador armónico.

Para una molécula diatómica asimilable a un oscilador armónico de masa μ , de frecuencia vibracional dada por (28) y de energía potencial dada por (27b), la mecánica cuántica conduce a la siguiente expresión para los valores discretos posibles de su energía* :

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) = h \nu_{osc} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (12)$$

Dividiendo por hc , se obtiene para los términos vibracionales.

$$G(v) = \frac{\nu_{osc}}{c} \left(v + \frac{1}{2}\right) = \omega \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (13)$$

donde ω es la frecuencia vibracional en cm^{-1} (ωc : vibraciones por segundo) Contrariamente a lo que ocurría con el rotador para el cual $E(0) = 0$, ahora es $E(0) = \frac{1}{2} h \nu_{osc}$: es decir, para el nivel vibracional $v = 0$, la molécula exhibe una cierta energía.

Tratándose de moléculas heteropolaras habrá un momento dipolar oscilante originado por las oscilaciones nucleares y por tanto habrá absorción o emisión infrarroja. Desde el punto de vista de la teoría cuántica, el pasaje de un estado vibracional caracterizado por el número cuántico vibracional v' a otro caracterizado por el v'' determinará la emisión o absorción de una línea cuya frecuencia en número de ondas será:

$$\nu = G(v') - G(v'') = \omega (v' - v'') \quad (13')$$

Lo mismo que para el rotador rígido, no son posibles las transiciones entre dos niveles cualesquiera sino aquellas para las cuales es: $\Delta v = \pm 1$. En base a esta regla de selección para el oscilador armónico, la (13) da:

$$\nu = \omega \quad \text{ó} \quad \nu' = c \omega = \nu_{osc}$$

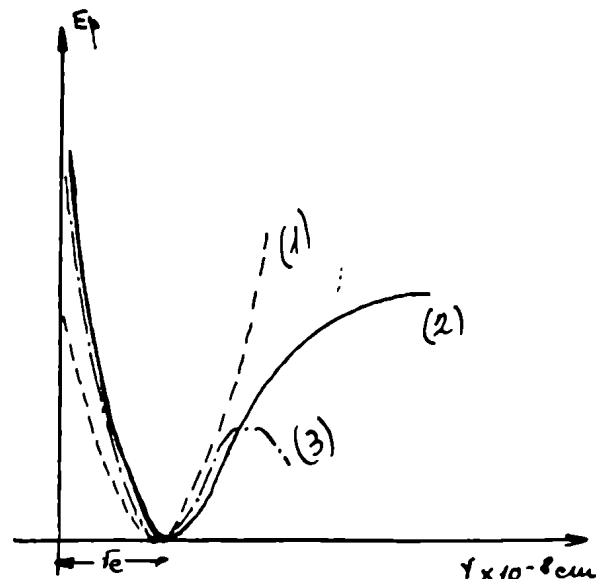
* La teoría cuántica clásica conduce a: $E_v = \frac{1}{2} h \nu_{osc} \cdot v$.

Vale decir, tanto desde el punto de vista clásico como cuántico, la frecuencia de la luz emitida es igual a la frecuencia de oscilación. Así para el ClH se tiene una banda intensa de absorción en el infrarrojo cercano cuya frecuencia en cm^{-1} es 2885,9; se tendrá pues $\omega = 2885,9$ o sea $\nu_{osc} = \omega c = 8,35 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$. El periodo de vibración es $1/\nu_{osc} = 1,17 \times 10^{-14} \text{ seg}$ y para la constante K la (23) da $k = 4,806 \times 10^5 \text{ dinas / c.}$. Si se tiene en cuenta que $E = 1/2K(r - r_e)^2$, la energía requerida para aumentar la distancia entre los núcleos en 1 Å ($r - r_e = 10^{-8} \text{ cm}$) es $1/2 \cdot 4,806 \cdot 10^5 \cdot 10^{-16} \approx 14 \text{ electrón-volt}^{**}$ y como 1 electrón-volt = 23.053 cal./mol.gr. se tiene que 14 electron-volt $\approx 322.000 \text{ cal/mol.}$ que es la energía puesta en juego en las reacciones químicas.

Las breves consideraciones anteriores respecto a los espectros que debe esperarse estén asociados a los modelos moleculares del rotador rígido y del oscilador armónico revelan que es legítimo hacer corresponder el espectro infrarrojo lejano con el espectro rotacional y el infrarrojo próximo con el espectro vibracional de la molécula (Si se supusiera lo contrario, no solo se originarían dificultades en explicar la estructura de esos espectros sino que se obtendrían para las distancias entre los núcleos valores 10 veces menores que los conocidos y valores para k incompatibles con los aceptados para las uniones químicas). Por lo tanto, admitida la correspondencia como correcta se puede determinar a partir de la posición de los niveles rotacionales, el momento de inercia, la distancia entre los núcleos y la frecuencia rotacional de la molécula y a partir de la posición de los niveles vibracionales, se puede obtener información sobre la frecuencia vibracional y la constante de fuerza k. Además, veremos como el estudio del espectro Raman atribuible a los modelos mencionados constituye un medio más de confirmación de la correspondencia establecida.

^{**} un electron-volt = $1,60 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$

§ 7.- La molécula como un oscilador anarmónico.— Conforme a las ecuaciones (27a), (27b) de la pag. 26, un oscilador armónico está caracterizado por una curva parabólica para su energía potencial; la fuerza que actúa a una corta distancia de la posición de equilibrio crece linealmente con esta distancia, y la energía potencial crece cuadráticamente con el desplazamiento. Sin embargo, tratándose de una molécula real habrá una distancia entre los átomos por encima de la cual la fuerza de atracción es nula y por tanto, la energía potencial se conservará constante; la energía potencial tenderá asintóticamente a un valor constante cuando crezca r . Cuando $r = r_e$ (posición de equilibrio) será $E_p = 0$ pasando la parábola por un mínimo. Para distancias nucleares inferiores, adquirirán importancia las fuerzas de repulsión y la energía crecerá rápidamente al disminuir r . Solo en las proximidades de $r = r_e$ la curva puede presentarse en primera aproximación por una parábola y el modelo del oscilador armónico reproducirá satisfactoriamente las principales características del espectro vibracional. En las proximidades de $r = r_e$, la curva (1) da pues buena cuenta de las variaciones de E_p con r .



Una expresión para la energía potencial de la molécula que constituye una mejor aproximación que la (27b) donde $x = r - r_e$, es :

$$E_p = f \cdot (r - r_e)^2 - g \cdot (r - r_e)^3 \quad (14)$$

donde debe ser $g \ll f$. La curva (3) de la figura muestra que para valores no muy grandes de $r - r_e$, la (14) representa bien la (2) que es la curva real. Una masa puntual que se mueva conforme a una ley de variación de la energía potencial representada por la curva (2) o (3) constituye un oscilador anarmónico. Si bien

el movimiento de un tal oscilador ya no puede ser representado por una ecuación del tipo (27) (forma sinusoidal pura), puede sin embargo ser representado como la superposición de vibraciones sinusoidales harmónicas de periodos cormensurales (teorema de Fourier (17)):

$$x = x_{0,1} \text{ sen } 2\pi \nu t + x_{0,2} \text{ sen } 2\pi \cdot 2\nu t + x_{0,3} \text{ sen } 2\pi \cdot 3\nu t + \dots \quad (15)$$

donde $x_{0,1} \gg x_{0,2} \gg x_{0,3} \dots$ si es $g \ll f$ en (14). Se vé que a medida que disminuye la amplitud de cada oscilación harmónica aumenta la frecuencia siendo esta múltiplo de la frecuencia fundamental (primera harmónica) que representa la frecuencia del movimiento periodico anarmónico. Por lo tanto, y desde un punto de vista clásico, el espectro infrarojo de la molécula respondiendo al modelo del oscilador anarmónico debería consistir de la vibración fundamental ν , y de las harmónicas sucesivas 2ν , 3ν , (segunda, tercera harmónica). Debido a que $x_{0,i}$ decrece rápidamente, las intensidades (amplitudes al cuadrado) de las líneas respectivas deben ser pequeñas comparadas con la de la línea fundamental*.

Los resultados experimentales concuerdan cualitativamente con estas previsiones pues en los espectros se encuentra, además de una banda intensa, (fundamental) otras que aproximadamente tienen una frecuencia doble y triple y son muy debiles. Sin embargo, las frecuencias de las bandas harmónicas no son exactamente múltiplos de la fundamental: el tratamiento cuantico del problema permite explicar dicha diferencia.

Niveles energéticos del oscilador anarmónico.- Para el caso de pequeña anarmonicidad y despreciando los términos de exponente superior a 2, la mecánica cuántica da como expresión para la energía de un tal sistema:

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (16)$$

* En realidad, banda en vez de línea, si se incluye la estructura fina rotacional como se verá.

donde ω_e es una constante cuyo significado veremos enseguida y $\omega_e x_e$ otra constante que mide la anharmonicidad. La (16) muestra que los niveles de energía del oscilador anarmónico no son equidistantes como ocurría con el oscilador armónico sino que la diferencia entre niveles sucesivos disminuye lentamente al aumentar ν .

Dividiendo la (16) por hc para pasar a los términos vibracionales se tiene:

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (16')$$

o sea:

$$G_0(\nu) = G(\nu) - G(0) = (\omega_e - \omega_e x_e) \nu - \omega_e x_e \nu^2 \quad (16'')$$

donde $G_0(\nu)$ representa el nivel vibracional ν referido al más bajo posible ($\nu=0$).

Por lo tanto, cuando la molécula pase de su estado vibracional más bajo al caracterizado por el número cuántico ν , será absorbida una línea de frecuencia:

$$\nu = G(\nu) - G(0) = (\omega_e - \omega_e x_e) \nu - \omega_e x_e \nu^2 \quad (17)$$

La (16') da para la diferencia en cm^{-1} entre bandas sucesivas:

$$\Delta G_{(\nu+1/2)} = G(\nu+1) - G(\nu) = G_0(\nu+1) - G_0(\nu) = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e \nu$$

o sea:

$$\Delta G = \omega_e [1 - 2x_e(\nu+1)] \quad (18)$$

Para las diferencias de segundo orden se tendrá:

$$\Delta^2 G = [G_0(\nu) - G_0(\nu-1)] - [G_0(\nu+1) - G_0(\nu)]$$

o sea:

$$\Delta^2 G = 2\omega_e x_e \quad \omega_e x_e = \frac{1}{2} \Delta^2 G \quad (19)$$

La (19) permite calcular la constante $\omega_e x_e$ midiendo $\Delta^2 G$. Además de (18) sale:

$$\omega_e = \Delta G + 2\omega_e x_e (\nu+1)$$

y teniendo en cuenta (19)

$$\omega_e = \Delta G + \Delta^2 G (\nu+1)$$

En particular para la primera banda de absorción ($\nu=0$) se tendrá:

$$\Delta G_{1/2} = G_0(1) - G_0(0) = \omega_e - 2x_e \omega_e$$

$$\omega_e = \Delta G_{1/2} + 2\omega_e x_e \quad (20)$$

La (20) permite hallar la constante vibracional ω_e . Por ejemplo para el ClH (18) se tiene una primera banda con un máximo de absorción en $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ y una segunda en $5668,0 \text{ cm}^{-1}$ lo que da: $\Delta G_{1/2} = 2885,9$ ($v=0, J=0$) , $\Delta G_{3/2} = 2782,1$, $\Delta^2 G = 103,8$. La (19) da entonces $\omega_e x_e = 51,90 \text{ cm}^{-1}$ y la (20): $\omega_e = 2885,9 + 103,8 = 2989,7$.

Respecto de la frecuencia vibracional del oscilador anarmónico, ahora $\nu_{osc.}$ depende del nivel vibracional del oscilador (o de su amplitud o energía) de tal modo que cuando la amplitud aumenta (número cuántico vibracional) disminuye la frecuencia clásica vibracional. Pero se demuestra que sigue siendo válido que la diferencia entre dos niveles vibratoriales sucesivos sea igual a la frecuencia de oscilación. La teoría cuántica clásica da para la expresión exacta de $\nu_{osc.}(v)$:

$$\nu_{osc.}(v) = c \Delta G_v \quad (21)$$

donde ΔG_v se calcula como en (18) pero reemplazando $(v+1)$ por v en (16').

Resulta así:

$$\Delta G_v = \omega_e - \omega_e x_e - 2 \omega_e x_e v \quad (22)$$

Reemplazando en (21):

$$\nu_{osc.}(v) = c \left[(\omega_e - \omega_e x_e) - 2 \omega_e x_e v \right] \quad (21')$$

En (21') puede ser $v=0,1,2,\dots$. Para el estado vibracional más bajo ($v=0$) la frecuencia vibracional resulta: $\nu_{osc.}(0) = c (\omega_e - \omega_e x_e) = c \omega_e (1 - x_e) < c \omega_e$

Si en (21') se hace $v=-\frac{1}{2}$ (estado no realizable) se tiene:

$$\nu_{osc.}\left(-\frac{1}{2}\right) = c \omega_e \quad (23)$$

es decir que, la constante vibracional $\omega_e (\text{cm}^{-1})$ es la frecuencia vibracional que tendría el oscilador anarmónico para una amplitud infinitamente pequeña*. Como $\nu_{osc.}(0) < c \omega_e = \nu_{osc.}\left(-\frac{1}{2}\right)$, se ve que para el estado vibracional más bajo posible se revela ya el efecto de anharmonicidad.

* En efecto, $v = -\frac{1}{2}$ hace $E_v = 0$ y a ello debe corresponder amplitud nula pues la teoría exige que el primer estado realizable sea $v = 0$, $E(0) = \frac{1}{2} h \omega_e$ y entre $E(0)$ y $E = 0$ no puede haber nivel energético alguno.

Como $k = 4\pi^2\nu^2/\mu$, se puede hallar la constante de fuerza para amplitudes infinitamente pequeñas:

$$k_e = 4\pi^2\omega_e^2 c^2/\mu = 4\pi^2 c^2 \omega_e^2 / \mu_A / N = 5.8894 \cdot 10^{-2} \mu_A \omega_e^2 \text{ dinas/cm.}$$

donde $\mu_A = N/\mu$ = masa reducida en unidades de peso atómico (escala de Aston⁴). Para el ClH resulta $k_e = 5,1556 \times 10^5$ dinas/cm. que difiere algo del valor calculado para el oscilador armónico.

En resumen, si se trata de una molécula diatómica respondiendo al modelo de un oscilador anarmónico, la regla de selección para las transiciones vibracionales ya no es $\Delta V = \pm 1$, como en el oscilador armónico sino que puede ser $\Delta V = \pm 2$ $\Delta V = \pm 3$, pero para estas últimas transiciones la intensidad cae rápidamente. En consecuencia, además de la banda fundamental ($\Delta V = 1$) aparecerán otras cuyas frecuencias no serán exactamente múltiplos de la fundamental. Ello queda bien en evidencia si se supone una transición vibracional de $v = n$ a $v = 0$ en (17): la frecuencia de la radiación emitida será:

$$\nu = n\omega_e [1 - (n+1)x_e]$$

Para los valores de $n = 1$ (fundamental), $n = 2$ (segunda armónica) $n = 3$ (tercer armónico) se tiene respectivamente:

$$\nu_1 = \omega_e (1 - 2x_e) \quad ; \quad \nu_2 = 2\omega_e (1 - 3x_e) \quad ; \quad \nu_3 = 3\omega_e (1 - 4x_e)$$

Y como $\lambda = \frac{1}{\nu} \cdot c$, tampoco las longitudes de onda de los armónicos serán múltiplos del primero (se ve además que si $x_e = 0$, desaparece la anarmonicidad.)

* Debido a la existencia de los isótopos O^{17} y O^{18} la escala química de pesos atómicos (O mezcla = 16) no concuerda con la escala espectroscópica de Aston basada en $O^{16} = 16$. La fórmula de transformación es:

§ 8.- Bandas de vibración-rotación. Ramas P, R. Rama Q.- Suponiendo inexistente el efecto de anharmonicidad y la interacción entre la energía rotacional y vibracional * se tendrá para la energía total del oscilador rotante e incluida la energía de traslación) :

$$E = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{8J^2 I} J(J+1) \quad (24)$$

Para una transición simultánea del nivel vibracional de v_i a v_f y del rotacional de J_i a J_f , la variación de energía será :

$$E_i - E_f = hc\omega_e (v_i - v_f) + \frac{h^2}{8J^2 I} [J_i(J_i+1) - J_f(J_f+1)] \quad (25)$$

Para las transiciones rotacionales debe ser: $J_i - J_f = \pm 1$. Si $J_i - J_f = 1$, $v_i - v_f = 1$:

$$E_i - E_f = hc\omega_e + \frac{h^2}{4J^2 I} J_i \quad (25')$$

donde $J_i = 1, 2, 3, \dots$. Pero, si $J_i - J_f = -1$ (cae en el nivel vibracional pero asciende en el rotacional) se tendrá:

$$E_i - E_f = hc\omega_e - \frac{h^2}{4J^2 I} J_i \quad (25'')$$

donde $J_i = 0, 1, 2, 3, \dots$. Por lo tanto, las variaciones de energía posibles conduciendo a la emisión de la banda fundamental ($v_i - v_f = 1$) serán, reuniendo (25') y (25''):

$$E_i - E_f = hc\omega_e + \frac{h^2}{4J^2 I} m \quad (26)$$

donde $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ excluyendo $m = 0$. Las frecuencias espectrales correspondientes a estas variaciones de energía serán (cm^{-1}) :

$$\nu = \omega_e + \frac{h}{4J^2 c I} m \quad (27)$$

En (27) el segundo término del segundo miembro de la estructura fina rotacional de la banda, apareciendo excluida en la misma la frecuencia $\nu = \omega_e$, pues no puede haber transición vibracional que no este acompañada de una transición rotacional. Es decir, ω_e no aparece como frecuencia real de absorción.

* En realidad durante la vibración varía la distancia nuclear y por tanto el momento de inercia y la constante rotacional b ; se puede no obstante, considerar un valor medio de b ya que el período de vibración es muy pequeño con relación al de rotación.

A un espectro del tipo representado por la formula (27) Kratzer dió el nombre de espectro de vibración-rotación en el cual la separación entre las líneas sucesivas es también b (9'). Pero, contrariamente a lo que ocurre en el espectro puramente rotacional que exhibe solamente una serie de líneas equidistantes (11) en el espectro de vibración-rotación es posible distinguir dos ramas (dos series de líneas) de acuerdo con (27): para valores positivos de m se tendrá una serie de líneas equidistantes de frecuencias mayores que ω_e (Rama R) y para valores negativos de m se tendrá una segunda serie de líneas igualmente equidistantes de frecuencias menores que ω_e (rama P). Por lo tanto, una banda de absorción de vibración-rotación debe aparecer como dos series de máximos de absorción a uno y otro lado de una posición central en la cual no hay máximo de absorción ($m = 0, \nu = \omega_e$). Las investigaciones de Imes (1.) sobre la estructura de la banda principal de absorción del ClH ($3,46 \mu$) mediante gran dispersión confirman las predicciones involucradas en la fórmula (27); en particular, es bien visible la ausencia de un máximo de absorción en la posición central de la banda *. El valor de ω_e se puede obtener mediante:

$$\omega_e = \frac{\nu_m + \nu_{-m}}{2}$$

Como ocurría para los espectros puramente rotacionales, se puede ahora obtener también el valor de I a partir de las medidas de b en las bandas de vibración-rotación, resultando de mucho más fácil realización tratándose de una banda en el infrarojo cercano.

Si la transición vibracional de la molécula se produce sin cambio rotacional ($\Delta J = 0$) la (27) puede asumir el valor $m = 0$ y por tanto ω_e es una frecuencia real de absorción. En realidad esta línea presenta estructura fina constituyendo

* En realidad, el intervalo de frecuencia entre los máximos sucesivos no es constante y Kratzer demostró que, si se tiene en cuenta que el momento medio de inercia no es el mismo según que este presente o ausente la rotación y de que la rotación modifica la fuerza que actúa sobre los núcleos afectando su posición de equilibrio, es posible describir aquella desviación. Es decir, asimila la molécula a un oscilador rotante anarmónico.

la rana Q. Esta estructura se puede explicar teniendo en cuenta que I diferirá en general para uno y otro estado vibracional. Así si I_i e I_f son los momentos de inercia inicial y final se tendrá

$$E_i = h\omega_e c \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{8\rho^2 I_i} J(J+1)$$

$$E_f = h\omega_e c \left(v_f + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{8\rho^2 I_f} J(J+1)$$

Y si $v_i - v_f = 1$

$$E_i - E_f = h\omega_e c + \frac{h^2 J(J+1)}{8\rho^2} \left(\frac{1}{I_i} - \frac{1}{I_f} \right)$$

Y por tanto :

$$\nu_Q = \omega_e + \frac{h^2 J(J+1)}{8\rho^2} \left(\frac{1}{I_i} - \frac{1}{I_f} \right) \quad (28)$$

Para los diversos valores de J exhibidos por las moléculas (no todas las moléculas exhibirán en un cierto instante i tales valores para J) se tendrán líneas muy próximas de la rana Q.

§ 9.- Efecto isotópico vibracional.- Las medidas de líneas sobre el espectro de absorción de los haluros de H en el infrarrojo cercano, sirvieron a Loomis y Kratzer para señalar independientemente la presencia de un efecto isotópico en concordancia con las predicciones de la teoría. En efecto, para un oscilador armónico es $\nu_{osc.} = 1/2\pi \cdot \sqrt{k/\mu}$ y como k es común para las dos moléculas isotópicas (por la misma razón que se menciona a propósito del efecto rotacional) las frecuencias vibracionales deben ser diferentes por serlo μ : La molécula más pesada ($Cl^{37}H$, por ejemplo) debe tener una frecuencia vibracional ligeramente menor. Se tendrá pues :

$$\frac{\omega^i}{\omega} = \frac{\nu_{osc.}^i}{\nu_{osc.}} = \sqrt{\frac{\mu^i}{\mu}} = \rho \quad (29)$$

donde i caracteriza el isótopo más pesado ($\rho < 1$) Para los términos vibracionales de una y otra molécula se tendrá, de acuerdo con (13)

$$G(v) = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad ; \quad G^i(v) = \omega^i \left(v + \frac{1}{2} \right) = \omega \rho \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Es decir, los niveles del isótopo más liviano serán ligeramente superiores a los del más pesado. El espectro vibracional consistirá pues en dos series de bandas superpuestas cuyas frecuencias estarán relacionadas con ρ mediante:

$$\frac{\nu - \nu^i}{\nu} = 1 - \rho \quad (29')$$

Ahora $(\nu - \nu^i) = \delta\nu$ será aproximadamente la diferencia en las frecuencias (cm^{-1}) de dos máximos homólogos. En el caso del ClH por ejemplo es ($\alpha_H = 1.00$):

$$\frac{\delta\nu}{\nu} = 1 - \sqrt{\frac{35}{36} \cdot \frac{37}{37}} = \frac{1}{1295} = -\frac{\delta\lambda}{\lambda}$$

y si se considera la banda fundamental cuyo centro está en 3.46μ ($= \lambda$):

$$\lambda - \lambda^i = \delta\lambda = -\frac{1}{1295} \cdot 3.46 \mu = -26.66 \text{ \AA}$$

El signo — da cuenta de que el máximo correspondiente a Cl³⁷H está hacia la región de mayores longitudes de onda que el que corresponde a Cl³⁵H.

Para una banda armónica de rango n la frecuencia de su centro es aproximadamente $n\nu$; para la banda homóloga será $n\nu^i$ y la separación será

$n(\nu - \nu^i) = n\delta\nu$ donde $\delta\nu$ es la separación en la banda fundamental. Para el segundo armónico del ClH es $n = 2$ y se tiene ($\lambda = 1.76 \mu$) para el desplazamiento isotópico:

$$(\delta\lambda)' = \frac{1}{n\delta\nu} = \frac{\delta\lambda}{n} = \frac{\delta\lambda}{2} = \frac{26.64}{2} = 13.3 \text{ \AA}^*$$

* Imes en un estudio detallado encontró: $(\delta\lambda)' = (14 \pm 1) \text{ \AA}$ (20)

Como ya se dijo, las moléculas homopolaras no exhiben bandas de absorción en el infrarojo; por ejemplo el N_2 , H_2 , no dan bandas de absorción entre 100 μ y 1 μ . Las bandas electronicas en cambio, las producen tanto las moléculas heteropolaras como homopolaras: el estudio de estas bandas permite obtener información por lo tanto sobre momento de inercia, distancia internuclear, isotopos de moléculas homopolaras (21).

Digamos finalmente que los datos proporcionados por el estudio de las bandas espectroscopicas permite obtener información sobre magnitudes de interes en termodinamica tales como calores especificos, entropia, energia libre y constantes de equilibrio.

E F E C T O R A M A N

§ 1.- Antecedentes.- El descubrimiento comunicado por Raman y Krishnan hace 16 años (22) del efecto que lleva el nombre del primero fué la culminación de un periodo de casi 8 años dedicado por Raman y su escuela de Calcuta a un empenoso y exhaustivo estudio del fenómeno de la difusión molecular de la luz. En su comunicación inaugural a la South Indian Association en Varso de 1928 (23) como asimismo en su Conferencia pronunciada en Estocolmo en Diciembre de 1930 al conferirsele el Premio Nobel de Física (24), Raman hace un examen sucinto de los antecedentes de su descubrimiento. Fué entre los años 1922 a 1928 durante los cuales, al par que las ideas ligadas de Raman y colaboradores confirmaban en los aspectos más importantes la teoría termodinámica y ondulatoria de la difusión "que se estuvieron al mismo tiempo haciendo de un nuevo fenómeno que no podían ser explicado con las nociones preconcebidas". Gran parte de los trabajos realizados en ese periodo refieren a la obtención de datos sobre la depolarización de la luz difundida por los fluidos en sus vinculaciones con la anisotropía óptica molecular. Están asociados a estos trabajos los nombres de Krishnan (que estudió la dependencia entre la anisotropía óptica y la constitución química de líquidos), de RamaKrishna Rao (que obtuvo datos sobre depolarización en gases y vapores), de Venkateswaran (que estudió el comportamiento de las soluciones acuosas con relación a la influencia de la disociación electrolítica en la difusión), de Ramachandra Rao (que estudió líquidos con moléculas alargadas y moléculas fuertemente polares como también la influencia de la configuración y asociación molecular), de Ramanathan (que investigó la dependencia entre la depolarización y la longitud de onda incidente), etc.

El hecho simple en si, que de un primer momento excitó la atención, fué la fuerte polarización que exhibía la luz transversalmente difundida observada a través de un filtro, complementario de otro filtro violeta colocado en la trayec-

toria del haz incidente *. Este ensayo utilizado por Stokes por vez primera (25) para detectar la presencia de fluorescencia en la radiación difundida, no debía permitir observar radiación alguna transmitida a través del segundo filtro si la radiación secundaria estuviera constituida solamente por el espectro de la radiación incidente. El nuevo tipo de radiación secundaria que aparecía involucrado en estas observaciones no pudo ser inmediatamente caracterizado debido principalmente a su carácter extremadamente débil que torna a insegura la afirmación de su universalidad. La primera explicación que se encontró plausible fué la de considerar el fenómeno como originándose en la presencia de una impureza fluorescente en los líquidos investigados. Sin embargo, la idea de que se estaba en presencia de un tipo enteramente nuevo de radiación secundaria, diferente de la fluorescencia ordinaria, estaba motivada por el hecho de acusar la radiación difundida un orden de intensidad completamente diferente y exhibir una marcada polarización, mientras que la radiación fluorescente ordinaria no está polarizada. Las investigaciones de Wenkateswaru con glicerina altamente purificada dieron nuevo impulso a estas ideas pues este líquido viscoso exhibía un comportamiento similar aunque con una intensidad mucho mayor difundía una luz verde brillante en vez del color azul ordinario.

La utilización de dispositivos más adecuados a la obtención de un haz luminoso incidente de gran intensidad (inicialmente Raman utilizaba luz solar que concentraba mediante una lente de pequeña distancia focal en cuyo foco ubicaba el bulbo de vidrio conteniendo el líquido difusor), simultaneado con el ensayo de los filtros complementarios, permitió el aislamiento de las radiaciones desplazadas las que pudieron ser observadas en un gran número de líquidos, como también en vapores, orgánicos, gases comprimidos (CO_2 , N_2O), hielo cristalino y vidrios ópticos.

* El filtro intercalado en la trayectoria del haz incidente puede ser un vidrio de níquel o una solución de sulfato de cobre amoniacal; el complementario puede ser una solución de sulfato de quinina o de cromato de potasio.

Finalmente, la utilización de la lámpara de cuarzo a vapor de mercurio como fuente de radiaciones excitadoras apta para suministrar un haz incidente prácticamente monocromático mediante la intercalación de un filtro de vidrio-níquel, permitió estudiar el efecto con mucha mayor comodidad.

Muy poco tiempo después de la comunicación del descubrimiento de este nuevo tipo de radiación secundaria diferente tanto de la difusión clásica como de la fluorescencia ordinaria, Raman y Krishnan (26,27) describen las propiedades más generales del fenómeno en base de la medida y análisis de los espectros de difusión del benceno, tolueno y tetracloruro de carbono; así mismo obtienen los espectrogramas del pentano, eter, alcohol amílico y agua. En realidad, en estos trabajos se describen las propiedades más importantes del efecto como así también las ideas generales vinculadas a su interpretación, alcance y universalidad. En este último sentido cabe señalar que el principio teórico que sirvió de hilo conductor en estas investigaciones fué la equiparación del efecto Raman ya previsto (Smekal) en 1925, al "equivalente óptico del efecto Compton".

Es interesante notar que escasamente tres meses después (Mayo 1928) de la comunicación de Raman y Krishnan, los físicos Rusos Landsberg y Mandelstamm (28) comunicaban haber observado (independientemente de los investigadores Hindúes) un efecto similar estudiando la difusión de la luz por el cuarzo y el espato de Islandia.

Los varios miles de trabajos aparecidos desde entonces constituyen la mayor confirmación de la fecundidad que Raman atribuyó desde el primer momento a su descubrimiento, en particular en lo que concierne a la investigación de arquitectura y dinámica molecular mediante los datos aportados por este excelente método de trabajo.

2.- Naturaleza del efecto Raman.- Es sabido que cuando un haz de luz atraviesa un cuerpo gaseoso, líquido o sólido transparente una pequeña fracción de la radiación incidente es difundida en todas direcciones lo cual permite observar la traza del haz cuando el cuerpo es observado (como se hace ordinariamente) según una dirección normal a la de propagación. La proporcionalidad directa entre la intensidad de la luz difundida y la cuarta potencia de la frecuencia de la radiación incidente según lo expresa la fórmula de Rayleigh, explica que el color de la luz difundida a 90° corresponda a la región de onda corta del espectro.

Pero, si la luz incidente está constituida por un espectro discreto de líneas y la luz lateralmente difundida se analiza espectrográficamente, se encuentra que el espectro de esta última no solo las líneas preexistentes en el haz incidente (difusión Rayleigh) sino también líneas adicionales (líneas Raman) cuya posición varía con la naturaleza de la sustancia difusora y cuya intensidad depende del tiempo de exposición y del mayor o menor excito que se haya obtenido en purgar la sustancia de pequeñas partículas de polvo y de trazas de impurezas no solubles que determinan un aumento de la intensidad de la luz difundida, no desplazada en detrimento de la nitidez de las líneas Raman. En igualdad de estas últimas condiciones, la intensidad varía también con la naturaleza del cuerpo difusor, extendiéndose el intervalo requerido para la obtención de un buen espectrograma desde algunos minutos hasta decenas de horas (en este sentido es muy importante las características del equipo espectrográfico a que aludiremos en la parte experimental).

El efecto se hace manifiesto en máximo grado si la sustancia difusora es un líquido exento de polvo y la radiación incidente es monocromática: se observa entonces que además de la línea excitadora de frecuencia ν , está presente en el espectro de la luz difundida una doble serie de líneas mucho más débiles de frecuencia $\nu \pm \nu_1$, $\nu \pm \nu_2$, ..., $\nu \pm \nu_i$. Las diferencias $\nu - (\nu \pm \nu_i) = \mp \nu_i = (\Delta \nu)_i$ representan los desplazamientos exhibidos por las líneas Raman respecto de la frecuencia excitadora ν . En general, las líneas desplazadas de $\Delta \nu$

negativo (anti Stokes) son considerablemente más débiles que sus simétricas (en una escala de frecuencia) pudiendo, especialmente para los grandes desplazamientos, faltar en absoluto *

Una propiedad completamente general del efecto y muy característica en la determinación de sus diferencias con otros tipos de recomisión de luz por cuerpos iluminados (absorción, fluorescencia, resonancia), es que los desplazamientos $\Delta\nu$ expresados en general, en ondas por cm) son independientes de la frecuencia excitadora ν , vale decir, cuando se modifica la frecuencia de la onda excitadora las rayas Raman se desplazan en la escala espectral de frecuencias sin deformarse la estructura del espectro. Los valores de $\Delta\nu$ (cm^{-1}) exhibidos por una sustancia y que se corresponden con el número de líneas desplazadas que una línea excitadora cualquiera puede producir, son llamados comúnmente frecuencias Raman. Dado que el espectro Raman de una sustancia es función de la naturaleza química de la misma, puede decirse que "el conjunto de frecuencias Raman exhibidas por una especie química constituye prácticamente una descripción espectroscópica de la constitución química de la molécula". En algunos casos (agua por ej.), se obtienen bandas brillantes, y en otros (algunos alcoholes por ej.) están presentes líneas nítidas y bandas difusas que en muchos casos han podido ser resueltas en líneas individuales.

Además, desde las primeras investigaciones de Raman y colaboradores se destacó la presencia del fondo continuo que acompaña a las líneas Raman. La primera interpretación que se dió al mismo fué considerarlo vinculado a la presencia de materia extraña. Sin embargo, los trabajos de Venkateswaran (29) y de Ganesan y Venkateswaran (30) con glicerina han revelado que el fondo continuo exhibido por esa sustancia después de cuidadosa purificación está relacionado con su alta viscosidad y es una propiedad de la sustancia misma. En otros casos se ha demostrado que dicho fondo está asociado a la formación de sustancias extrañas por acción

* Se verá más adelante la justificación teórica de esta propiedad.

fotoquímica de la luz incidente. Así Pal y Sen Gupta (31) reducen considerablemente el fondo continuo exhibido por la anilina operando con anilina purísima sellada a la lámpara (para evitar acción del aire) y del benzaldehído solo por destilación continua. High y Pool (32) demostraron la eficacia en la remoción del fondo continuo del tetracloruro de carbono y benceno, de adicionar pequeñas cantidades de sustancias tales como m-dinitro benceno ó m,o,p- nitro cloro benceno ó m,o,p-nitro tolueno. En estos como en muchos otros casos la sustancia adicionada actúa inhibiendo la fluorescencia.

§ 3.- Intensidad y depolarización.- Además del conjunto de frecuencias Raman ($\Delta\nu$) características de cada sustancia, la intensidad y depolarización son otros dos parámetros cuya determinación y estudio es necesario para completar el conocimiento de las propiedades del efecto. En general, del mismo modo que el desplazamiento de una línea Raman es independiente de la frecuencia de la radiación excitadora, así mismo las intensidades relativas de las diversas líneas Raman como su grado relativo de depolarización son independientes de la frecuencia de la onda monocromática incidente. Se cumple también aquí que la intensidad de una línea dada es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia de la raya excitadora.

Respecto de las propiedades de polarización de las rayas secundarias ya Raman (23) y Raman y Krishnan (27) verificaron en sus primeras investigaciones experimentales que: 1) Todas las líneas no modificadas están polarizadas prácticamente en la misma extensión.

2) Para un cierto valor de $\Delta\nu$ correspondiente a las líneas homologas producidas por diferentes líneas excitadoras, el estado de polarización es el mismo pero diferente de la polarización de las radiaciones incidentes.

3) Las líneas desplazadas de diferente $\Delta\nu$ están polarizadas en diferente extensión.

4) Las líneas anti Stokes exhiben un factor de depolarización igual al de las correspondientes líneas Stokes.

5) Las líneas Raman intensas estan usualmente más polarizadas que las débiles*. Tant las medidas de intensidad como de depolarización proporcionan datos de interés con relación a la dilucidación de la correspondencia entre las diversas líneas Raman y los tipos posibles de vibraciones en el interior de la molécula. A este respecto, es de particular importancia para la asignación de una frecuencia Raman a un tipo específico de oscilación, el conocimiento de las reglas de polarización de las rayas de difusión, reglas que se refieren a las diversas formas en que el elipsoide de polarizabilidad puede ser afectado en el transcurso de las oscilaciones atómicas.

§ 4.- Sustitución isotópica.- Para una molécula diatómica respondiendo al modelo del oscilador armónico la frecuencia fundamental de vibración es proporcional a la raíz cuadrada de la relación k/μ , donde k es la fuerza que actúa sobre las masas atómicas cuando estan desplazadas la unidad de distancia respecto de la posición de equilibrio y μ es la masa reducida. En tal caso, la naturaleza del espectro Raman estara determinada por las masas de los átomos y la fuerza de los enlaces químicos entre los mismos. Una segunda clase de moleculas menos simples que las diatómicas y sirviendo de nexo entre estas y las complejas moléculas poliatómicas son las quasi diatómicas constituidas por dos átomos pesados pero además con átomos de Hidrogeno unidos a aquellos (33) (Haluros de metilo p.ej.). En este caso, no es posible, en rigor, hacer corresponder una línea Raman a un tipo simple de unión química tal como C-H. Pero debido a que el átomo de H es muy liviano respecto de los otros, su movimiento afecta muy poco el movimiento relativo de los átomos pesados.

*Los resultados obtenidos por diversos investigadores estan consignados en el libro monografico de Kohlrausch : "Der Raman-Raman Effekt", pag.110 (1931).

Así, en el etileno, habrá una frecuencia característica de la vibración de los dos grupos metílenos (CH_2) y en el espectro Raman respectivo aparece un desplazamiento $\Delta\nu$ ($= 1620 \text{ cm}^{-1}$) atribuido a la oscilación $\text{C}=\text{C}$ además de las rayas correspondientes a la oscilación $\text{C}-\text{H}$. Por lo tanto, el valor de la fuerza de la unión $\text{C}=\text{C}$ se podrá calcular mediante:

$$\Delta\nu = 4.125 \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

expresando $\Delta\nu$ en ondas por cm y μ en la escala de pesos atómicos relativos; resultará así k en dinas por cm. Ahora bien, si en una molécula contenidos átomos de H, son reemplazados estos por deuterio o hidrógeno-d, las vibraciones correspondientes serán afectadas por el mayor peso del deuterio y la comparación de los espectros de ambas moléculas permitirá separar del conjunto de líneas Raman aquellas que se originan en las vibraciones en que están comprometidos los átomos de hidrógeno. Si están presentes ambas moléculas, la línea Raman correspondiente a la vibración particular en que están involucrados ambos átomos isotópicos, se presentará como un doblete y el cálculo teórico del desplazamiento isotópico podrá ser hecho mediante la fórmula (23'-II). Las primeras observaciones del efecto isotópico en espectros Raman de líquidos fueron realizadas por Langseth (34) utilizando espectrografos termostatizados de muy alta dispersión, pudiendo revelar la estructura fina de líneas Raman del Cl_4C y Cl_4Br . El estudio de los derivados de hidrocarburos tanto alifáticos como olefinicos y aromáticos obtenidos por sustitución del H por deuterio constituye un medio particularmente fecundo para la interpretación del espectro Raman y ulterior dilucidación de constitución molecular (35).

§ 5.- Absorción infrarroja y efecto Raman.- Interpretación cuántica del efecto

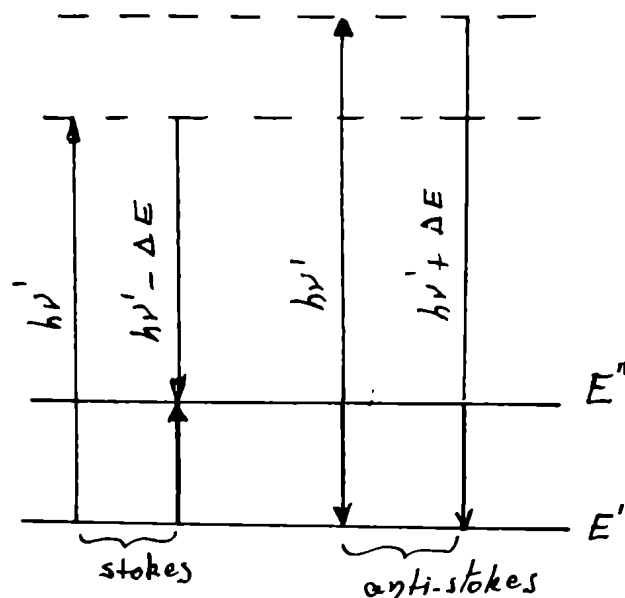
Sa mos que cuando a una molécula se le crean las condiciones externas aptas para dar lugar a interacciones con la energía, puede conducir ello a una modificación de su configuración electrónica o a una modificación en la amplitud de la oscilación de sus átomos o a una modificación de su frecuencia rotacional. Por lo

general, la absorción en el visible o ultravioleta por una molécula determina la producción simultánea de los tres tipos de modificaciones. La absorción infrarroja que pone en juego una cantidad de energía mucho menor solo determina una excitación vibracional y rotacional. El efecto Raman constituye precisamente la manifestación de un nuevo mecanismo por medio del cual las moléculas pueden modificar sus estados de vibración-rotación. Dado que las diferencias $\Delta\nu'$ observadas se encuentran en general comprendidas entre 100 y 4500 cm^{-1} debe concluirse que están directamente relacionadas con las frecuencias fundamentales características de las oscilaciones atómicas y deben corresponderse con las frecuencias vibracionales deducidas de los datos de absorción en el infrarrojo. En realidad, varios son los caracteres que diferencian como se verá a unos y otros efectos. Pero de todos ellos el que más importancia reviste es la notable simplicidad del espectro Raman aun en el caso de complicadas moléculas poliatómicas en contraste con la extrema complejidad de los espectros de emisión y absorción. "Es esta simplicidad, dice Raman la que confiere al estudio de este tipo de radiación su valor y significado especial".

Interpretación cuántica.— En la interacción entre un cuanta de luz incidente y una molécula puede ocurrir que el choque sea elástico o inelástico. En el primer caso, el cuanta de luz $h\nu'$ conserva su energía y por lo tanto su frecuencia; la difusión resultante es la responsable de la presencia de la línea excitadora en los espectros Raman. En el segundo caso puede ocurrir una degradación de la energía del cuanta incidente o bien la captación de energía cedida por la molécula difusora (choques de segunda clase). Si la energía que corresponde a la molécula en el estado inicial es E' y en el estado final E'' la diferencia $\Delta E = E'' - E'$ sea positiva o negativa, deberá corresponderse con diferencias de energía de estados estacionarios de la molécula. Según que ΔE sea positivo o negativo, el cuanta de luz incidente habrá cedido o captado dicha energía a la molécula y aparecerá en la luz difundida un cuanta de luz de energía $(h\nu' - \Delta E)$ o $(h\nu' + \Delta E)$ y de frecuencia $(\nu' - \frac{\Delta E}{h})$ o $(\nu' + \frac{\Delta E}{h})$. Es decir, apare-

oerán en la luz difundida radiaciones de frecuencia desplazadas en $\Delta E/h$ a uno y otro lado de la raya de frecuencia ν' . ΔE puede asumir diferentes valores y correspondientemente se tendrán diferentes líneas desplazadas. Dichas relaciones están esquematizadas en la figura (36).

Se vé así que el resultado neto de este proceso es la aparición en la luz difundida de radiaciones de mayor y menor longitud de onda que la del haz incidente (supuesto monocromático). En el sentido considerado el efecto Raman debe ser distinguido de otros dos fenómenos ópticos con los que está estrechamente enlazado: absorción y fluorescencia.



Las relaciones entre fluorescencia (de resonancia y con cambio de longitud de onda) y difusión (Rayleigh y Raman) están determinadas de principal manera por la independencia cualitativa aunque no cuantitativa) que este último fenómeno exhibe con respecto a la frecuencia incidente y por la importancia que adquieren las propiedades de absorción selectiva en la determinación del primero.

El fenómeno de resonancia óptica se origina por absorción de un cuanto de luz, pasaje de la molécula a un estado activado en el cual podrá permanecer un intervalo de tiempo muy breve pero en general medible (37) *, y retorno al estado inicial con emisión de un cuanto de frecuencia igual al absorbido (fluorescencia de resonancia). Si por el contrario, la molécula retorna a un estado intermedio entre el de máxima activación y el estado normal, habrá emisión de radiación de mayor longitud de onda que la que corresponde al cuanto absorbido de luz incidente: en este segundo caso hay fluorescencia ordinaria. En cualquier caso, la radiación de fluorescencia solo podrá manifestarse si la frecuencia de la radiación incidente pertenece al dominio de las frecuencias absorbibles.

*Las determinaciones de P. Perrin dan una vida media de 10^{-9} seg. para el estado activado de las moléculas fluorescentes.

El espectro Raman es esencialmente un espectro de difusión y por tanto, prácticamente puede ser excitado por cualquier frecuencia de la escala espectral, se úr el caso, solo habrá diferencias cuantitativas en los caracteres espectroscopicos del efecto. Tratandose de vapores o gases, la adición de gases extraños o el aumento de la presión no lo afecta en tanto que la introducción de estas modificaciones pueden destruir la resonancia (38). Además en el espectro Raman pueden aparecer rayas de mayor frecuencia que la excitadora y que resultan del choque inelástico de un foton con una molécula ya activada la que es inducida así a emitir retornando a su estado natural; este efecto anti Stokes no es observado en fluorescencia. La diferencia entre fluorescencia de resonancia y difusión Rayleigh reside esencialmente en que esta es considerablemente más débil, instantánea y cualitativamente independiente de la longitud de onda de la radiación incidente. En otro sentido, mientras que la producción de un espectro de absorción infrarojo está condicionado por la aparición de un momento eléctrico oscilante para lo cual solo están facultadas las moléculas con un momento dipolar permanente, el espectro Raman puede originarse solo cuando haya variación de la polarizabilidad durante las oscilaciones o rotaciones moleculares.

En resumen, puede mencionarse como caracteres distintivos del efecto Raman en sus relaciones con los fenómenos de absorción, fluorescencia, resonancia y difusión Rayleigh: 1) es débil, 2) es instantáneo, 3) es independiente de los factores de absorción, 4) es cualitativa aunque no cuantitativamente independiente de la frecuencia de la radiación excitadora, 5) determina en el espectro de la luz difundida líneas de mayor y menor longitud de onda que la que corresponde a la onda incidente, 6) la regla de selección relativa a una raya dada de su espectro está directamente impuesta por la necesidad de que, durante la oscilación respectiva, haya una variación periódica de la polarizabilidad o lo que es lo mismo una deformación o movimiento periódico del elipsoide de polarizabilidad, 7) las frecuencias Raman ($\Delta \nu$) exhiben valores del orden de los correspondientes a las frecuencias de vibración y rotación interatómicas tal cual se deducen de los datos de las bandas de ab-

absorción en el infrarrojo o de las bandas vibracionales de los espectros electrónicos, aún cuando la absorción no esté involucrada en el proceso Raman.

§ 6.- Espectro Raman vibracional y rotacional de una molécula diatómica.

Para una molécula diatómica respondiendo al modelo del oscilador armónico, la regla de selección que permite establecer las transiciones vibracionales reales entre todas las posibles es similar a la del espectro infrarrojo; vale decir:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (2)$$

según se ve, $\Delta E/h$ representa el desplazamiento (en vibraciones por segundo), a uno y otro lado de la frecuencia ν' del quantum incidente; se puede poner entonces (según 13 II):

$$|\Delta \nu| = \frac{\Delta E}{ch} = G(v+1) - G(v) = \omega;$$

o sea:

$$|\Delta \nu'| = c\omega = \nu_{osc.} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

es decir, el desplazamiento representa directamente la frecuencia de oscilación.

El espectro Raman de un tal sistema consistirá entonces de solo dos líneas Raman situadas simétricamente respecto de la frecuencia excitadora y desplazadas respecto de esta en $\omega \text{ cm}^{-1}$ (pues para el caso considerado la transición de la molécula de un estado vibracional al adyacente, se le asoció siempre a la absorción o emisión de la energía $h\omega c$).

Para una molécula diatómica respondiendo al modelo del oscilador anarmónico, su espectro Raman está determinado por reglas de selección similares en la práctica a las que rigen para los espectros infrarrojos: las transiciones que suministran las líneas más intensas cumplen la condición (2); pero el cálculo demuestra que también son posibles transiciones $\Delta v = \pm 2$, $\Delta v = \pm 3$, . . . , aunque la intensidad de las líneas respectivas cae rápidamente. Por lo tanto, las frecuencias Raman $\Delta \nu$ están representadas por (17 II) :

$$|\Delta \nu| = G(v) - G(0) = (\omega_e - \omega_e x_e)v - \omega_e x_e v^2 \quad (3)$$

La (3) representa la frecuencia Raman (cm^{-1}) que se origina al pasar la molécula del estado cuántico $v = 0$ al $v' = v$. En particular, para la transición $v = 0$ a $v' = 1$ se tendrá la línea más intensa cuyo desplazamiento es:

$$|\Delta\nu| = \omega_e - 2\omega_e x_e = \Delta G_{1/2} \quad (4)$$

es decir, la frecuencia Raman correspondiente a la línea fundamental ($\Delta v = \pm 1$) da el primer quanta vibracional ($\Delta G_{1/2} = G(1) - G(0)$) que es algo menor que la constante vibracional ω_e .

La debilidad, ya señalada, del espectro Raman determina que las líneas armónicas superiores ($\Delta v = \pm 2, \pm 3$) no hayan sido observadas en moléculas diatómicas por lo cual no se puede aplicar la (19II) y (20II) para el cálculo de la frecuencia de equilibrio ω_e y de la constante de asimetría x_e .

El hecho experimentalmente observado para moléculas diatómicas de que las líneas Raman anti Stokes correspondientes a los grandes desplazamientos (efecto vibracional) no resulten observables debido a su extrema debilidad, se explica si se tiene en cuenta que la intensidad de una línea espectral depende para una sustancia dada no solo de la frecuencia ν' de la radiación incidente (ley de λ^{-4}) sino también del número de moléculas que inicialmente corresponden a los diversos estados cuánticos, o lo que es lo mismo de la distribución térmica de las moléculas entre los diversos estados vibracionales. La ley de distribución clásica de Maxwell-Boltzmann establece que en la distribución estadística de la energía (vibracional en nuestro caso) de un sistema de N moléculas, el número dN de ellas cuya energía está comprendida entre E y $E + dE$ está dado por

$$dN = \frac{N}{kT} e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (5)$$

En (5) E puede asumir todos los valores posibles comprendidos entre $E = 0$ y un cierto valor límite impuesto por la energía total del sistema. En realidad, la curva que se obtiene representando dN en función de $E - \frac{E}{kT}$ revela que la mayor parte de las moléculas vibran con pequeña energía y por tanto con pequeña amplitud (es decir, las ordenadas relativamente grandes se obtienen para los valores de E relativamente pequeños). La teoría cuántica impone por el contrario un campo discreto de variabilidad para los valores de la energía susceptibles de ser exhibidos por una molécula. Dichos valores están precisamente representados por (16 II):

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (6)$$

o referidos al nivel vibratorio al más bajo posible :

$$G_0(v) = (\omega_e - \omega_e x_e)v - \omega_e x_e v^2 \quad (7)$$

La (6) da la energía vibracional (en cm^{-1}) para los diversos estados cuánticos. Por tanto, si N_v representa el número de moléculas en el estado vibracional de número cuántico v , se tendrá reemplazando en (5)

$$N_v = \frac{N}{kT} e^{-\frac{G(v) \cdot hc}{kT}} \cdot dE \quad (8)$$

Si se tiene en cuenta que [(16"II)] :

$$G(v) = G_0(v) + G(0)$$

resulta:

$$N_v = \frac{N}{kT} e^{-\frac{G(0) \cdot hc}{kT}} \cdot dE \cdot e^{-\frac{G_0(v) \cdot hc}{kT}}$$

Pero el segundo miembro representa, excepto el último factor, el número N_0 de moléculas en el estado normal ($v=0$). Podemos poner, pues:

$$N_0(v) = \frac{N_v}{N_0} = e^{-\frac{G_0(v) \cdot hc}{kT}} \quad (9)$$

donde $N_0(v)$ representa la relación entre el número de moléculas en el estado vibracional de rango v y el número de moléculas en el estado vibracional más bajo. Para tener el número de moléculas en el estado vibracional v pero referido al número total de moléculas basta tener en cuenta que, de (9) sale:

$$\begin{aligned}
 N_0 &= N_0 \cdot N_0(0) = N_0 & (\text{pues : } N_0(0) = 1) \\
 N_1 &= N_0 \cdot N_0(1) = N_0 \cdot e^{-\frac{G_0(1) \times hc}{kT}} \\
 N_2 &= N_0 \cdot N_0(2) = N_0 \cdot e^{-\frac{G_0(2) \times hc}{kT}} \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

y sumando:

$$N = N_0 + N_1 + \dots + N_\nu = N_0 \left(1 + e^{-\frac{G_0(1) \times hc}{kT}} + \dots \right) \quad (10)$$

De (9) y (10) sale:

$$N_\nu = \frac{N \cdot e^{-\frac{G_0(\nu) \times hc}{kT}}}{\left[1 + e^{-\frac{G_0(1) \times hc}{kT}} + \dots \right]} \quad (11)$$

Como los términos sucesivos en el denominador decrecen rápidamente se pueden considerar despreciables respecto de 1 y la (11) puede ponerse:

$$N_\nu = N_0 \cdot e^{-\frac{G_0(\nu) \times hc}{kT}} \quad (12)$$

Ahora bien, si se determina mediante los datos experimentales proporcionados por el estudio de los espectros de absorción en el infrarrojo próximo, las constantes

ω_e y $\omega_e x_e$ para diferentes moléculas diatómicas, se puede calcular:

$G(1) - G(0) = G_0(1) = \Delta G_{1/2}$ y por tanto $N_0(1)$ mediante (9). Es decir, se puede tener una idea cuantitativa de la relación entre el número de moléculas en el primer estado activado vibracional ($\nu=1$) y el número de moléculas al estado normal ($\nu=0$). Se encuentran así los valores dados en la tabla siguiente (39) que creemos interesante reproducir:

GAS	$\Delta G_{1/2} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	T = 300°	T = 1000°
		$e^{-\Delta G_{1/2} \cdot hc / kT}$	
H ₂	4160,2	2.16×10^{-9}	2.51×10^{-3}
ClH	2885,9	9.77×10^{-7}	1.57×10^{-2}
N ₂	2330,7	1.40×10^{-5}	3.50×10^{-2}
OC	2144,0	3.43×10^{-5}	4.58×10^{-2}
O ₂	1556,4	5.74×10^{-4}	1.07×10^{-1}
S ₂	721,6	3.14×10^{-2}	3.54×10^{-1}
Cl ₂	556,9	6.92×10^{-2}	4.49×10^{-1}
I ₂	213,1	3.60×10^{-1}	7.36×10^{-1}

Se ve así que para gases como H₂, ClH, N₂, es muy pequeño, aún para T = 1000°, el número relativo de moléculas a cuyo estado inicial corresponde $\nu = 1$. Por lo tanto como las líneas anti Stokes en el espectro Raman resultan de transiciones $\nu = 1$ a $\nu = 0$, se comprende porque no son observadas en el espectro de moléculas diatómicas*

§ 7.- Espectro Raman rotacional.- Contrariamente a lo que ocurre con el oscil armónico para el cual la regla de selección en el efecto Raman es igual a la que rige para el espectro de absorción, en el rotador rígido, la teoría conduce a que solo se realicen las transiciones rotacionales para los cuales:

$$J' - J'' = \Delta J = 0, 2$$

donde J' representa el estado superior y J'' el inferior. Para $\Delta J=0$ se tiene la línea excitadora. Si el estado inicial es el J'' (inferior) se originará como resultado de transición a $J'' + 2 = J'$, una línea Stokes hacia la región de las mayores longitudes de onda. Si el estado inicial es J' (superior), la molécula pasará al estado cuántico

*Recuérdese que la teoría clásica preveía la misma intensidad para las líneas Stokes y Anti Stokes.

inferior $J'' = J' + 2$) se originará una línea antiStokes hacia la región de las menores longitudes de onda.

Como la energía rotacional de la molécula es relativamente pequeña se comprende que existan normalmente moléculas excitadas en diversos estados cuánticos (valores diferentes para J); las transiciones rotacionales darán lugar, por lo tanto, a dos series de líneas (ramas S) a uno y otro lado de la línea excitadora, pues contrariamente a lo que ocurría con el oscilador armónico, los niveles rotacionales no son equidistantes. De acuerdo con (4'II) las frecuencias Raman $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ estarán dadas por:

$$|\Delta\nu| = F(J+2) - F(J) = B \cdot (J+2) \cdot (J+3) - BJ(J+1)$$

es decir:

$$|\Delta\nu| = 4B \left(J + \frac{3}{2} \right) \quad (13)$$

La (13) indica precisamente que el espectro Raman espectral de una molécula diatómica respondiendo al modelo del rotador rígido, consistirá en dos ramas, cada una con líneas equidistantes siendo la separación entre dos líneas consecutivas constante e igual a $4B$. Dicha separación es justamente dos veces la que se encuentra teóricamente para el espectro de absorción en el infrarrojo lejano (2B). La determinación de la separación de la separación de las líneas Raman rotacionales permite, por lo tanto hallar B y de acuerdo con la (9II), el momento de inercia de la molécula y las distancias interatómicas. En este sentido, el espectro Raman resulta particularmente fructífero cuando la molécula investigada es homopolar y su espectro de absorción en el infrarrojo es por lo tanto prohibido. Los datos aportados por el espectro Raman en este caso son coincidentes con los suministrados por las bandas electrónicas. Así por ejemplo, McLennan (40) obtuvo para el hidrógeno líquido las frecuencias Raman rotacionales $\Delta\nu_1 = 35,4 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta\nu_2 = 588 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{ex.}} = 4358.3 \text{ Å}$ y $\nu_{\text{ex.}} = 22938 \text{ cm}^{-1}$) las frecuencias rotacionales deducidas de las bandas de vibración rotación electrónicas dan $\nu_1 = 347$ y $\nu_2 = 578$. La comparación de las frecuencias Raman vibracionales del O_2 , H_2 y N_2 líquidos con las frecuencias de vibración fundamentales (ω_e) deducidas del estudio de las bandas electrónicas de los respectivos gases homopolares, demuestra así mismo la naturaleza particular del efecto Raman de ser independiente de

estado físico de la sustancia en estudio.

En lo que concierne a la distribución térmica de los estados rotacionales, la teoría conduce a que el número de moléculas en el estado cuántico rotacional J es proporcional, no sólo al factor de Boltzmann $e^{-E/kT}$ (E : energía rotacional) sino también al factor $(2J + 1)$. Siguiendo un razonamiento similar al desarrollado en el párrafo anterior, se obtiene para el número N_J de moléculas en el estado rotacional caracterizado por el número cuántico rotacional J :

$$N_J = N \frac{(2J+1) \cdot e^{-BJ(J+1) \cdot hc / kT}}{1 + 3e^{-2Bhc/kT} + 5e^{-6Bhc/kT} + \dots} \quad (14)$$

donde N es el número total de moléculas. Para T suficientemente grande se puede reemplazar el denominador de (14) por la integral definida:

$$\int_0^{\infty} (2J+1) \cdot e^{-BJ(J+1) \cdot hc / kT} \cdot dJ = \left| -\frac{kT}{hcB} e^{-BJ(J+1) \cdot hc / kT} \right|_0^{\infty} = \frac{kT}{hcB}$$

y por lo tanto la (14) queda:

$$N_J = \frac{NhcB}{kT} (2J+1) \cdot e^{-BJ(J+1) \cdot hc / kT} \quad (15)$$

Contrariamente a lo que ocurría para los estados vibratorios (ver 12) la presencia en (15) del factor $(2J + 1)$ determina que N_J aumente al principio al crece el número cuántico rotacional J , pasando por un valor máximo J_{max} , para luego disminuir. De (15) resulta para J_{max} (resolviendo la ecuación: $dN_J/dJ = 0$):

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} \quad (16)$$

Se vé que según (16), cuanto mayor es la temperatura y menor la separación entre las líneas de una rama S , tanto más elevado es el número cuántico rotacional J que corresponde máximo número de moléculas en la distribución de estas entre todos los estados rotacionales posibles. La distribución térmica de los estados rotacionales representada por (15) explica las variaciones de intensidad de las líneas de

una banda de vibración-rotación, de una banda rotacional pura (en el infrarrojo lejano) y del espectro Raman puramente rotacional.

§ 8.- Propiedades específicas del efecto Raman.- Del examen sucinto de las reglas de selección que gobiernan las transiciones rotacionales y vibracionales de una molécula según que dichas transiciones sean inducidas por el proceso Raman o por el proceso de absorción en el infrarrojo, surge que : 1° en la absorción infrarroja las transiciones vibracionales ($\Delta J \neq 0$), están en general, simultaneadas de transiciones rotacionales ($\Delta J \neq 0$) y ello, según se vió, es causa de que no aparezcan ramas Q ($\Delta J = 0$) en los espectros respectivos. 2° Las transiciones rotacionales en la absorción infrarroja están limitadas a variaciones unitarias del número cuántico rotacional J. En el espectro Raman, en cambio, las transiciones vibracionales no están acompañadas de transiciones rotacionales, pudiéndose obtener transiciones rotacionales y puramente vibracionales. A la luz de lo dicho en el capítulo anterior acerca del significado de una rama Q, debe considerarse una línea Raman vibracional poseyendo el carácter de una rama Q ($\Delta J = 0$). En muchos casos se ha podido verificar experimentalmente la coincidencia de valores entre el centro de una banda de vibración-rotación deducida en base a su estructura rotacional con el valor deducido de la línea Raman originada en la misma transición vibracional.

Además de estas propiedades que particularizan al efecto Raman y lo exhiben como poseyendo características peculiares, se puede citar también el notable hecho de que ciertas frecuencias de oscilación que son activas en lo que concierne a la difusión son inactivas en absorción. Es decir, una oscilación puede no conservar fijo durante la misma el elipsoide de polarizabilidad, en cuyo caso se originara una raya Raman cuyo desplazamiento $\Delta \nu$ se corresponde con una frecuencia activa de oscilación*. Un ejemplo clásico es el de los iones CO_3 y NO_3 (poliátomos).

* Cabannes en un trabajo ya citado (11) desarrolla una teoría elemental de las reglas de selección y de polarización de las rayas Raman en el caso de moléculas poli-átómicas.

Estas agrupaciones atómicas son planas y los tres átomos de O están dispuestos en los vértices de un triángulo equilátero en cuyo centro está el C (o N). La frecuencia $\Delta\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a una oscilación del átomo central perpendicular al plano del triángulo. Como la oscilación no modifica el elipsoide de polarizabilidad, la frecuencia considerada es inactiva (prohibida) en el proceso Raman. En cambio la frecuencia $\Delta\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ que se atribuye a una contracción y dilatación simétrica del triángulo, es inactiva en el proceso de absorción pues no hace aparecer un momento eléctrico oscilante.

Las reglas de selección y de polarización son particularmente importantes en el estudio de moléculas poliatómicas, pues, determinadas las rayas de los espectros de difusión de las mismas y medido su factor de depolarización se puede seleccionar un modelo molecular adecuado y atribuir las rayas observadas a ciertas oscilaciones de dicho modelo. Se puede obtener así información sobre la simetría de la molécula investigada.

ASPECTOS GENERALES DE LA TÉCNICA EN FOTOCROMATIA RMIAN

§1.- Características generales de la instalación.- Toda experiencia de difusión responde esquemáticamente a las características experimentales de instalación representada en la fig 1. S es una fuente luminosa (v.g. un mechero de cuarzo a vapor de Hg) de la cual la lente L, da una imagen real en el interior de la masa líquida difusora o cerrada en el recipiente R. Si el sistema difusor es un medio turbio y si para obtener un haz incidente prácticamente monocromático se ha intercalado entre la fuente luminosa y el medio difusor un filtro F

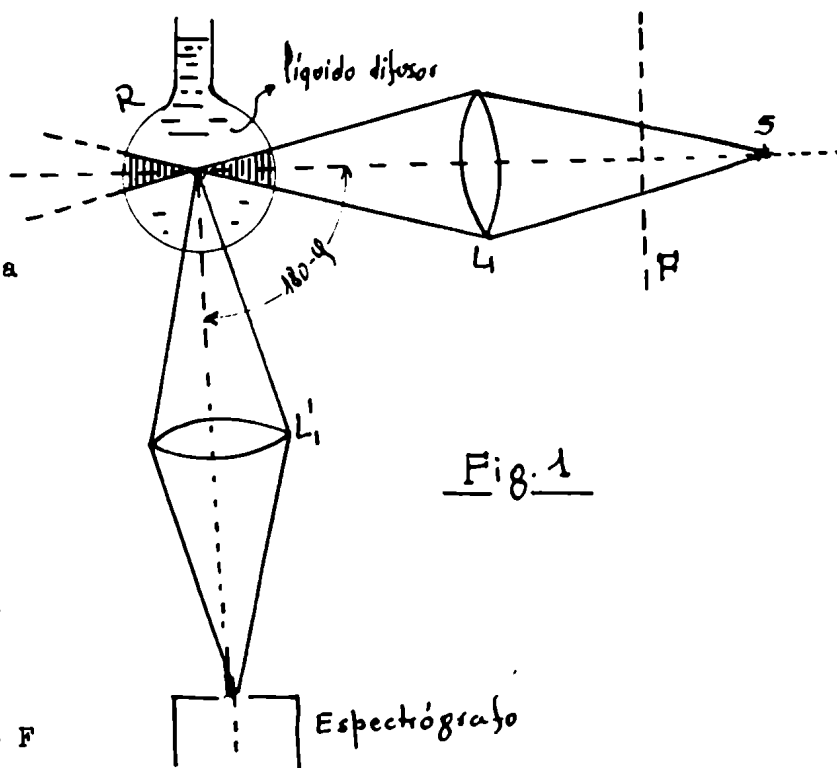


Fig. 1

adecuado (v.g. un vidrio coloreado que solo deja pasar la onda de $4358 \text{ \AA}$ del arco de Hg) la observación visual directa según una dirección normal a la de propagación del haz incidente permite revelar la presencia del cono azul de Tyndall producido por todo medio difusor no homogéneo. Si la luz difundida es enviada a un espectrografo para su dispersión se encuentra en su espectro una sola línea ennegreciendo la placa fotográfica que corresponde precisamente a la longitud de la onda monocromática incidente.

Si en el recipiente R se coloca un líquido límpido y transparente el cono de difusión persiste pero con una intensidad tan disminuida que en muchos casos el comportamiento de la sustancia frente al ojo desnudo responde a la definición de Tyndall de medio "ópticamente vacío". Sin embargo, aprovechando la suma de pequeños efectos

que se produce cuando los fotones difundidos chocan con la placa se puede revelar la presencia de la línea Rayleigh no desplazada simultáneamente con una serie de líneas desplazadas a uno y otro lado, en general, de la línea incidente. El efecto Raman exhibe pues, una intensidad muy pequeña que se manifiesta en el hecho de que, en general, la intensidad total del espectro Raman corresponde a $1/1000$ de la intensidad de la radiación incidente. En los gases, donde la densidad molecular es comparativamente mucho menor que en líquidos y sólidos la debilidad del efecto se acentúa mucho más. El perfeccionamiento en la técnica del efecto Raman se realiza principalmente en esta dirección, vale decir, en el sentido de obtener instalaciones con sistemas ópticos de la mayor eficiencia posible y por tanto de la mayor rapidez.

Para una misma sustancia difusora los factores a tener en cuenta para obtener una máxima intensidad serán: a) utilización de fuentes luminosas intensas, b) utilización de filtros con un mínimo posible de absorción, c) métodos de iluminación que aseguren un máximo rendimiento luminoso mediante una racional geometrización de los diversos elementos de la lámpara (en la que incluimos: mechero, célula Raman, filtros y espejos), d) utilización de espectrografos especialmente diseñados para actuar con un máximo de eficacia, e) utilización de placas fotográficas de la mayor rapidez. En otro sentido, interesa también poder transformar rápidamente la información contenida en los registros fotográficos en datos numéricos precisos.

En la evolución de la técnica para el estudio del efecto Raman ha sido objeto de un interés permanente alcanzar las más altas dispersiones posibles. Desgraciadamente, las condiciones de gran luminosidad, gran dispersión y campos planos (para poder utilizar placas rígidas) no son fácilmente conciliables. La dispersión es proporcional a la distancia focal de la lente de la cámara en tanto que la intensidad es inversamente proporcional al cuadrado de dicha distancia. Se ún que interese revelar uno o más líneas en particular o que en cambio, interese la realización de medidas de longitud de onda con el máximo de exactitud, se sacrificara la dispersión a la intensidad (utilizando cámaras de pequeña distancia focal) o reciprocamente

(utilizando cámaras de gran distancia focal). Un último actor que debemos mencionar en esta enumeración de los diversos elementos que deben considerarse para la obtención de un buen espectro Raman, es el tratamiento previo de cuidadosa purificación a que debe someterse la sustancia en estudio, especialmente en lo que concierne a la total iluminación en líquidos y gases de partículas de polvo en suspensión que aumentan considerablemente la intensidad de la difusión Rayleigh a expensas de la ya pequeña intensidad de las líneas Raman.

Todavía debemos mencionar que, ocasionalmente, la sustancia en estudio puede exhibir propiedades físicas o químicas que interfieran parcial o totalmente con las condiciones requeridas para la obtención de su espectro Raman. Ello ocurre especialmente cuando la sustancia difusora es fluorescente originando la incidencia de la luz excitadora bandas de fluorescencia, en general intensas, que pueden enmascarar parcial o totalmente las líneas Raman. Otra dificultad que puede suscitarse es la que deriva de la sensibilidad fotoquímica de la sustancia que conduce a descomposiciones de la misma con formación de productos coloreados. Nos referiremos en particular a estas interferencias en la descripción de las condiciones experimentales en que nos hemos situado para la realización de nuestro trabajo.

Consideraremos a continuación los diversos aspectos mencionados en forma general y en relación con las características de nuestra instalación experimental para describir después nuestro equipo experimental en particular. Una exposición general sobre los problemas involucrados en la técnica del efecto Raman se encuentra en : K.W.F. Kohlrausch . "Der Smekal-Raman Effekt ", pag. 17 a 50 de la colección "Struktur der Materie" (1931); en J.H. Hibben "Der Raman effect and its chemical applications ", pag. 25 a 44, (1931). Así mismo hay una abundante bibliografía en el artículo de este último autor en el Chemical Review del año 1933 y en el excelente artículo general de M. Bourguet y L. Piaux en el Tomo II, pag. 433 del "Traité de Chimie organique" publicado bajo la dirección de V. Grignard.

2.- Fuentes de luz excitadora.-(Mecheros).- La utilización de la lámpara de cuarzo a vapor de Hg como fuente de radiación discontinua apta para proporcionar radiaciones practicamente monocromáticas de intensidad conveniente (mediante la intercalación de filtros adecuados) y en una región espectral útil para la excitación del fenómeno Raman, se puede decir que es casi general. Aunque su forma y características de funcionamiento difieren según que sea alimentada con corriente continua o alternada consta en general, de un tubo de cuarzo fundido dentro del cual se establece el arco de Hg que en el modelo alimentado por corriente continua consiste en un pincel luminoso aproximadamente cilindrico de un poco más de una decena de centímetros. El tubo va unido a dos piezas laterales de cuarzo horizontales y perpendiculares al tubo por medio del mercurio de las cuales se realizan los contactos electricos con los electrodos metalicos. La característica fundamental de estos mecheros es que el arco se establece en el interior de un recinto de cuarzo de modo que la presión interior del vapor es independiente de la presión atmosférica (contrariamente a lo que ocurre en el arco abierto). Como el vapor del Hg, que constituye el medio conductor para el establecimiento del arco, esta en presencia de la fase líquida, la presión interior es la del vapor a la temperatura a la cual opera el arco. Esta presión es muy baja cuando el arco esta frio y alcanza valores del orden de la presión atmosferica o mayores en las condiciones de funcionamiento normal. Existen numerosos tipos de mecheros de cuarzo a vapor de Hg * difiriendo unos de otros por sus características geometricas, presión y temperatura interiores correspondientes al regimen estacionario de funcionamiento, corriente consumida, voltage exterior aplicado y el tipo de radiación proporcionado que depende no solo de los factores anteriores sino tambien de la transparencia de la envoltura de cuarzo: El límite del espectro ultravioleta esta impuesto precisamente por esta condición.

*Una descripción detallada de su evolución y modelos actuales así como de sus características se encuentra en Ellis and Wells "The chemical action of ultraviolet rays" 1941.

El arco de Hg emite un espectro discontinuo que se extiende desde la región infrarroja (desde los 12.000 Å aproximadamente) hasta la ultravioleta extrema (1800 Å). Dentro de este amplio intervalo de longitudes de onda se han descrito alrededor de un centenar de líneas para el espectro del mercurio (41); pero de este conjunto numeroso de líneas solo son utilizadas para la excitación del fenómeno Raman un número muy reducido de ellas que son suficientemente intensas; estando satisfactoriamente separadas en la región comprendida entre 5500 Å y 2500 Å. De lo que la intensidad de la luz difundida es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia de la luz excitadora, lo que hace que la línea $\lambda = 2500$ Å resulte 16 veces más eficiente que la $\lambda = 5000$ Å, se comprende el interés que hay en desplazarse hacia la región ultravioleta. Las limitaciones a esta regla están impuestas por el grado de transparencia que exhiban los elementos ópticos refringentes que tienen que ser atravesados por la radiación y por las acciones fotoquímicas o de fluorescencia que pueden originarse. La tabla adjunta (42) contiene las líneas más intensas de utilización frecuente de espectrografía Raman y las líneas débiles situadas en esa región, y cuyo conocimiento es de importancia para evitar errores de correlación en ciertos casos.

En la investigación de regularidades en los espectros y sus conexiones con estructura atómica es común, por su utilidad, caracterizar una línea por el número de ondas por cm (ν) (o vibraciones por cm) más bien que por el número de vibraciones por segundo (ν') (o frecuencia). Si la longitud de onda se expresa en unidades Ångström (λ) se verifica (λ' en cm) :

$$\lambda' \nu' = c \quad ; \quad \lambda \nu = 3 \times 10^{10}$$

donde $c = 3 \times 10^{10}$ cm = velocidad de la luz en el vacío. Y también, dividiendo la

ESPECTRO DEL ARCO DE MERCURIO

<u>Longitud de onda λ</u>	<u>Inversas</u>	<u>No. de ondas</u>	<u>Intensidad</u>
<u>3680,1</u>	<u>27386</u>	<u>27388</u>	100
3684,8	27361	27353	50
3683,1	27299	27291	30
<u>4046,6</u>	<u>24712</u>	<u>24705</u>	100
4077,8	24523	24516	30
4108,2	24342	24334	5
<u>4839,3</u>	23045	23039	20
4347,5	23002	22995	40
<u>4358,3</u>	<u>22944</u>	<u>22938</u>	100
4319,0	20341	20336	10
<u>5460,7</u>	<u>18313</u>	<u>18308</u>	100
5769,6	17333	17328	40
5790,7	17270	17265	20

última expresión por o:

$$\lambda \nu = 10^8 \quad ; \quad \nu = \frac{10^8}{\lambda} \quad (1)$$

que permite obtener la frecuencia en ondas por cm. expresando la longitud de onda en Å. Tanto ν como λ representan valores en el vacío y por tanto para calcular dichos valores deberá pasarse de λ_{air} a $\lambda_{\text{vac.}}$ ($= \lambda$) y mediante (1) al número de ondas *. Si para la longitud de onda considerada es n el índice absoluto del aire, es inmediata la relación :

$$\lambda_{\text{vac.}} = \lambda_{\text{air.}} \cdot n \quad (n > 1) \quad (2)$$

*Para 2000 Å se trabaja ya con los valores correspondientes al vacío pues son casi siempre medidas las longitudes de onda con espectrografos a vacío.

Es decir, el valor de λ determinado en el aire, es ligeramente menor que el correspondiente valor en el vacío. Para el número de ondas por cm. en el vacío se tendrá:

$$\nu_{vac.} = \frac{10^8}{\lambda_{vac.}} = \frac{10^8}{\lambda_a \cdot n} = \frac{\nu_a}{n} \quad (3)$$

En realidad resulta más práctico calcular $\lambda_{vac.}$ aplicando un factor de corrección a λ_a ; en efecto de (2) resulta:

$$\lambda_{vac.} = \lambda_a = \lambda_a (n-1)$$

Es decir:

$$\lambda_{vac.} = \lambda_a + \lambda_a (n-1)$$

Para una temperatura de 16°C el factor (n-1) se calcula mediante la siguiente fórmula de dispersión (43):

$$(n-1) \cdot 10^7 = 2726.43 + \frac{12.288}{\lambda^2 \cdot 10^{-8}} + \frac{0.3555}{\lambda^4 \cdot 10^{-16}} \quad (4)$$

donde λ está expresada en Å. Los valores calculados por Meggers y Peters para (n-1) y para $\lambda_a(n-1)$ en función de λ_a están reproducidos en Baby (43) (pag.128) para λ_a entre 10.000 Å y 3750 Å.

Las líneas más importantes del arco de Hg en relación con su utilización para la excitación del efecto Raman son las 2537 Å, 4047 Å y 4358 Å. La línea verde de 5461 Å puede ser eventualmente utilizada especialmente si es esencial reducir la descomposición fotoquímica de la sustancia difusora o la fluorescencia. Ello conduce naturalmente a tiempos de exposición más prolongados. El espectro de líneas del Hg exhibe un fondo continuo débil que ha sido atribuido en parte a incandescencia pero que prácticamente no molesta.

3. Filtros.- Su utilización es indispensable cuando se trata de investigar una sustancia por primera vez y se desea reducir al mínimo los errores vinculados a las correlaciones de las líneas Raman y sus correspondientes radiaciones excitadoras. Claro que su utilización reduce considerablemente la intensidad del efecto por la absorción de energía radiante que tiene lugar aún para la radiación transmitida. Ello determina la necesidad de duplicar y hasta cuadruplicar los tiempos de exposición para obtener ennegrecimientos satisfactorios. Tienen la ventaja de reducir la intensidad del fondo continuo y una adecuada elección puede permitir la eliminación de la radiación ultravioleta lejana y próxima con la correspondiente ventaja de la supresión de efectos de fluorescencia o fotoquímicos en general. Una cualidad muy importante que debe exhibir es la estabilidad pues de lo contrario varían sus propiedades filtrantes como resultado de las modificaciones inducidas por la radiación absorbida. Trabajando en la región visible, los cambios en cuestión se pueden considerar suficientemente lentos como para que las propiedades de absorción selectiva se puedan considerar constantes durante un largo periodo de tiempo. Su elección está condicionada por el principio general de alcanzar el máximo monocromatismo con la mínima pérdida de intensidad. Siendo las líneas de $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ y $\lambda = 4358 \text{ \AA}$, las usadas preferentemente se ha intentado dar con líquidos o soluciones de sales coloreadas (inorgánicas o colorantes orgánicos) dispuestas en células de vidrio de caras paralelas, o vidrios coloreados que permitan una máxima separación. En la práctica no existe un filtro que proporcione una radiación absolutamente monocromática.

La solución standard para la retención de todas las radiaciones del arco de Hg excepto la $4358 \text{ \AA}$ es la de sulfato de quinina en medio ácido que exhibe la desventaja de descomponerse durante exposiciones prolongadas. Una solución muy eficiente es la descrita por Pfund (44) consistente en una solución de NO_2Na que en una capa de 12 mm. transmite 65% de la $4358 \text{ \AA}$ y solo 1% de la $4047 \text{ \AA}$; tampoco es muy estable. Sannié, Amy y Porémsky (45) utilizando un filtro constituido por una solución al 5% de nitrobenzén y conteniendo 0.01 % de rodamina 5G. Extra en etanol consiguieron con una capa de 1 cm. de espesor una transmisión de 95% para la $4358 \text{ \AA}$. y sus

acompañantes inmediatos y de 0.1% para la 4046 Å y 4813 Å. El vidrio GG₃ de Schott retiene practicamente la 4047 y 3650 Å. Para el aislamiento de la 4047 Å Krishnamurti (46) ha usado la sal sódica de la octocresolftaleina y West y Farnsworth (47) el paranitrotolueno. El vidrio violeta UG₃ de Schott desiene la 4358 permitiendo el pasaje de la 4047 Å. Para la eliminación de casi toda la región ultravioleta sirve el vidrio casi incoloro GG₂ de Schott.

Un aspecto importante vinculado a la estabilidad de los filtros es la necesidad de protegerlos del terioro provocado por un calentamiento excesivo: para ello se intercala, en general, entre el filtro y la fuente luminosa (mechero de mercurio) un recipiente de vidrio (cubeta) de caras paralelas por el cual hay permanente circulación de agua durante el periodo de trabajo de la lampara.

§ 4.- Métodos de iluminación.- Raman (23,27) iluminaba el líquido en estudio colocandolo en un bulbo esferico del vidrio conforme al esquema de la figura I la luz del arco de Hg era concentrada en el centro del bulbo por medio de una gran lente. Este dispositivo experimental exhibe una potencia luminica muy debil y resulta poco racional para el estudio del efecto Raman. Un perfeccionamiento notable en este sentido se debe a R.W.Wood (48) quien logra intensidades de excitación mucho mayores reduciendo los tiempos de exposición en algunos casos a minutos. En la instalación de Wood, utilizada por Kohlrauch, y esquematicamente representada en la figura II, la imagen de la fuente luminosa (M) en el interior del medio difusor (C) se logra por reflexión en las superficies internas especulares de las paredes del recipiente cilindro-
 eliptico (E) que contiene al tubo con la substancia y al mechero de cuarzo *

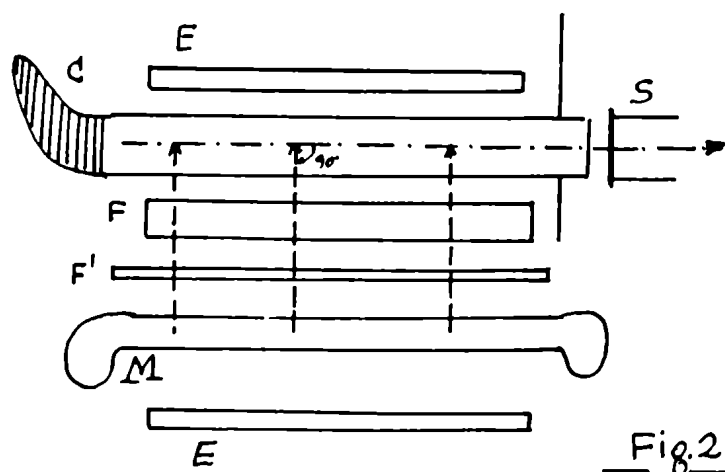


Fig.2

Estos dos elementos se hallan dispuestos paralelamente y en la línea de los focos. De esta manera todo rayo que parte del haz luminoso rectilíneo del mechero incide por reflexión en el foco con el líquido difusor. F es un filtro líquido y F' otro filtro de vidrio adicional para obtener un mayor monocromatismo. La luz que penetra por la ranura S al espectrografo llega según una dirección normal a la de propagación quedando así reunida el mismo cualquier rayo proveniente de la lámpara ya que solo interviene que llegue a S la luz difundida por las moléculas en estudio. Con este dispositivo experimental se puede reducir hasta 1/20 los tiempos de exposición en relación al método primitivo de iluminación de Raman.

La fuente luminosa se puede lograr de dos maneras mediante un sistema de lentes condensadoras de acuerdo al montaje de Dauro (11). Las ventajas de esta disposición experimental (el mechero se encierra en una lámpara, protección del operador, reducción del calentamiento del medio difusor, fácil intercalación de filtros) puede decirse que ya no son exclusivas frente a las lámparas más modernas diseñadas para el estudio del efecto Raman y ensambladas compactamente sobre la base del dispositivo experimental de Dauro (Figura 11). Una lámpara de este tipo, modelo Zeiss, con mechero de cuarzo y cubeta de refrigeración, en montura metálica, con pantalla metálica para quitar luz, y montada sobre un eje con dispositivo de basculación para el ascenso del mechero, ha sido utilizado en nuestro trabajo y será descrita más detalladamente más adelante.

§ 5.- Espectrografo.— Las propiedades específicas del efecto Raman han impuesto la necesidad de diseñar espectrografos respondiendo a ciertas características entre las cuales las más importantes son: gran luminosidad, elevada dispersión, buen poder separador, campos planos para la utilización de placas rígidas y alta velocidad.

* Originalmente, E, E' eran simplemente dos techos metálicos reflectores y C estaba parcialmente abrazado por un semi cilindro hueco reflector de aluminio.

El poder separador (distancia mínima entre dos puntos para que al instrumento proporcione todavía imágenes nitidas de los mismos) está en general limitado por la difracción del objetivo y por la estructura o grano de la placa sensible. Si una onda monocromática de longitud de onda λ llega al objetivo fotográfico según un ángulo de incidencia ω , la teoría ondulatoria permite calcular para el radio ρ del primer anillo de difracción el valor:

$$\rho = \frac{1.22 \lambda}{2n \sin \omega} \quad (5)$$

donde n es el índice absoluto de refracción del medio que rodea a la lente-objetivo de la cámara que prácticamente es igual a 1. Como además

(fig. 3) :

$$2 \sin \omega = \frac{d}{f}$$

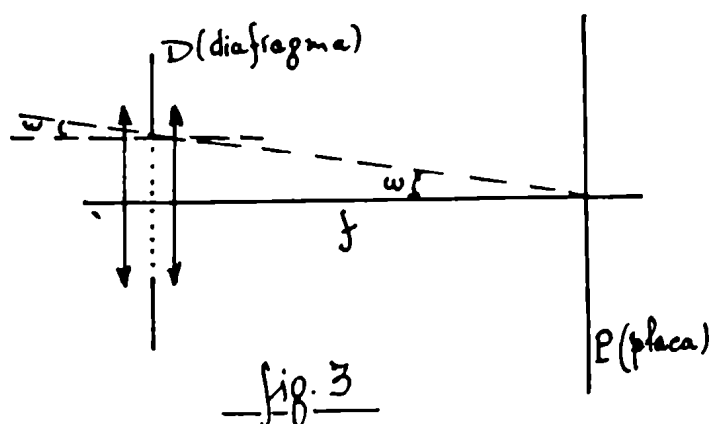
donde d es el diámetro del diafragma del objetivo, resulta reemplazando en (5)

$$\rho = \frac{1.22 \lambda}{d} \cdot f \quad (5')$$

El cociente $f/d = N$ caracteriza precisamente al diafragma diciéndose que el objetivo está diafragmado en $f : N$ (apertura efectiva). Resulta pues para el poder separador el valor:

$$\rho = 1.22 \lambda \cdot N \quad (5'')$$

En general, para los espectrografos especialmente diseñados para el estudio del efecto Raman (u otras aplicaciones espectrográficas de características similares) la apertura efectiva varía entre $f : 3$ y $f : 7$. Así, en el modelo descrito por Bourguet (50) el objetivo fotográfico está diafragmado en $f : 4.7$. Como la distancia focal es $f = 47,0$ cm. resulta un diametro de apertura util de 10,0 cm.



Como la iluminación e correspondiente al plano imagen del objetivo está dada por (51) :

$$e = \frac{\pi}{4} \cdot T \cdot E \cdot \left(\frac{2R}{f} \right)^2$$

donde E es una constante de la fuente luminosa (brillo), T un coeficiente de transparencia del objetivo y 2 R el diametro de la abertura útil. Resulta:

$$C = \frac{\pi}{4} T \cdot E \cdot \frac{1}{N^2} \quad (6)$$

vale decir, cuanto menor es N tanto mayor es la intensidad luminosa que alcanza la placa. Por lo tanto y de acuerdo con la (6) los tiempos de exposición serán proporcionales a los cuadrados de N, Para dos fotografías obtenidas en las mismas condiciones de iluminación pero diafragmando f:4, y f:6, los tiempos de exposición estarán entre si respectivamente como 16 : 36.

En general, es siempre posible colocarse en condiciones de abertura del diafragma del objetivo de modo que β resulte inferior a la distancia C mínima entre dos puntos que el grano de la placa permita distinguir. Para las placas comunes de gelatino-bromuro esa distancia es del orden de 20μ (para las de colodio es algo menor). Por lo tanto si la longitud de onda de la luz es del orden de $4000 \text{ \AA}$ se tendrá que :

$$\beta = 1.22 \lambda \cdot N < C$$

$$N < \frac{C}{1.22 \lambda} = \frac{2 \times 10^5}{1.22 \times 4 \times 10^3} \approx 40$$

En las condiciones corrientes, el poder separador esta pues limitado solo por la estructura de la placa. De (5') se obtiene:

$$\frac{\beta}{f} = \frac{1.22 \lambda}{d}$$

donde β/f es la distancia angular entre el máximo principal y 1 primer anillo de difracción de los que rodean a la imagen principal. Tratandose de dos rayas que se desean separar o "resolver " el ángulo mínimo $d\theta$ que pueden exhibir para que se efectue justamente dicha separación es precisamente según Lord Rayleigh (Baly, pag.

$$63) : \quad d\theta = \frac{\beta}{f} = \frac{\lambda}{d} \quad (7)$$

donde λ es la longitud de onda media de los dos rayos que se desean separar.

Ahora bien, se sabe que para condiciones

de mínima desviación (que se supone son

las de la figura 4) se verifica:

$$n = \frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \beta} = \frac{\text{sen } \alpha'}{\text{sen } \beta'} = \frac{\text{sen } (\theta + A)/2}{\text{sen } A/2} \quad (8)$$

Por otra parte, la variación del índice de refracción con la longitud de onda puede expresarse por:

$$n = n_0 + \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)^a} \quad (9) \quad \text{fig. 4}$$

donde n_0 , λ_0 , c , y a son constantes. Si $a \approx 1$ resulta:

$$\frac{\delta n}{\delta \lambda} \approx - \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)^2} \quad (10)$$

De la (8) se obtiene (derivando n respecto de θ)

$$\frac{\delta \theta}{\delta n} = \frac{2 \text{sen } A/2}{\sqrt{1 - n^2 \text{sen}^2 A/2}} \quad (11)$$

Resulta así, para la dispersión D (teniendo en cuenta (10) y (11) :

$$D = \frac{\delta \theta}{\delta \lambda} = \frac{\delta \theta}{\delta n} \cdot \frac{\delta n}{\delta \lambda} = - \frac{2 \text{sen } A/2}{\sqrt{1 - n^2 \text{sen}^2 A/2}} \cdot \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)^2} \quad (12)$$

La (12) muestra la relación existente entre el valor de la dispersión y la longitud de onda: cuanto más nos desplazamos hacia el ultravioleta (menores λ) tanto mayor será la dispersión. Si $t = NS$ = espesor correspondiente al prisma en la base, resulta de la figura 4 y teniendo en cuenta (11) :

$$\frac{NS}{NM} = \frac{t}{d} = \frac{2 \text{sen } A/2}{\sqrt{1 - n^2 \text{sen}^2 A/2}} = \frac{\delta \theta}{\delta n}$$

Es decir:

$$d\theta = \frac{t \delta n}{d} = \frac{\lambda}{d} \quad (13)$$

multiplicando (13) por $d/d\lambda$:

$$d \frac{\delta\theta}{\delta\lambda} = \frac{\delta n}{\delta\lambda} t = \frac{\lambda}{d\lambda} \quad (14)$$

La relación $\lambda/d\lambda$ entre el valor medio de las longitudes de onda correspondientes a dos líneas que pueden ser fácilmente separadas mediante el espectrógrafo y la diferencia de las longitudes de onda de dichas líneas, constituye otra forma de expresar el poder separador. La (14) muestra que el poder separador es igual al producto de la apertura efectiva de la lente telescópica por la dispersión. Para una dada dispersión, el poder separador depende directamente de la apertura del instrumento (como es lo dice la 5ª). En realidad, el valor del poder separador está afectado por el ancho y forma de la ranura: cuanto menor es el ancho de la ranura tanto mejor es el poder separador aún cuando disminuye la iluminación. En la práctica el ancho de ranura ordinario es varias veces el valor teórico $f \cdot \lambda / 4 d$ (12) donde f es la distancia focal de la lente colimadora y d el diámetro.

Los equipos espectrográficos con dispersiones del orden de 30 Å por mm. se pueden considerar poco adecuados para medidas exactas de longitudes de onda, especialmente en trabajos de investigación. Actualmente los espectrografos modernos permiten trabajar con dispersiones que alcanzan valores del orden de las unidades de angstrom para la región próxima a los 4000 Å y 15 a 20 Å por mm. hacia la región de los 8000 Å. Los espectrografos del más alto poder dispersivo se hacen ya muy costosos y se restringen a investigaciones de orden menos general (estudio de sustituciones, mezclas isotópicas, etc.).

La utilización de longitudes de onda de luz excitadora del orden de 3400 Å está ya caracterizada por la fuerte absorción de la misma por el vidrio debiendo reemplazarse por el cuarzo. En principio, se podría usar radiaciones hasta de 1850 Å en espectrografía de cuarzo. A partir de este valor las dificultades se hacen ya considerables pues el cuarzo mismo se hace fuertemente absorbente y la gelatina de la placa fotográfica se revela tan opaca a la radiación que esta ya no actúa sobre los finísimos granos de bromuro de plata emulsionados en la gelatina.

Dado que, como ya se dijo la intensidad de las líneas Raman es tanto mayor cuanto mayor es la frecuencia de la luz excitadora, se comprende que haya interés en que el espectrografo permita desplazarse hacia la región de ondas cortas con la menor pérdida de intensidad. Ilustran las consideraciones anteriores el interesante ejemplo siguiente de Hilsen : "Con un espectrografo de cuarzo con abertura de $f:6$ y utilizando $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ para la excitación el espectro Raman del alcohol metílico puede obtenerse en solo 5 minutos de exposición. Si se utilizara un espectrografo de vidrio con abertura de $f:10$ y $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ se requeriría 4 horas de exposición. Para el caso del agua la relación de los tiempos de exposición sería media hora a 24 horas. Y si se utilizara filtros durante la experiencia la relación sería de media hora a 5-6 días". En la práctica los tiempos de exposición no pueden prolongarse excesivamente por los riesgos del apagado del mechero (especialmente si se han de efectuar medidas de intensidad), por las variaciones de temperatura, vibración del espectrografo, excesivo ennegrecimiento de las líneas no desplazadas (especialmente si la ranura del espectrografo no es muy estrecha). Este último inconveniente se ha salvado intercalando filtros antes que la luz difundida penetre en el espectrografo (en casos especiales).

§ 6.- Placas fotograficas.- Variando la intensidad de las líneas Raman de una sustancia a otra en igualdad de todas las demás condiciones, la elección de la placa dependiera de la velocidad del espectrografo, de la línea excitadora a utilizar, de la debilidad de las líneas en estudio, del grado de detalle que se desea obtener, especialmente si se han de efectuar registros microfotométricos. En general, utilizando las 4358 y 4047 $\text{\AA}$ como excitadoras, lo que motivará que las líneas Raman estén en la región espectral comprendida entre 4000 $\text{\AA}$ y 5300 $\text{\AA}$, es indispensable la utilización de placas de la más alta velocidad aun a costa de la pequenez de grano. La utilización de las 5460 $\text{\AA}$ del Hg exhibe el doble inconveniente de la caída de intensidad de acuerdo con la ley de λ^{-4} y de la pérdida de sensibilidad de la placa para esa región. Se impone el uso de placas pancromaticas. Con buena abertura se puede usar placas más lentas y grano fino.

Estas últimas se imponen si se han de efectuar registros microfotográficos. Así mismo importa usar reveladores de grano fino y alto contraste.

§ 7.- Medidas de las longitudes de onda de las líneas.- La lectura de las líneas en los clichés se efectúa por lo general con un comparador con tornillo micrométrico permitiendo apreciar 10^{-3} mm. Es muy cómodo la utilización del espectro del Fe (arco o chispa) como espectro de referencia debido a las numerosas líneas que exhibe. En este caso se puede obtener el espectro Raman bordeado por encima o por debajo (o por ambas partes) por el espectro de referencia. El cálculo de las líneas se puede efectuar por interpolación lineal directa si las líneas están muy próximas o por aplicación de alguna de las fórmulas de interpolación. Así mismo, la interpolación puede efectuarse en forma gráfica para lo cual hay que dibujar la curva de dispersión del espectrografo (más adelante damos la obtenida para el espectrografo utilizado por nosotros para dos regiones espectrales contiguas): esta curva, como es sabido, vincula las desviaciones con las longitudes de onda (o número de ondas). Para su obtención basta leer en el comparador las posiciones de las líneas bien conocidas de un espectro de referencia (Fe por ejemplo previamente individualizadas por comparación cuidadosa con el mapa o carta del espectro *) y representar las desviaciones leídas en función de λ (o ν): la curva no debe presentar ningún punto a que corresponda un cambio brusco de dirección y debe ser confeccionada con el mayor número posible de puntos. Para ello es necesario utilizar espectros metálicos de líneas (chispa); pero dado el gran número de líneas que exhiben y la posibilidad de establecer en algunos casos una correspondencia incorrecta entre una línea dada y su longitud de onda, es muy cómodo y hasta indispensable superponer al espectro metálico un espectro de gas (Hg, He, H) encerrado a presión reducida. La curva de dispersión obtenida con las

* Sirven para tal fin los mapas de líneas y las tablas de longitudes de onda que están consignadas en la bibliografía (53, 54, 55, 56).

líneas de estos gases se puede realizar de modo que todos sus puntos se puedan considerar absolutamente correctos. Mediante estos puntos pueden individualizarse más cómodamente los del espectro metálico por aproximaciones sucesivas en algunos casos.

Para la determinación de la longitud de onda de una línea desconocida la fórmula de interpolación de Hartmann da excelentes resultados si el intervalo de longitudes de onda dentro del cual están comprendidas las tres líneas conocidas no es muy amplio ($< 200 \text{ \AA}$). Dicha fórmula es la representada por (9) que puede ponerse también:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{(n - n_0)^{1/a}} \quad (15)$$

donde λ_0 , c , n_0 y a son constantes. Para el caso en que el intervalo espectral considerado no sea mayor que 100 $\text{\AA}$ el valor de a ($= 1/2$) se puede hacer igual a 1 lo que introduce una gran simplificación.

Además, en lugar de los índices de refracción se puede poner los ángulos de desviación o mejor aún las distancias entre las líneas referidas a una posición de 0 que en general, es una de las tres líneas que se necesita conocer para que aplicada a ellas la (15) se pueda calcular las constantes. La (15) queda así:

$$\lambda_x = \lambda_0 + \frac{c}{d_0 - dx} \quad (16)$$

donde $d_x = l_x - l_0$ (l_x : lectura correspondiente a la línea de longitud de onda λ_x y l_0 : lectura para una posición arbitraria de referencia, origen de las lecturas).

Si λ_1 , λ_2 , λ_3 , son las longitudes de onda conocidas de 3 líneas bien individualizadas se tiene:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_0 + \frac{c}{d_0 - d_1} & (17a) \\ (17) \quad \lambda_2 &= \lambda_0 + \frac{c}{d_0 - d_2} & (17b) \\ \lambda_3 &= \lambda_0 + \frac{c}{d_0 - d_3} & (17c) \end{aligned}$$

Como es en general 1, el origen de las lecturas, es $d_1 = 0$. De las (17) sale:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \Delta \lambda_{12} = \frac{c d_2}{d_0 (d_0 - d_2)} \quad d_0 (d_0 - d_2) = \frac{c d_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

$$\lambda_3 - \lambda_1 = \Delta \lambda_{13} = \frac{c d_3}{d_0 (d_0 - d_3)} \quad d_0 (d_0 - d_3) = \frac{c d_3}{\lambda_3 - \lambda_1}$$

De las anteriores resulta:

$$(18) \quad \underline{c = m d_0} \quad \text{donde:} \quad m = \frac{d_2 - d_3}{\frac{d_3}{\Delta \lambda_{13}} - \frac{d_2}{\Delta \lambda_{12}}} \quad (18')$$

De (18) y (17a) resulta:

$$\underline{\lambda_0 = \lambda_1 - m} \quad (19)$$

Haciendo:

$$s = \lambda_2 - \lambda_0 \quad (20)$$

Resulta de (17b)

$$\underline{d_0 = \frac{s}{s - m} d_2} \quad (21)$$

Por tanto, se calcula m con (18') y mediante este se halla λ_0 con (19); luego se calcula s con (20) y d_0 con (21); y finalmente c con (18). Es también posible aplicar la formula de interpolación de Hartmann a un registro microfotométrico de la placa en estudio. Ello resulta particularmente útil cuando la línea es muy débil y no es posible medir su posición en el comparador con una exactitud aceptable por resultar poco visible.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

I.- Equipo utilizado.

El equipo espectrografico utilizado en nuestro trabajo comprende esencialmente:

1) Una lámpara "Zeiss" como equipo de iluminación formada por un mechero de cuarzo, una cubeta de refrigeración de vidrio con reborde metálico, un recipiente de cristal para contener el liquido difusor (célula Raman) un filtro de vidrio y el sistema óptico adyacente al tubo difusor y acoplable a la lámpara.

2) Un espectrografo "Zeiss" especialmente diseñado para estudios del tipo del espectro Raman con gran luminosidad y definición de las líneas espectrales y formado de :

a) Un amazon con un sistema de tres prismas de cristal y tornillo micrométrico para el enfoque de las diversas regiones espectrales y estructurado para trabajar a desviación constante.

b) Un tubo colimador con una lente colimadora de 300 mm. de distancia focal y diametro de 60 mm. ($N = f:d = 5$), y por tanto de abertura efectiva $f:5$; con ranura de precisión controlable con tornillo micrometrico y un prisma en angulo recto a la entrada del tubo para la obtención de los espectros de comparación.

c) una cámara con objetivo fotografico de distancia focal (f) de 840 mm. y diametro de lente de 60mm. (abertura de la lente $f : 14$, pero abertura util o efectiva de $f : 17$). Esta cámara es de gran dispersión siendo necesario fotografiar el espectro completo en cuatro secciones.

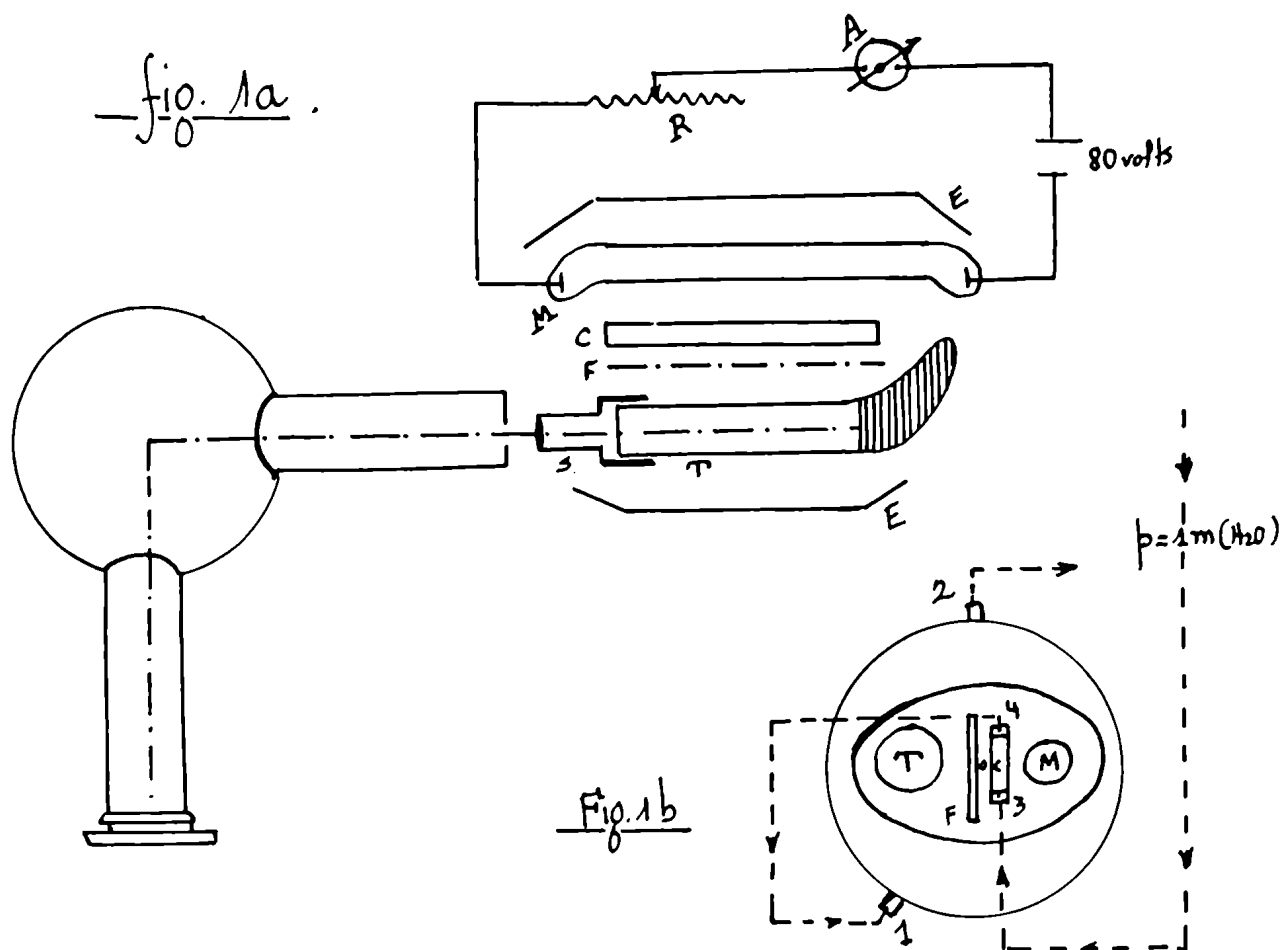
d) Un chasis para adaptación de la placa fotografica con formato de placa rectangular de 3,5 cm x 12,0 cm. y un vidrio despolido especial para observación visual directa.

3) Elementos accesorios formados por: Una resistencia variable para 3-4 amperes y de aproximadamente 700 Ω para control de la corriente que alimenta el

mechero; un amperímetro térmico; un voltímetro; un dispositivo de seguridad de funcionamiento automático para la interrupción de la corriente en caso de detenerse la circulación continua del agua refrigerante en el circuito de la misma.

4) Un generador de chispas a voltaje variable entre 8000 y 12.000 volts. (modelo Zeiss) y el dispositivo para el soporte de los electrodos (eclateur). Para el espectro de referencia se utilizó directamente clavos de hierro y además el espectro proporcionado por una lámpara de He-Hg.

La disposición relativa de los diversos elementos están esquemáticamente representados en la figura siguiente:



El equipo de iluminación..- Las características más importantes del equipo de iluminación son las siguientes. La lámpara está constituida por un recinto cilindro-elíptico provisto de una camisa metálica de refrigeración que cubre comple-

tamente a la misma hasta las paredes laterales; de esta manera se evita rodear el tubo difusor de una camisa refrigeradora (método original de Wood, aplicado también por Kohlrausch) con lo cual se reducen las dimensiones de la sección elíptica. Las características geométricas de la lámpara están precisamente impuestas por esta necesidad, vale decir: reducir al mínimo las dimensiones del hueco reflector obteniéndose así un máximo de potencia luminosa. En este sentido, la extensión del eje longitudinal del cilindro elíptico está determinada por la longitud del tubo central del mechero M (fig 1 a) y el eje mayor de la sección transversal elíptica (figura 1 b) está determinado por el diámetro del recipiente R que ocupa uno de los focos (el otro lo ocupa el mechero de cuarzo).

La superficie interna E del cilindro-elipse está totalmente recubierta de una capa reflectora; así mismo, para aprovechar para la iluminación la luz reflejada sobre las superficies de los cierres del cilindro, están trabajadas las tapas en su cara interna para actuar como superficies reflectoras;

Durante el funcionamiento de la lámpara hay producción de ozono que parece ser la causa de que los espejos se vuelvan mates con el tiempo. Para reducir este efecto, uno de los cierres laterales, lleva adosado a un tubo metálico que desemboca por uno de sus extremos al nivel del mechero y que se conecta a una trompa de agua por el otro extremo para la aspiración del ozono (O en figura 1 B). En lo posible, esta conexión debe realizarse con un tubo continuo de vidrio pues las gomas comunes son rápidamente deterioradas por el ozono. Nosotros hemos obtenido un buen resultado usando para las uniones goma entelada de un buen espesor.

Para la cómoda colocación de los filtros y para su preservación va en el plano medio del elipse una cubeta rectangular C de vidrio para la refrigeración, de 5 mm. de espesor y cuya altura corresponde aproximadamente al eje menor de la sección transversal elíptica y cuya longitud a la del eje longitudinal del cilindro elipse. Va ubicada de tal modo que entre la misma y la célula Raman (R) se puede colocar ventanas planas de vidrio (F : filtros) que se apoyan sobre una de las caras de la cubeta. Esta cámara de refrigeración es absolutamente indispensable pues

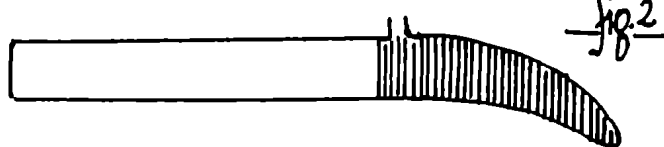
en ausencia de la misma el filtro quedaria inutilizado en pocos minutos por la elevación de temperatura ocasionada por la irradiación del mechero.

Las fotografías A,B,C y D adjuntas muestran distintos aspectos del equipo de iluminación y nos servirá de guia en la breve descripción de los detalles más importantes.

La fotografia A muestra la lámpara completamente armada, vista del lado opuesto al del sistema optico S (figura 1 A) y cuya visión está impedida por la pantalla negra qita-luz.

La fotografia B muestra la lampara del lado opuesto al de la fotografia anterior. Es perfectamente visible la abertura R que da cabida al recipiente con la sustancia a investigar que se coloca desde la derecha en la abertura circular y cuyo extremo plano debe justa ente encajar en el tubo cilindrico U en el que enchufa el tubo co teniendo el sistema óptico S (figura 1 a). El tubo para el líquido difusor, con una capacidad de aproximadamente 7 a 8 ml. , termina por el extremo izquierdo en un fondo plano (soplado) y grueso *) y luego pulido. El lado opuesto esta ennegrecido afin de eliminar las diversas fuentes de luz parasita proveniente de reflexiones multiples en el vidrio **. En la fotografia E de la Plancha II se puede apreciar la posición del tubo Raman desde una posición similar a la de la fotografia B

Cuando el dispositivo optico de ajuste S no está acoplado al tubo cilindrico Q,



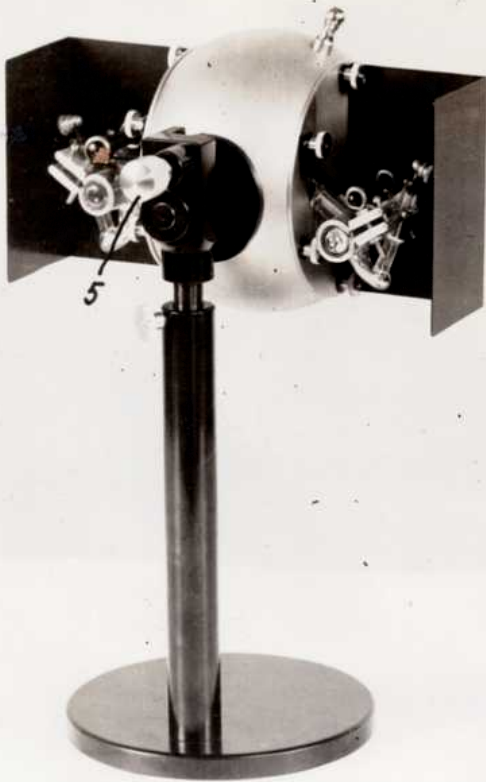
se puede adaptar a este diafragma (de 8mm y 12 mm) que comple-

* Wood (48) indica que se obtiene una superficie opticamente buena cementado un cubre de vidrio con balsamo de Canada.

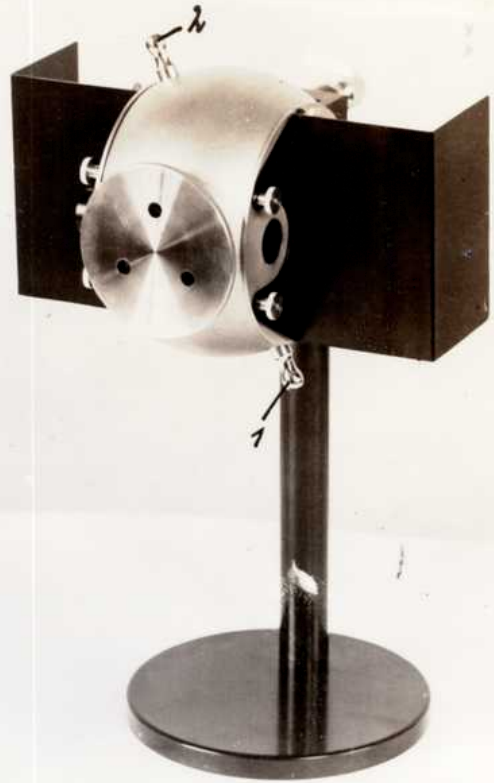
** Da muy buen resultado la pintura negra al Duco para automoviles.

Dispositivo de excitación

A



B



C



D



mentan el efecto de ennegrecimiento. Las indicaciones 1 y 2 de la fotografía B son las olivas para las conexiones de goma en el circuito de refrigeración, en la parte correspondiente a la camisa del espejo.

La fotografía C corresponde a una posición similar a la B pero habiendo retirado la pantalla izquierda y con el mechero ajustado a la lámpara.

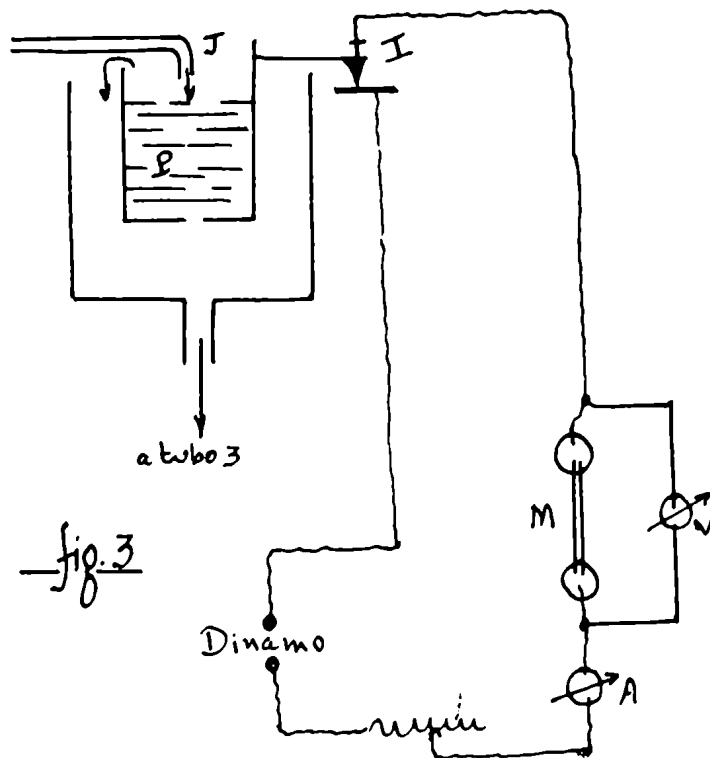
En tales condiciones pueden cambiarse fácilmente los filtros. Las olivas 3 y 4 están destinadas para la refrigeración de la cubeta de vidrio .

La fotografía D permite apreciar las condiciones propias para la puesta de la cubeta rectangular (6,5 x 6,7 cm.) con los rieles (endaduras C) para su ajuste en la lámpara. La cubeta consiste en dos placas de vidrio refundidas entre sí y con rebordes metálicos. Dos tiras de goma hermetizan la cubeta en sus lados menores. Una de las tiras está provista de dos perforaciones para el paso del agua al nivel de los tubos metálicos 3 y 4 ; se colocan estas tiras mediante una solución de goma diluida.

El agua de refrigeración debe entrar por el tubo 3 y salir por el tubo 4 para ser llevada de este hasta el tubo 1 para la refrigeración de la camisa exterior del espejo. Finalmente el agua sale por 2 desde donde es dirigida a la pileta. El circuito de agua fué instalado de tal modo que el agua llegaba a 3 con una presión de 1 metro de agua (mediante tubería de vidrio ajustada al techo del cuarto de trabajo).

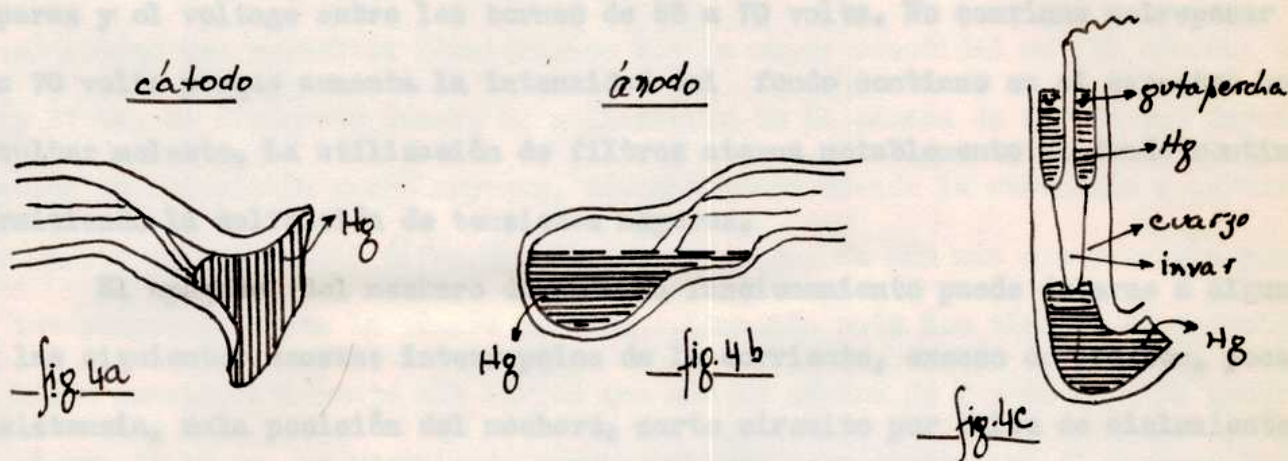
Es importante que mientras la lámpara este encendida la cubeta se encuentre permanentemente recorrida por agua pues de lo contrario esta comenzaría a hervir al poco tiempo y se rompería (aparte del deterioro en el filtro, supuesto que este ha sido intercalado). La figura 3 muestra esquemáticamente el dispositivo automático que interrumpe la alimentación de la lámpara si por cualquier causa se detu-

viera la circulación de agua. La variación de peso se produciría en P' en ese caso accionaría el interruptor I. En realidad su uso se justifica para el caso de exposiciones muy prolongadas. Nosotros hemos preferido en general, prescindir de él por el cuidado que a su vez exige pues las variaciones de presión en la red de canalización de agua destruye la relación adecuada entre los flujos de salida por L y de entrada por J.



Puesta del mechero.- Para colocar el mechero se retiran todas las placas de cierre excepto las dos placas más chicas cuyos tornillos de ajuste superiores se deben retirar igualmente. En estas condiciones se introduce el mechero en el armazon de la lámpara de modo que el polo negativo entre el primero por el lado izquierdo (fotografía D). Se coloca después las piezas de fijación del mechero sobre los pernos a rosca sujetandolas con arandelas y tornillos. El ajuste definitivo del mechero puede hacerse recién, después de haber colocado la cubeta de vidrio refrigeradora. Para ello, una vez que el tubo mechero ha quedado sujeto en la parte posterior se debe retirar nuevamente los tornillos; se quita la placa espejo angosta delantera con lo cual se puede girar comodamente el mechero tomándolo con la mano derecha colocándose la cubeta con la izquierda (de izquierda a derecha). Se vuelve a colocar la placa espejo delantera de cierre y se sujeta el mechero. Finalmente, se coloca la placa central de cierre con el tubo de aspiración que a su vez sujeta la cubeta y se realiza el ajuste definitivo del mechero en forma tal que el tubo central de cuarzo no tenga roce alguno con el borde de las aberturas circulares en las placas laterales metálicas.

Encendido del mechero.- Al efectuarse las conexiones del mechero con los terminales de la fuente de diferencia de potencial (dínamo en nuestro caso) debe cuidarse que el polo negativo se conecte del lado en que es mayor el espesor de pared del tubo. Su caracterización es muy fácil por la estructura marcadamente diferente que exhiben el cátodo y el ánodo. Como muestran las figuras 4 A y 4 B



el calibre interior en uno y otro son muy diferentes. En la figura 4 C se ve como están realizadas las uniones del Hg con los cables de alimentación.

Antes del encendido conviene comprobar la distribución del Hg en las masas de ambos electrodos : basta bascular dos o tres veces antes de cerrar el interruptor. Para encenderlo se bascula de modo que el ánodo se encuentre siempre en la parte alta. Así mismo debe cuidarse que este intercalada la resistencia pues como el mechero posee al principio una resistencia débil es fácil que se deteriore por la fuerte intensidad (10 a 15 amperes) que puede pasar al establecerse el corto circuito cuando el Hg desliza del ánodo al cátodo. Logrado el encendido se vuelve la lámpara a su posición normal, el Hg vuelve a pasar al ánodo y la superficie libre de este en el cono del cátodo comienza a "bailar" produciéndose al principio una evaporación brusca. Por el contrario en el ánodo la superficie libre se pone tranquila. Este comportamiento permite de inmediato detectar si ha habido inversión de la polaridad. La intensidad de la corriente es al principio de unos 3 a 3.5 amperes . Se reduce lentamente la resistencia intercalada si la corriente cae en el mechero, para evitar que se apague. Al entrar en régimen, la presión interior varía

de unas centésimas de mm de H_g (vacío inicial) hasta unos 760 mm.. Simultáneamente aumenta la temperatura interior con lo que aumenta la luminosidad. En general, para una presión de régimen de 1 atmósfera aproximadamente, la temperatura alcanza unos centenares de grados. Un exceso de presión puede provocar el apagado. En general, la corriente de régimen en todos nuestros experimentos ha sido de 2,5 amperes y el voltage entre los bornes de 55 a 70 volts. No conviene sobrepasar los 70 volts porque aumenta la intensidad del fondo continuo en el espectro hasta resultar molesto. La utilización de filtros atenúa notablemente el fondo continuo permitiendo la aplicación de tensiones mayores.

El apagado del mechero durante su funcionamiento puede deberse a alguna de las siguientes causas: interrupción de la corriente, exceso de presión, poca resistencia, mala posición del mechero, corto circuito por falta de aislamiento, polaridad invertida. Esta última circunstancia determina un calentamiento excesivo de la parte anódica (sin vidrio reforzado) que puede provocar pequeñas rayaduras y entrada de aire. Periódicamente el mechero es limpiado con alcohol, pues las impurezas que quedan depositadas por contacto en la pared de cuarzo ocasionan manchas difíciles de eliminar.

El equipo espectrográfico.- Se utilizó un espectrografo "Zeiss" de 3 prismas con las siguientes características :

Este espectrografo está estructurado para ser utilizado con 3 cámaras fácilmente intercambiables de distancias focales: 12, 27 y 84 cm. y una cámara a auto-colimación de $f = 130$ cm. Sus dos características más salientes son : gran luminosidad con muy buena definición de rayos. Debido a su gran luminosidad este espectrografo es particularmente apto para el registro fotográfico de fenómenos luminosos débiles como el efecto Raman (57).

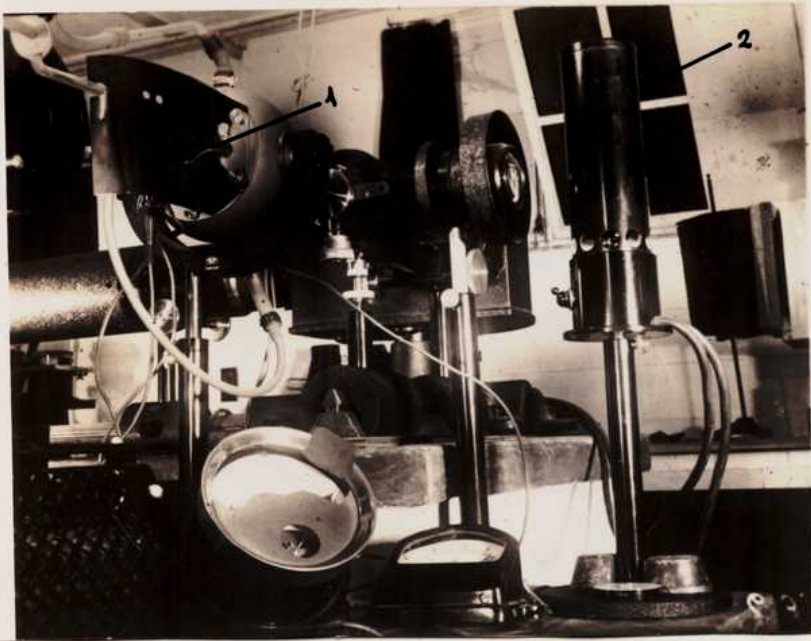
Para los 3 objetivos la abertura de la lente es de 60 mm. Como los prismas dejan pasar un haz luminoso de 5.4×3.7 cm. limitado parcialmente por la montura de la lente, la sección efectiva del haz utilizado es equivalente a la de un círculo de 5 cm. de diámetro. La abertura relativa útil de la cámara de $f = 12$

es por lo tanto de 1: 2,3 ; la de la cámara $f = 27$ cm. es 1: 5.5 y la de $f = 84$ cm es de 1: 17. (Para la cámara de auto colimación sería 1: 26). Nuestro equipo contaba solamente con la cámara de $f = 84$ cm. que representa características intermedias entre las de $f = 12$ y 27 cm. y la autocolimación. En realidad, si no se necesita una muy grande dispersión, los problemas que plantea el estudio del efecto Raman pueden ser resueltos técnicamente con la mayor comodidad en las cámaras de 12 y 27 cm. de distancia focal. La utilización de la cámara de $f = 84$ cm. impone tiempos de exposición mucho mayores, especialmente cuando la sustancia a investigar exhibe una muy débil difusión. En este sentido, es aún más desfavorable para la investigación Raman la cámara de auto-colimación pues los tiempos de exposición se hacen considerablemente más largos que con la cámara de $f = 84$ cm. En general, la cámara de 84 cm. se recomienda para estudio de estructura fina de líneas. Esta circunstancia explica los tiempos relativamente largos de exposición que hemos necesitado para la obtención de nuestros espectrogramas y señala las condiciones poco favorables para detectar líneas muy débiles que nos ha impuesto la utilización de dicha cámara.

Respecto de la dispersión, la tabla siguiente da los valores entre 7000 y 4000 Å.

λ (en Å)	mm / Å	Å / mm
7000	0,021	48
6000	0,036	28
5000	0,067	15
4500	0,11	9
4000	0,17	6

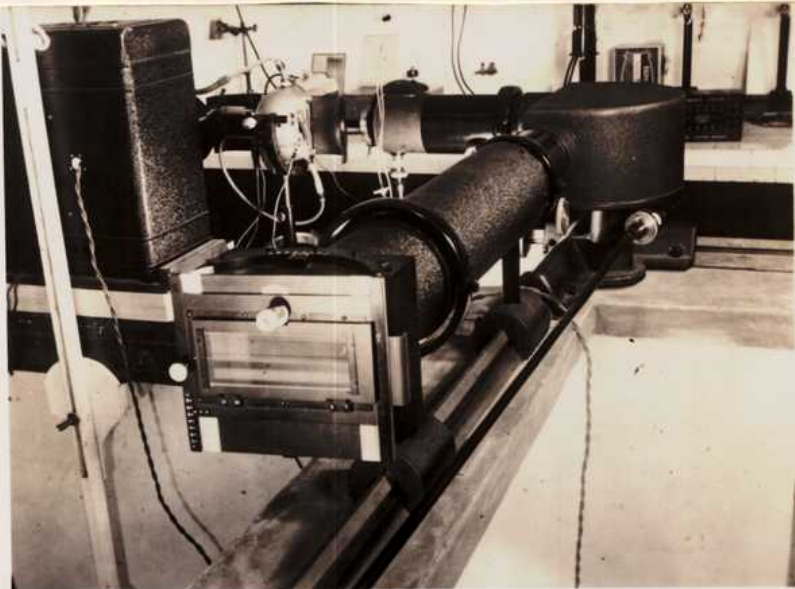
El formato del chasis para la cámara usada es de 4,5 x 12 cm. permitiendo su acoplamiento a la cámara obtener un ajuste completamente seguro. Para la observación directa del espectro visible se dispuso de un vidrio montado sobre chasis



1. Tubo con liquido difusor

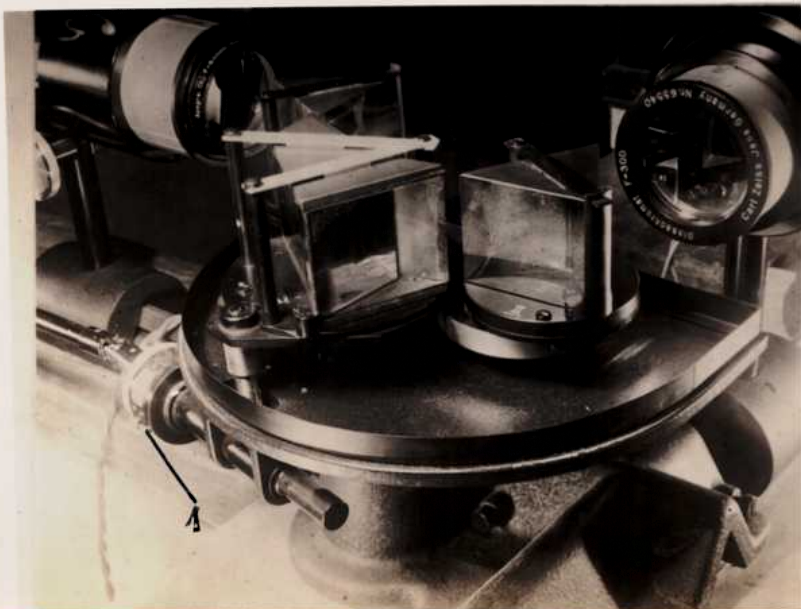
2. Espectro de referencia

Vista de conjunto
del equipo experimental



Sistema de 3 prismas

1. Tambor comanda ble a distancia.



una de cuyas mitades es transparente en tanto que la otra es despolida.

El sistema de prismas está compuesto de dos prismas ordinarios de 60° dispuestos simétricamente respecto de un tercer prisma de dispersión (se pueden ver en la fotografía de la plancha). Este sistema es regulable mediante un tornillo micrométrico (comandable a distancia pudiéndose colocar en el eje óptico una cierta longitud de onda. El tornillo acciona directamente el prisma central el cual transmite su movimiento a los prismas laterales de 60° .

El poder separador del instrumento corresponde al de 3 prismas de 60° con una longitud de base de 70 mm. Con la cámara de 84 cm. son separables dos líneas cuyo desplazamiento sobre la placa no sea menor a 0,015 mm. que es el orden de magnitud del poder separador de las emulsiones fotográficas comunes.

La disposición de los prismas se verifica de modo que en cada caso la dispersión se realice en condiciones de mínima dispersión y de modo que el rayo medio del haz pase por los centros de todas las caras de los prismas. En tales condiciones, la línea de 4713 Å del He se encuentra en la posición media de la placa para una lectura del tambor de 15,00. Las lecturas del tambor para las líneas del Hg usadas por nosotros, cuando dichas líneas se ubican en la mitad de la placa están dadas en el cuadro siguiente:

λ (Å)	Tambor
5790	21,80
5461	20,20
4358	11,31
4047	6,98

En la cámara de 84 cm. utilizada era posible abarcar en dos enfoques la región de 3900 hasta 8100 Å.

En general, se ha trabajado con el colimador enfocado a "infinito"; esta condición debe respetarse siempre que se desee obtener con máxima nitidez una estrecha región espectral. Este enfoque da siempre para el espectro una cierta cur-

vatura *. Para el enfoque se han tenido en cuenta siempre las siguientes condiciones :

- 1) Posición del colimador.
- 2) Posición del tambor de longitudes de onda en el sistema de 3 prismas.
- 3) Posición del objetivo de la cámara.
- 4) Posición para la inclinación en el marco del chasis (plano de placa).

Si el colimador no está en posición "infinito" el espectro resulta plano pero hay pérdida de nitidez.

Ajuste y centrage de la lámpara con relación al espectrografo.

Interesa fijar la posición de la lámpara para la obtención de un máximo de luminosidad y que el eje del tubo de ajuste coincida con el eje del colimador. Para lo primero, el aparato viene provisto de un tubo para centrar que se coloca en la lámpara en lugar del tubo para la sustancia. El ajuste consiste en obtener una proyección nitida de un diafragma ubicado en el medio del tubo, mediante una lente, sobre la endidura del espectrografo. Para ello se ilumina el tubo del lado opuesto al del espectrografo mediante una lamparita incandescente mate (sirve una de las del tipo de las puntuales).

Obtenida una reproducción nitida sobre la endidura del espectrografo del diafragma mediante desplazamiento de la lente y la lámpara, se procede a colocar el eje del tubo de ajuste (S, figura A) en la prolongación del eje del tubo colimador. Para ello se coloca dos diafragmas de 4 mm. sobre los extremos del tubo de ajuste respectivamente (se ha retirado la lente de reproducción), se abre la endidura de entrada del colimador hasta 0,05 mm. , se limita la altura de la endidura hasta 1 mm. y se coloca en el objetivo del colimador un diafragma circular de 2 a 4 mm. exactamente en el medio. Iluminado entonces el diafragma desde el lado del prisma se podrá lograr que todos los diafragmas estén alineados observando desde el lado de la lámpara. Finalmente , se controla nuevamente el ajuste de la lám-

* Para la explicación de su origen, ver Baly : Espectroscopy Vol III.

para con lo cual queda así controlado el equipo.

El ajuste y centrage esta facilitado por el reten elastico (5 en fotografia A de Plancha I) que permite poner en libertad de girar la lámpara alrededor de un eje horizontal paralelo al eje mayor de la sección eliptica del eje transversal. La disposición del equipo de iluminación tiene la importante ventaja de que si por cualquier circunstancia se apaga la lámpara durante una exposición prolongada se puede volver a encender sin modificación en el ajuste.

Placas fotograficas utilizadas. Se utilizaron placas Ylford H.P.2 pan-cromaticas hipersensibles de 5000 H y D . (58). Estas placas son excepcionalmente sensibles y todas las operaciones con ellas se han debido realizar en absoluta oscuridad . Exhiben pelicula anti-halo (que evita los efectos de reflexion en la cara posterior) que desaparece durante el revelado.

En general , se uso como líquido revelador el siguiente, que proporciona una buena finura de grano

Revelador M.Q. Borax y D - 11

Metol.....	1 gr.
Sulfito de Sodio (crist.).....	100 gr
Hidroquinona.....	2.5 gr.
Borax.....	1 gr.
Agua,hasta.....	500 cc.

Este revelador se usa a plena concentración y los tiempos de revelado fueron entre 5 y 8 minutos con los cuales se obtenian negativos de contraste marcado.

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

1.-Identificación de las líneas en el espectro de chispa del Fe.- Curva de dispersión del espectrografo. Espectro Raman del benceno.-

A los efectos de obtener la curva de dispersión del espectrografo para la región espectral comprendida entre 400 y 5000 Å se procedió en un primer intento de individualización a caracterizar las líneas más intensas del espectro de chispa del Fe. Para facilitar la identificación se obtuvo sobre la misma placa el espectro del He y del Hg mediante una lámpara a He-Hg. Las condiciones observadas fueron:

Ancho de ranura..... 0,01
Objetivo del colimador.....20,3
Posición de los prismas.....11,32
Objetivo de la cámara.....25,0

Tiempos de exposición:

Para He-Hg ————— 3' 30"

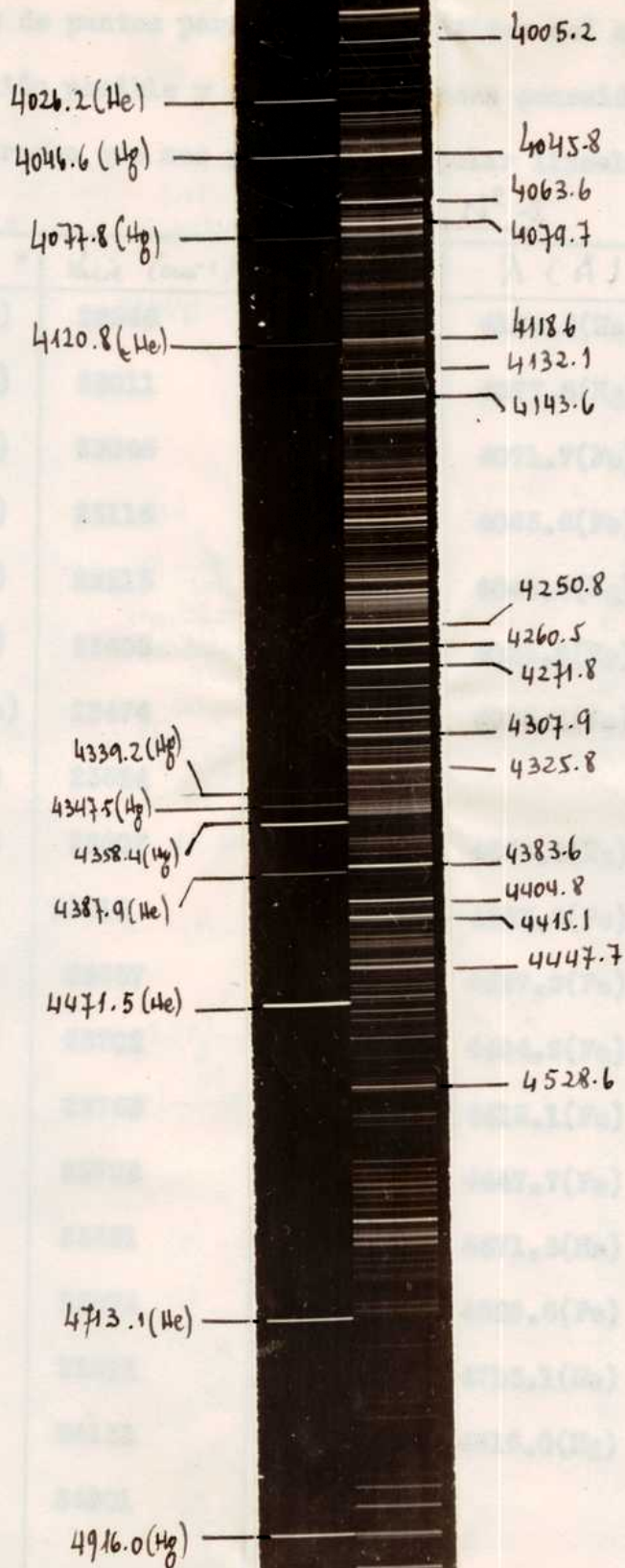
" Fe (clavo de buena calidad) - 2'.

La Plancha I corresponde al positivo con un aumento de aproximadamente 1:2. La identificación se realizó con la ayuda del Atlas del espectro del Fe reproducido en el libro de Brode : "Chemical Spectroscopy" pag. 320 -654, 2nd Ed. t. 1943. Así mismo utilizamos las Tablas de longitudes de onda de las líneas del Fe, He, y Hg contenidas en Kayser H. : "Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente", 1926; C.D. Hodgman : "Handbook of Chemistry and Physics" , 21th. Ed. 1936.

En la Tabla I están consignados los siguientes datos: En la primera columna figuran las líneas individualizadas del Fe, He y Hg, en Angstroms y referidas al aire; en la segunda columna se dan inversas de las longitudes de onda (números de onda por cm. en el aire) y en la tercera columna figuran las lecturas efectuadas en el comparador (se dan los valores promedios extraídos sobre tres lecturas para cada línea).

— Plancha I —

He-Hg | Fe



He-Hg | Fe

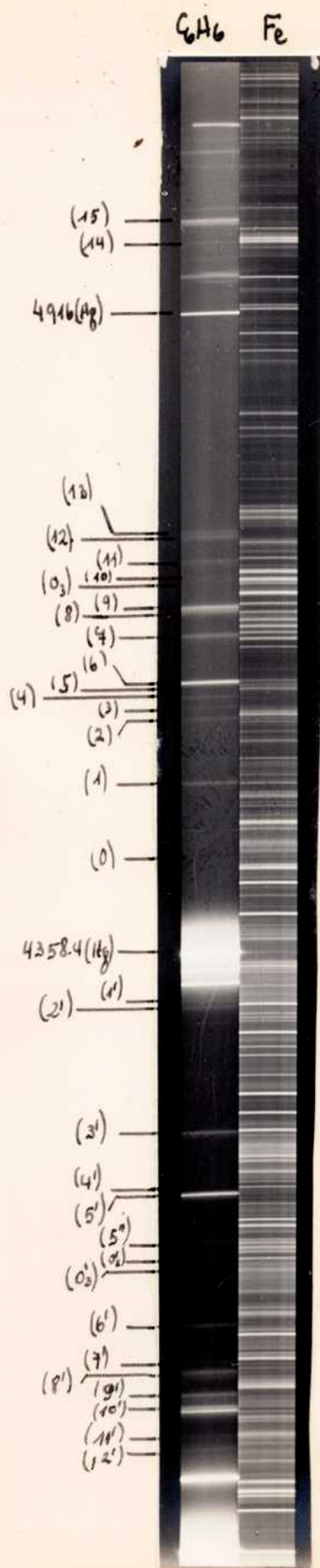
A fin de obtener la curva de dispersión del instrumento con el mayor número posible de puntos para poder identificar así el espectro de referencia con la mayor precisión posible y contar con líneas conocidas dentro de una región espectral muy estrecha que nos permita interpolar linealmente con las mismas, se proce-

Tabla N° 1

λ (Å) .	λ_{air} (cm ⁻¹)	Lecturas mm	λ (Å)	λ_{air} (cm ⁻¹)	Lecturas mm
4358.4(Hg)	22946	0.43	4120.8(Hg)	24266	32.68
4347.5(Hg)	23011	1.69	4077.8(Hg)	24521	39.80
4339.2(Hg)	23046	2.66	4071.7(Fe)	24558	40.76
4325.8(Fe)	23116	4.16	4063.6(Fe)	24606	42.18
4307.9(Fe)	23213	6.32	4046.6(Hg)	24710	45.32
4271.8(Fe)	23408	10.92	4025.2(Hg)	24838	49.06
4260.5 (Fe)	23474	12.33	4005.2(Fe)	24969	55.65
4250.8(Fe)	23524	13.67			
4235.9(Fe)	23607	15.62	4358.4(Hg)	22946	50.00
4233.6(Fe)	23618	15.93	4383.6(Fe)	22810	47.04
4227.4(Fe)	23657	16.76	4367.9(Fe)	22789	46.65
4219.4(Fe)	23702	17.88	4404.8(Fe)	22701	44.70
4210.4(Fe)	23753	19.14	4415.1(Fe)	22650	43.47
4220.0(Fe)	23798	20.31	4447.7(Fe)	22482	40.20
4191.4(Fe)	23861	21.83	4471.5(Hg)	22366	37.83
4187.8(Fe)	23878	22.36	4528.6(Fe)	22081	32.16
4181.8(Fe)	23912	23.24	4713.1(Hg)	21218	16.55
4143.6(Fe)	24132	28.98	4916.0(Hg)	20342	1.98
4132.1(Fe)	24201	30.79			

dió a efectuar lecturas con el comparador sobre la placa No. II cuya reproducción damos en la Plancha II. Corresponde dicho positivo al espectro Raman del benceno y al espectro de referencia del Fe . Las condiciones de operación para la obtención

Plancha II



de dicho negativo fueron:

Ancho de ranura.....0.03

Objetivo del colimador.....22.00

Prismas.....12.60

Objetivo de la cámara.....13.7

Plano de la placa.....5°3

Intensidad de la corriente de
alimentación de la lámpara.....2.6 amperes

Tensión de los bornes de la lámpara.....65070 volts.

Las exposiciones se hicieron en el siguiente orden y con los siguientes
tiempos de exposición:

1) Se obtuvo simultaneamente el espectro de chispa del Fe y el espectro de la luz excitadora por reflexion en el espejo y supresión del tubo para substancias. Tiempo de exposición : 1 minuto.

2) A continuación se obtuvo el espectro Raman del benceno sobre la otra mitad del campo; se opero sin filtro y con un tiempo de exposición de 20 horas.

3) Se obtuvo finalmente el espectro de la luz excitadora del Hg abarcando todo el campo y con mayor altura de ranura; tiempo de exposición 30 segundos.

La placa No.2 se utilizo para la obtención de la curva definitiva de dispersión del instrumento en la región comprendida entre 4000 y 5000 Å, como así también para el analisis cuantitativo del espectro Raman del benceno. En la Tabla No 2 estan consignadas las lecturas efectuadas sobre la Placa No.2. Las líneas designadas por x_1 , x_2 , x_g , fueron individualizadas "a posteriori" por su utilidad para la interpolación lineal en el cálculo de las líneas Raman del cloroformo que se indica más adelante. La curva de dispersión obtenida esta dada en la Plancha 3 con una reducción en la fotografia del original de 5:1. En la curva A $\left[\lambda = f(\delta) \right]$ se representa longitudes de onda (en Å) en ordenadas y los desplazamientos δ en abscisas. En la curva B $\left[\nu_{\text{Raman}} = \psi(\delta) \right]$ se representa

en ordenadas número de ondas por cm. en el aire.

En la Tabla No.2 se dan las longitudes de onda en Angstrom y los desplazamientos referidos a la posición $\delta = 0$ para la línea de 4358.4 Å del mercurio. Después de algunas rectificaciones en el establecimiento de una correspondencia correcta entre las líneas y sus longitudes de onda se obtuvo una seriación completamente satisfactoria de los puntos en la curva de dispersión como muestra la figura de la Plancha III.

Para la obtención del espectro Raman del benceno, se utilizó la droga purísima de la Casa Merck; antes de su utilización se sometió a una bidestilación previa en columna de doble camisa de vidrio recogiendo la fracción con punto de ebullición comprendido entre 80.1 °C y 80.3 °C. Se recogió y transfirió el líquido a la célula Raman evitando cuidadosamente su contaminación con partículas de polvo.

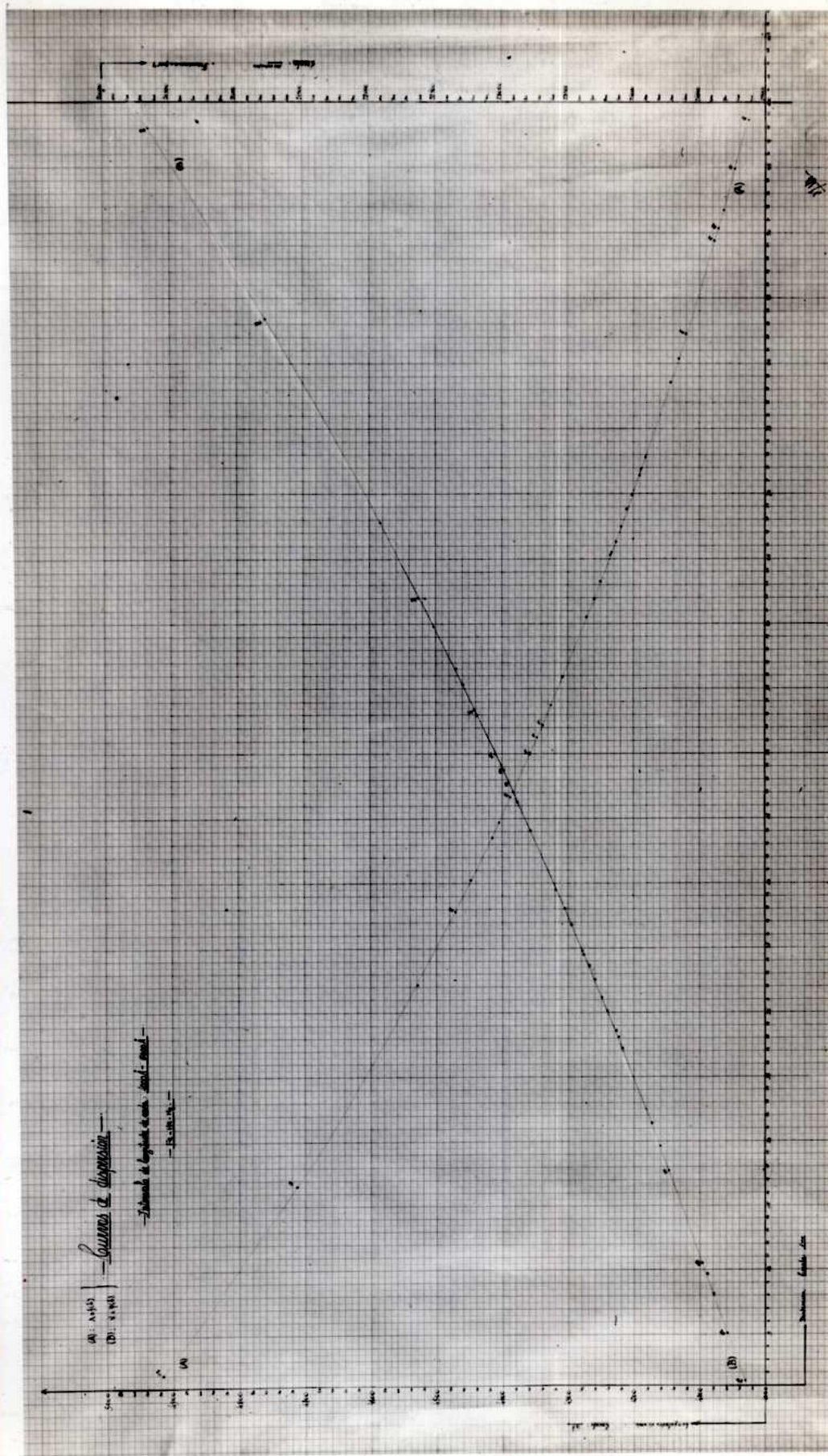
En la Tabla No.3 se dan las lecturas en el comparador efectuadas sobre la Placa No.2 (reproducida en la Plancha II) para el cálculo de las longitudes de onda (en aire) de la línea Raman del benceno. Se dan los promedios extraídos sobre 3 lecturas para cada línea. El límite superior de error para las lecturas es del orden de 0.01 mm. Por lo tanto, como para la región espectral en los 4000 Å la dispersión es del orden de 5.7 Å/mm (como surge de la Tabla No.3) se tiene que en esa región las longitudes de onda de las líneas están afectadas de un error del orden de 0.06 Å supuesto despreciable el error inherente a la interpolación). Para la región en los 5000 Å la dispersión es del orden de 16.2 Å/mm, de modo que las líneas situadas en esta región están afectadas de un error de lectura del orden de 0.15 Å.

Para el cálculo de los números de onda (ν) de las líneas Raman se interpoló linealmente con las líneas del espectro del Fe obteniéndose en primer lugar

T A B L A N° 2

4358.4(Hg)	0.00	4619.3	26.86	4282.4	9.54
4367.6	1.04	4265.1	27.37	4271.7	10.98
4369.8	1.34	4638.0	28.47	4260.5	12.46
4375.9	2.06	4647.4	29.32	4252.0	13.32
4383.5	2.94	4654.5	29.93	4250.8	13.84
4404.7	5.37	4667.5	31.06	4247.4	14.27
4407.7	5.74	4668.9	31.97	4235.9	15.87
4415.1	6.54	4691.4	33.02	4233.6	16.22
4422.6	7.37	4707.3	34.16	4227.4	17.06
4427.3	7.88	4736.8	36.67	4219.4	18.21
4430.6	8.25	4789.7	40.68	4210.3	19.51
4433.8	8.54	4859.8	45.81	4202.0	20.73
442.3	9.57	4871.3	46.64	4191.4	22.30
4447.7	10.06	4891.5	47.98	4181.8	23.76
4459.1	11.32	4916.0(Hg)	49.64	4154.5	27.97
4466.6	12.10	4920.5	49.89	4149.4	28.76
4469.4	12.40	4957.6	52.34	4147.7	29.03
4476.0	13.10	4983.5	53.97	4143.8	29.66
4494.6	15.00	5041.1	57.64	4127.6	32.25
4482.3	13.74	5006.1	55.37	4132.1	31.54
4514.2	17.09	4939.7	51.25	4126.2	32.53
4517.5	17.57	4966.4	53.00	4118.6	33.75
4524.1	18.06			4114.4	34.43
4528.6	18.40	4358.4(Hg)	0.00	4109.8	35.21
4547.9	20.41	4337.2	2.60	4107.5	35.61
4556.1	21.03	4325.8	4.00	4085.2	39.49
4592.7	24.46	4315.1	5.33	4076.6	41.02
4596.1	24.95	4307.9	6.24	4071.7	41.79
4602.9	25.40	4299.2	7.35	4073.6	43.27
4611.3	26.15	4294.1	8.01		

— Plancha III —



las longitudes de onda en el aire. En la Tabla No. 4 están los resultados obtenidos: en la primera columna figuran las líneas Raman con los denominaciones que les corresponden en la reproducción de la Plancha II. Para obtener las longitudes de onda en el vacío ($\lambda_{vac.}$) hemos aplicado la relación (pag.) :

$$\lambda_{vac.} = \lambda_a + \lambda_a (n-1)$$

utilizando para $\lambda_a (n-1)$, los valores tabulados en Baly "Spectroscopy" Vol II, pag.128,1924. Dichos valores corresponden a una temperatura de 15°C. En la segunda columna se dan las longitudes de onda (en Å) de las líneas del Fe entre las cuales se ha interpolado. Las últimas doce líneas en la Tabla No.4 no pudieron ser calculadas con exactitud por ser solo visibles al ojo desnudo en el negativo correspondiente; los valores consignados para estas líneas se deben considerar estimaciones aproximadas pues se calcularon por interpolación lineal directa sobre el negativo en unos casos; en otros se pudo calcularlas con mayor exactitud por su coincidencia con líneas del Fe. En la tercera columna se dan las longitudes de onda en aire (λ_{air}) en Angstrom; en la cuarta columna aparece el término de corrección (λ_{air}) ($n - 1$); en la quinta, el valor λ_{vacio} y finalmente los números de onda (cm^{-1}) como inversas de $\lambda_{vac.}$.

Para la determinación de las frecuencias Raman $\Delta\nu = (\nu_{ex.} - \nu_r)$ es preciso como ya se ha dicho, establecer la correspondencia entre las líneas Raman y las frecuencias de excitación. Para ello se obtuvo los espectros Raman del benceno intercalando filtros convenientes. Se dispuso para tal fin de un juego de 5 filtros de vidrio "Zeiss" que observados con un espectroscopio de autocolimación y anteposición de una lamparita a vapor de Hg (del tipo de las alimentadas a corriente alternada) y revelaron las características cualitativas que se dan en el Cuadro No. 5.

CUADRO N° 5

	4047	4077	4358	4349	4337	4916	4960	5460	5675	5769	5790
Filtro 1	0	0	0	0	0	0	0	9-10	9-10	9-10	9-10
Filtro 2	0	0	2-3	0	0	1	0	3-4	3-4	7-8	7-8
Filtro 3	0	0	9-10	7-8	2-3	2-3	0	1-2	0	1-2	1-2
Filtro 4	9-10	9-10	3-4	3-4	2-3	0	0	1-2	0	1-2	1-2
Filtro 5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1

Se dan estimaciones aproximadas de intensidad de las líneas más importantes del Hg referidas a las intensidades de las mismas líneas pero observadas sin intercalación del filtro.

El estudio comparativo de los espectros de difusión del benceno obtenidos con intercalación de los filtros F-3 (radiación excitadora : 4358 Å y acompañantes del triplete), F - 4 (radiación excitadora : 4047 Å y acompañantes) y F - 5 (radiación excitadora 3050 Å y acompañantes) permitió el cálculo de las frecuencias Raman $\Delta\nu$. En la Tabla No. 6 se resumen los resultados obtenidos. En la quinta columna se dan los valores que hemos obtenido para $\Delta\nu$ ordenados en forma creciente. Los $\Delta\nu$ con asteriscos representan los desplazamientos más característicos del benceno. En las columnas 6 y 7 se dan respectivamente los valores tabulados: los de la columna No 6 ($\Delta\nu_{\text{Hibben}}$) se extrajeron del libro de Hibben ya citado (pag.223) quien se basa en los datos comunicados por Angus, Ingold y Lecke (59); los de la columna 7 se tomaron de las Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques (60). Las intensidades fueron estimadas aproximadamente refiriéndolas a las de mayor intensidad (= 10).

Los resultados obtenidos se pueden considerar satisfactoriamente coincidentes con los valores promedios tabulados. En los casos en que la desviación es superior a las dos ondas por cm. se ha interpolado entre líneas relativamente separadas (separadas en más de 5 Å) o se ha estimado groseramente la posición por no ser detectable con el comparador. Es importante tener presente que la cámara de $f = 84$ cm. utilizada por nosotros

T A B L A N° 3

λ (Å)	Lecturas(mm)	λ (Å)	Lecturas(mm)	λ (Å)	Lecturas(mm)
4383.5(Fe)	1.930	4638.0(Fe)	27.725	4247.4(Fe)	35.125
4404.7(Fe)	4.357	(10)-R	28.351	4219.4(Fe)	31.182
4415.1(Fe)	5.518	4647.4(Fe)	28.525	(4') - R	30.662
4430.6(Fe)	7.230	4654.5(Fe)	29.138	(5') - R	30.448
4459.1(Fe)	10.314	(11) - R	29.540	4210.3(Fe)	29.870
4466.6(Fe)	11.090	4667.5(Fe)	30.263	4154.5(Fe)	21.418
4476.6(Fe)	12.081	4678.9(Fe)	30.985	4149.4(Fe)	20.630
(1) - R	12.117	(12) - R	31.258	(6') - R	20.468
4482.3(Fe)	12.733	(13) - R	31.602	4147.7(Fe)	20.363
4494.6(Fe)	13.994	4691.4(Fe)	32.020	4143.8(Fe)	19.735
4514.2(Fe)	16.029	4983.5(Fe)	36.370	(6'') - R	19.130
4524.1(Fe)	17.051	5006.1(Fe)	37.762	4137.0(Fe)	18.648
(2) - R	17.115	(14) - R		4132.1(Fe)	17.853
4528.6(Fe)	17.392	(15) - R	39.251	(7') - R	17.610
(3) - R	17.949	5041.1(Fe)	39.944	4127.6(Fe)	17.111
(4) - R	18.826			(8') - R	Coincid.
4547.9(Fe)	19.405	4339.2(Hg)	47.046	4126.2(Fe)	
(5) - R	19.801	4337.0(Fe)	46.770		
(6) - R	19.951	(1') - R	45.616	4118.6(Fe)	15.610
4556.1(Fe)	20.010	4325.8(Fe)	45.376	(9') - R	15.088
4592.7(Fe)	23.671	(2') - R	45.086	4114.4 (Fe)	14.933
(7) - R	23.798	4315.1(Fe)	44.031	(10') - R	14.139
4602.9(Fe)	24.603	4307.9(Fe)	43.131	4109.8(Fe)	14.139
4611.3(Fe)	24.355	4271.8(Fe)	38.403	4107.5(Fe)	13.750
(8) - R	25.712	4260.5(Fe)	36.905	(11') - R	11.887
(9)- R	26.032	4250.8(Fe)	35.543	(12') - R	10.842
4619.3(Fe)	26.017	(3')-R	35.425	4085.2(Fe)	9.879

T A B L A N° 3 (CONTINUACION)

Lineas Raman	Interpol. entre (Å)	λ_{aire} (Å)	$\lambda_{a(n-1)}$	$\lambda_{vac.}$ (Å)	ν (cm ⁻¹)
(6')	4149.4 y 4147.2	4148.4	1.16	4149.6	24098.7
(7')	4132.1 y 4127.6	4130.6	1.16	4131.8	24202.5
(8')	coincid.: 4126.2	4126.2	1.16	4127.4	24228.3
(9')	4118.6 y 4114.4	4115.4	1.15	4116.4	24293.0
(10')	coincid.: 4109.8	4109.8	1.15	4110.9	24325.6
(11')	4107.5 y 4085.2	4096.8	1.15	4097.9	24402.7
(12')	4107.5 y 4085.2	4090.8	1.15	4091.9	24400.9
(6'')	4143.8 y 4137.0	4140.0	1.16	4141.2	24147.6
(5'')	-----	4190	1.2	4191	23860
(0)	-----	4437	1.2	4438	22533
(0 ₁)	-----	4494	1.2	4495	22247
(0 ₂)		4509	1.2	4510	22173
(0 ₃)	-----	4641	1.3	4642	21543
(0')	-----	4290	1.2	4291	23304
(0' ₁)	coincid.: 4282	4282.4	1.2	4283.6	23344.8
(0' ₂)	coincid.: 4181.8	4181.8	1.2	4183.0	23906
(0' ₃)	-----	4177	1.2	4178	23935
(0' ₄)	coincid.: 4137.0	4137.0	1.2	4138.2	24165
(0' ₅)	-----	4112	1.1	4113	24313
(0' ₆)	-----	4124	1.2	4125	24242

T A B L A N° 4

Lineas Raman	Interpolac. lineal entre: (λ)	λ_{aire} ($\text{\AA}$)	$\lambda_a (n-1)$	$\lambda_{vac.}$ ($\text{\AA}$)	ν (cm^{-1})
(1)	4476.0 y 4482.3	4476.3	1.25	4477.5	22333.9
(2)	4524.1 y 4528.6	4524.9	1.26	4526.2	22093.6
(3)	4528.6 y 4527.9	4533.9	1.27	4535.2	22049.7
(4)	4528.6 y 4547.9	4542.3	1.27	4543.6	22008.9
(5)	4547.9 y 4556.1	4553.3	1.27	4554.6	21955.8
(6)	4547.9 y 4556.1	4555.3	1.27	4556.6	21946.2
(7)	4592.7 y 4602.9	4594.0	1.28	4595.3	21761.3
(8)	4611.3 y 4619.3	4615.6	1.28	4616.9	21659.5
(9)	coincid.: 4619.3	4619.3	1.29	4620.6	21642.2
(10)	4638.0 y 4647.4	4645.5	1.30	4646.8	21520.2
(11)	4654.5 y 4667.5	4659.3	1.30	4660.6	21456.5
(12)	4678.9 y 4691.4	4682.2	1.31	4683.5	21351.6
(13)	4678.9 y 4691.4	4686.4	1.31	4687.7	21332.4
(14)	coincid.: 5001.9	5001.9	1.39	5003.3	19986.8
(15)	5041.1 y 5003.1	5030.0	1.40	5031.4	19875.2
(1')	4337.0 y 4325.8	4327.9	1.21	4329.1	23099.4
(2')	4325.8 y 4315.1	4323.5	1.21	4324.7	23122.9
(3')	4250.8 y 4247.4	4249.8	1.19	4251.0	23523.9
(4')	4219.4 y 4210.3	4215.8	1.19	4217.0	23713.5
(5')	4219.4 y 4210.3	4214.3	1.18	4215.5	23721.9

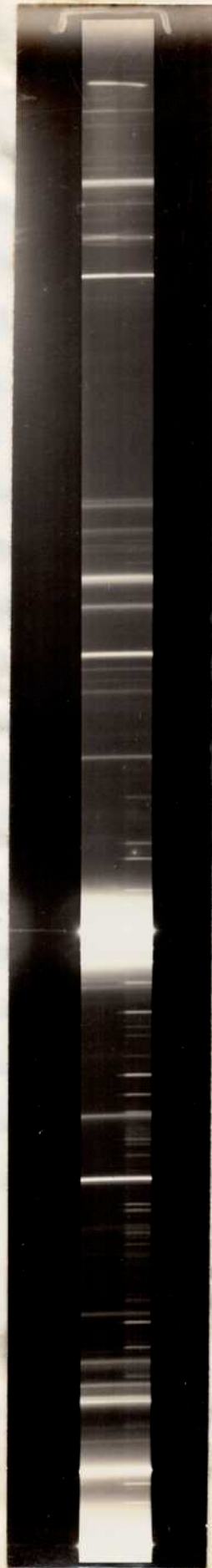
T A B L A N° 6

Lineas Raman	$\lambda_{ex.} (\text{\AA})$	$\nu_{ex.} (cm^{-1})$	$\nu_R (cm^{-1})$	$\Delta\nu (cm^{-1})$	$(\Delta\nu)_{Hibben}$	$(\Delta\nu)_{Tables}$	Intons	N°
.(0)	4358.3	22938.4	22533	<u>405</u>	<u>404</u>	404	1d	1
(0'3)	4108.2	24335	23935	<u>400</u>	404	404		2
(1)	4358.3	22938.4	22333.9	<u>604.5</u>	606	606.8	5	3
(6')	4046.6	24705.4	24098.7	<u>606.7</u>	606	606.8	3d	4
(0'2)	4077.8	24516	23906	<u>610</u>	606	606.8		5
(2)	4358.3	22938.4	22093.6	<u>844.8</u>	849	849	3	7
(01)	4358.3	22938	22247	<u>692</u>	685	692		6
(5'')	4046.6	24705.4	23860	<u>845</u>	849	849		8
(5')	4046.6	24705.4	23721.9	<u>983.5</u>	984	984	2	9
(5)	4358.3	22938.4	21955.8	<u>982.6</u>	984	984	3	10
(4)	4347.5	22995.4	22008.9	<u>986.5</u>	992	992.5	3	11
(6)	4358.3	22938.4	21946.2	992.2	992	992.5	10	12
(3)	4339.3	23038.8	22049.7	<u>989.1</u>	992	992.5	3	13
(4')	4046.6	24705.4	23713.5	<u>991.9</u>	992	992.5	10	14
(0'1)	4108.2	24335	23344	<u>991</u>	992	992.5	1	15
(7)	4358.3	22938.4	21761.3	<u>1171.1</u>	1178	1176	4d	16
(3')	4046.6	24705.4	23523.9	<u>1181.5</u>	1178	1176	4	17
(0')	4046.6	24705.4	23304	<u>1401</u>	1404	1403		18
(11)	4358.3	22938.4	21456.5	<u>1481.9</u>	1478	1480	2	19
(12)	4358.3	22938.4	21351.6	<u>1586.8</u>	1585	1585.4	3	20

T A B L A N° 6 (CONTINUACION)

Lineas Raman	$\lambda_{ex.} (\text{\AA})$	$\nu_{ex.} (cm^{-1})$	$\nu_R (cm^{-1})$	$\Delta\nu (cm^{-1})$	$(\Delta\nu)_{Hibben}$	$(\Delta\nu)_{Tables}$	Inten.	Nº
.(2')	4046.6	24705.4	23122.9	<u>1582.5</u>	1585	1585.4	3	21
(1')	4046.6	24705.4	23099.4	<u>1606.0</u>	1606	1606.4	4	22
(13)	4358.3	22938.4	21332.4	<u>1606.0</u>	1606	1606.4	4	23
(11')	3654.8	27353.8	24402.7	<u>2951.1</u>	2946	2949	1	24
(12')	3650.1	27389.0	24440.9	<u>2948.1</u>	2948	2949	1	25
(14)	4358.3	22938.4	19986.8	<u>2951.6</u>	2948	2949	1	26
(8)	4046.6	24705.4	21659.5	<u>3045.9</u>	3047	3049	4d	27
(0'₆)	3663.1	27291	24242	<u>3049</u>	3047	3049		28
(0'₅)	3654.8	27353	24313	<u>3041</u>	3047	3049		29
(9)	4046.6	24705.4	21642.2	<u>3063.2</u>	3062	3063.6	8	30
(15)	4358.3	22938.4	19875.2	<u>3063.2</u>	3062	3063.6	8	31
(9')	3654.8	27353	24293.0	<u>3060.8</u>	3062	3063.6	4	32
(10')	3650.1	27389.0	24325.6	<u>3063.4</u>	3062	3063.6	8	33
(8')	3650.1	27389.0	24228.3	<u>3160.7</u>	3164	3166.3		34
(0₃)	4046.6	24705.4	21543	<u>3162</u>	3164	3166.3		35
(7')	3650.1	27389.0	24202.5	<u>3186.5</u>	3187	3187.4		36
(0'₄)	3654.8	27353	24165	<u>3188</u>	3187	3187.4		37
(10)	4046.6	24705.4	21520.2	<u>3185.2</u>	3187	3187.4	1	38
(0₂)	4046.6	24705.4	22173	<u>2532(?)</u>	2543	2545		39

Plancha IV



Se dan estimaciones aproximadas de intensidad de las líneas más importantes del Hg referidas a las intensidades de las mismas líneas pero observadas sin intercalación de filtro.

El estudio comparativo de los espectros de difusión del benceno obtenidos con intercalación de los filtros F-3 (radiación excitadora 4358 Å y acompañantes del triplete), F-4 (radiación excitadora: 4047 Å y acompañantes) y F-5 (radiación excitadora: 3650 Å y acompañantes) permitió el cálculo de las frecuencias Raman $\Delta\nu$. En la Tabla No.6 se resumen los resultados obtenidos. En la 5a columna se dan los valores que hemos obtenido para $\Delta\nu$ ordenados en forma creciente. Los $\Delta\nu$ con asteriscos representan los desplazamientos más característicos del benceno. En las columnas 6 y 7 se dan los valores tabulados: los de la columna 6 ($(\Delta\nu)_{\text{Hibben}}$) se extrajeron del libro de Hibben ya citado (pag.223) quien se basa en los datos comunicados por Angus, Ingold y Leckie (59); los de la columna 7 se tomaron de las "Tables annuelles de constantes et données numériques" (60). Las intensidades fueron estimadas aproximadamente refiriéndolas a las de mayor intensidad ($I = 10$).

Los resultados obtenidos se pueden considerar satisfactoriamente coincidentes con los valores promedios tabulados. En los casos en que la desviación es superior a las dos ondas por cm. se ha interpolado entre líneas relativamente separadas (separadas en más de 5 Å) o se ha estimado groseramente la posición por no ser detectable con el comparador. Es importante tener presente que la cámara de $f = 84$ cm. utilizada por nosotros no es precisamente la más apropiada para revelar efectos débiles. En la Plancha IV damos el espectro Raman del benceno pero obtenido con un tiempo de exposición de 47 horas.

2.- Espectro Raman del cloroformo.- Siendo así que para la obtención de los espectros Raman de la β y γ -fagarina debimos trabajar con sus soluciones cloroformicas, procedimos en primer lugar a obtener el espectro Raman del cloroformo. Se utilizó la muestra purísima de Merck sometida a una previa bidestilación. Las condiciones observadas fueron:

Ancho de ranura.....	0.03	(se encontro que un ancho mayor dá fondo continuo intenso).
Objetivo del colimador.....	22.6	
Prismas.....	12.50	
Objetivo de la cámara.....	11.6	
Plano de la placa.....	5.3	
Voltaje entre los bornes.....	55-60 volts *	
Corriente de alimentación.....	2.4 amperes	
Tiempo de exposición para el espectro del cloroformo.....	20 horas	
Tiempo de exposición para el espectro del Fe	2' 30".	

Una reproducción de la placa obtenida se ve en la Plancha V. Sobre el cliché respectivo se efectuaron las lecturas en el comparador. La Table No 7 resume los resultados obtenidos. Se han encontrado todas las líneas Raman citadas en la bibliografía para el cloroformo con los desplazamientos $\Delta \nu = 261, 366, 667, 758, 1213$ y 3020 cm^{-1} . Las indicaciones con asteriscos corresponden a líneas Raman anti Stokes ($\nu_R > \nu_{ex.}$). Los datos de la 6a columna se extrajeron de las "Tables annuelles " (Magat), 1931-34 pag.26-22.

Espectro Raman de la solución cloroformica de β -fagarina.-

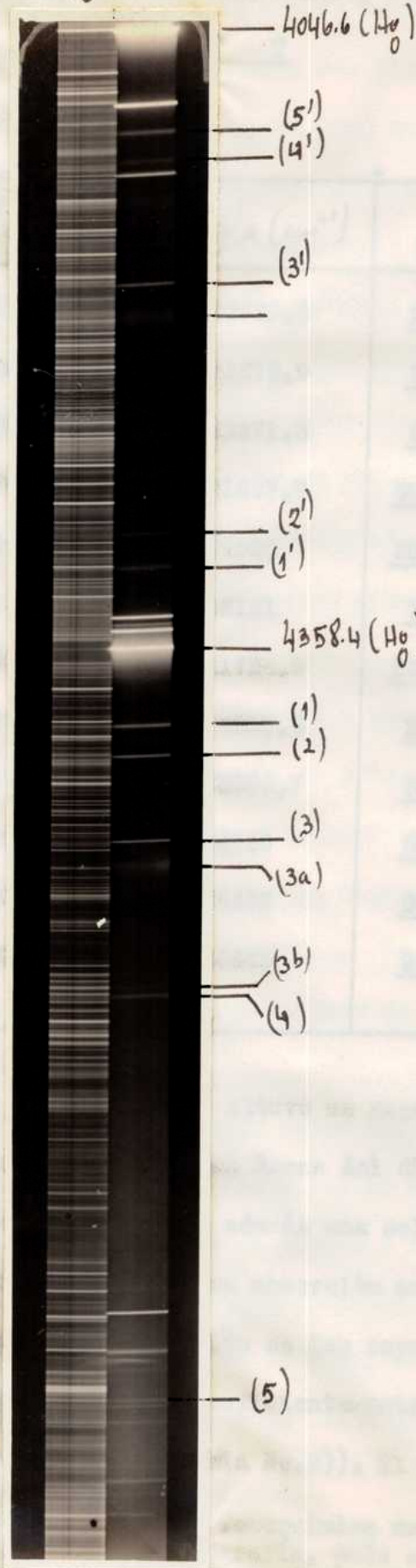
3.- Excitación por el triplete violado y ultraviolado. Dificultades.-

Despu's de ensayar diversos disolventes (acohol, tetracloruro de carbono, benceno, etc.) decidimos utilizar el cloroformo por ser el que disolvia el alcaloide en la mayor proporción además de exhibir un espectro Raman sencillo (como se ve en la reproducción de la Plancha V).

* Un voltaje mayor se encontro inconveniente por aumentar el fondo continuo.

— Plancha V —

$\text{Fe} \uparrow \text{CHCl}_3$



Nuestro primer intento de obtener el espectro Raman de una solución cloroformica de la β -fagarina (5.5%) operando sin filtro, resultó un completo fracaso.

T A B L A N° 7

Lineas Raman	$\lambda_{ex.} (\text{\AA})$	$\nu_{ex.} (cm^{-1})$	$\nu_R (cm^{-1})$	$\Delta\nu (cm^{-1})$	$(\Delta\nu)_{Tables}$	$I_{\eta_{len.}}$	N°
(1)	4358.4	22938.4	22679.4	<u>259.0</u>	261.1	8	1
(2)	4358.4	22938.4	22573.9	<u>364.5</u>	365.7	8	2
(3)	4358.4	22938.4	22271.3	<u>667.1</u>	667.4	10	3
(4)	4046.4	24705.4	21687.7	<u>3017.7</u>	3019.9	4	4
(5)	4358.4	22938.4	19920	<u>3018</u>	3019.9	3	5
(3a)	4358.4	22938	22181	<u>757</u>	7586.6	1d	6
(3b)	4358.4	22938.4	21724.9	<u>1213.5</u>	1213.5	1	7
(1')*	4358.4	22938.4	23200.8	<u>262.4</u>	261.1	4	8
(2')*	4358.4	22938.4	23305.7	<u>367.3</u>	365.7	3	9
(3')	4046.6	24705.4	24039	<u>666.0</u>	667.4	10	10
(4')	4046.6	24705.4	24339	<u>366.4</u>	367.4	7	11
(5')	4046.6	24705.4	24443	<u>262.4</u>	261.1	0	12

Al cabo de una exposición de 21 horas se obtuvo un negativo practicamente exento de veladura con ausencia total de las lineas Raman del disolvente y de lineas del soluto. La solución expuesta ha adquirido además una coloración pardo oscura. Ensayos repetidos confirmaron la existencia de una absorción casi completa en el violeta y ultravioleta. Considerando que la eliminación de las rayas excitadoras en el ultravioleta (con el filtro F-3) podría atenuar suficientemente la acción fotoquímica, operamos intercalando el filtro F-3 * (Ver Tabla No.5)). El resultado obtenido reveló

* Debimos rechazar la idea de una acción fotoquímica catalizada por el aire, acciones de las que existen ejemplos en la bibliografía, pues el tubo Raman era llenado totalmente y el cierre asegurado con cemento Duco (Dupont) que evitaba también vaporización del disolvente (que podría promover generación de cristales).

que, en efecto la descomposición fotoquímica queda a considerablemente reducida, pues la solución, al final de la exposición (20 horas) muestra a un aumento pequeño de coloración (la coloración inicial de la solución era ligeramente amarilla, pues la

fagarina que se nos suministro exhibía ya un tono amarillo γ). Sin embargo, no eran observables líneas Raman ni aún del disolvente. Ello se explicaba por el hecho de que la placa exhibía ahora una banda de fluorescencia progresivamente decreciente en intensidad hacia la región de las mayores frecuencias. El hecho de que soluciones muy diluidas de β fagarina obtenidas como líquidos madres de cristalizaciones repetidas del alcaloide revelaron un efecto de fluorescencia aun más marcado, hacía suponer que la impureza amarilla presente ya en la droga primitiva podía actuar específicamente en el sentido de dar lugar a acciones fotoquímicas o efectos de fluorescencia. En exposiciones con estas soluciones muy diluidas apenas eran perceptibles las líneas Raman más intensas del disolvente.

Para eliminar esta dificultad se procedió a purificar * el alcaloide por disolución en alcohol caliente y reeristalización en frío. Como el producto proveniente de diversas reeristalizaciones y secado en desecador con SO_4H_2 , exhibía aún un tenue tono amarillo se reeristalizó repetidas veces en cloroformo que exhibe una mayor selectividad para con la impureza amarilla. Se obtuvieron así cristales blancos de aspecto de almidón, una vez secos, con punto de fusión = 178°C (valor completamente coincidente con el tabulado (61)).

Una solución 5% incolora y limpia de estos cristales en cloroformo y encerrada en un tubo sellado a la lámpara, exhibía a las 14 horas de ser expuesta a la acción de las radiaciones de un mecherito de cuarzo a vapor de Hg una coloración amarillo verdosa. Así mismo exhibía una fluorescencia marcada por observación directa cuando era expuesta a la luz de una lámpara de Wood. La exposición de esta solución con intercalación del filtro F-3 proporcionaba una espectro constituido por una banda

* De acuerdo a indicaciones del Dr. R. Labriola.

de fluorescencia bien nitida con su borde de mayor intensidad hacia los 4950 Å y apagándose hacia los 4360 Å. Las líneas Raman (Stokes) del disolvente aparecían muy debilmente.

A los efectos de evitar la Fluorescencia se intento en primer lugar usar inhibidores (ver parte general). Si bien ello representaba un factor desfavorable pues se incorporaba un nuevo componente a la solución ya de por si muy diluida, se prefirió ensayarlo antes de renunciar a usar el triplete violeta como radiación excitadora. Se ensayaron como inhibidores de fluorescencia: 1° Metadinitrobenceno (Merck), esta sustancia, ya al 1% reduce marcadamente la fluorescencia pero no tanto como para que con exposiciones prolongadas no aparezca una banda bastante nitida. Recien en concentraciones del 5% el metadinitrobenceno destruía completamente la fluorescencia. Pero, además de resultar inadmisible la utilización del inhibidor en concentraciones similares a la de la sustancia en estudio (lo que obligaba además a la realización de los controles correspondientes), ocurría que la solución de β -fagarina adquiría coloración amarilla en presencia del inhibidor. Ahora bien, el examen de las propiedades del núcleo quinoleinfuranico conduce a que debe descartarse la idea de una reacción química típica entre ambas sustancias (lo que seria definitivamente incompatible), debiéndose adscribir presumiblemente dicha coloración a fenomenos de asociación facilmente eliminable por dilución. Pero, aunque siempre queda a la posibilidad de explicar la coloración por el mecanismo de un proceso de "reacción exterior" que no afectaba la estructura interna de la molecula, la utilización del metadinitrobenceno resultó empero inadecuada pues la placa obtenida con exposición de 18 horas reveló absorción total sin veladura alguna. 2° Como segundo inhibidor se utilizó la α -nitronaftalina purificada previamente por reoristalizaciones en alcohol. Si bien este inhibidor se mostro más eficaz pues al 1% destruye ya todo efecto de fluorescencia interfería también en el sentido anterior.

Dado que el ensayo de otros inhibidores, (ver bibliografía en Hibben) condujeron a resultados negativos, decidimos volver a las condiciones iniciales pero, utilizando como radiación excitadora la raya de 5461 Å del Hg (verde esmeralda). Para ello se utilizó el filtro F-1 que deja pasar además el doblete anaranjado de 5769 y 5790 Å y la raya roja de 6234 Å.

Con estas condiciones de excitación desaparecieron simultáneamente las dificultades debido a modificaciones fotoquímicas y fluorescencia aún cuando la utilización de una frecuencia de excitación tan baja es desfavorable en base a las leyes que rigen cuantitativamente a la intensidad del efecto *.

ESPECTRO RAMAN DE LAS SOLUCIONES CLOROFORMICAS DE β Y γ -PARAFINA.-

4.- Espectro Raman del disolvente excitado por la línea de 5460.7 Å del Hg.-

Curva de dispersión del instrumento para la región entre 5350 Å y 6250 Å.-

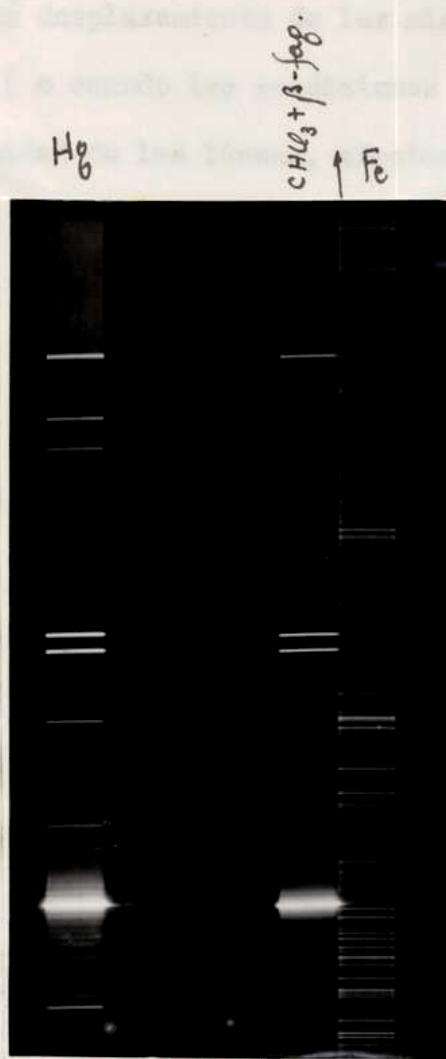
La Plancha VI da una reproducción del cliché obtenido exponiendo una solución de β -parafina en cloroformo (5%). Las condiciones observadas fueron, luego de un ajuste del espectrografo para la nueva región de trabajo:

Ancho de ranura.....	0.05 (Para el Fe:0.03)
Lente colimadora.....	22.6
Prismas.....	23.21
Objetivo de la cámara.....	31.8
Plano de placa.....	6.0
Tensión entre los electrodos.....	60 volts
Corriente de alimentación.....	2.4 amperes
Tiempo de exposición	30 horas
Filtro utilizado.....	F-1
Radiación excitadora activa.....	5460.7 Å

*Queríamos dar la tabla de los valores

*En base a la ley de λ^{-4} al pasar de la excitación por la 4000 Å a 5500 Å la intensidad se reduce casi 4 veces

. — Plancha VI — .



A		AT	
1000.0 (100)	10.000	1000.0 (100)	10.000
(1) - 1	10.000	1000.0 (100)	10.000
1000.0 (100)	10.000	(4) - 1	10.000
1000.0 (100)	10.000	1000.0 (100)	10.000
(3) - 1	10.000	(4) - 1	10.000
		(3) - 1	10.000

La comparación de dicho espectro con el obtenido para el disolvente puro en esta región reveló ausencia de líneas Raman atribuibles al soluto (β -fagarina). Tratando de detectar una posible influencia de la presencia del soluto en las longitudes de onda de las líneas Raman del disolvente, influencia que puede consistir en un desdoblamiento de las líneas o en un desplazamiento de las mismas (62,63,64) por asociación molecular o polimerización (o cuando las condiciones lo permiten por ionización), o en una variación de intensidad de las líneas, efectuamos las lecturas con el comparador sobre la placa (Plancha VI).

En primer lugar efectuamos la identificación del espectro de referencia (Fe). Los resultados están graficamente expresados en la curva de dispersión de la que la Plancha VII da una fotografía reducida 5 : 1. Damos en la Tabla No. 8 las lecturas efectuadas para el cálculo de las líneas Raman del cloroformo, cálculo que se efectuó por interpolación con la fórmula de Hartmann aplicando las formulas desarrolladas en la parte general. Como en la zona de $\lambda = 5660 \text{ \AA}$ la dispersión es de $20.4 \text{ \AA/mm}$ y en la $5780 \text{ \AA}$ es de $21.8 \text{ \AA/mm}$, y considerando la lectura en el comparador asegurada al 0.05 mm , se tiene que el error para las longitudes de onda de las líneas no es superior a $0.5 \text{ \AA}$.

T A B L A N° 8

$\lambda (\text{\AA})$	Lecturas (mm)	$\lambda (\text{\AA})$	Lecturas (mm)
5506.8(Fe)	12.496	5572.8(Fe)	16.073
(1) - R	14.305	5658.8(Fe)	20.433
5554.9(Fe)	15.104	(4) - R	20.857
5569.6 (Fe)	15.902	5675.8(Hg)	21.264
(3) - R	16.031	(5) - R	invisible
		(6) - R	invisible

Para el cálculo de las líneas (1) y (3) (ver Plancha VI) se determinaron las constantes λ_0 , C y d_0 sobre las siguientes líneas del Fe:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 5506.8 \text{ \AA} & m &= 323.000 \\ \lambda_2 &= 5554.9 \text{ \AA} & \lambda_0 &= -26793.2 \\ \lambda_3 &= 5572.8 \text{ \AA} & s &= 32348.1 \\ & & d_0 &= 1753.924 \\ & & c &= 56.651.745.2 \end{aligned}$$

Para la línea (4) las constantes se determinaron sobre:

$$\begin{aligned} E) \lambda &= 5624.6 \text{ \AA} & m &= 1932.5 \\ E) \lambda_2 &= 5658.8 \text{ \AA} & \lambda_0 &= 3692.1 \\ u_0) \lambda_3 &= 5675.8 \text{ \AA} & s &= 1966.7 \\ & & d_0 &= 98.680 \\ & & c &= 190.699.10 \end{aligned}$$

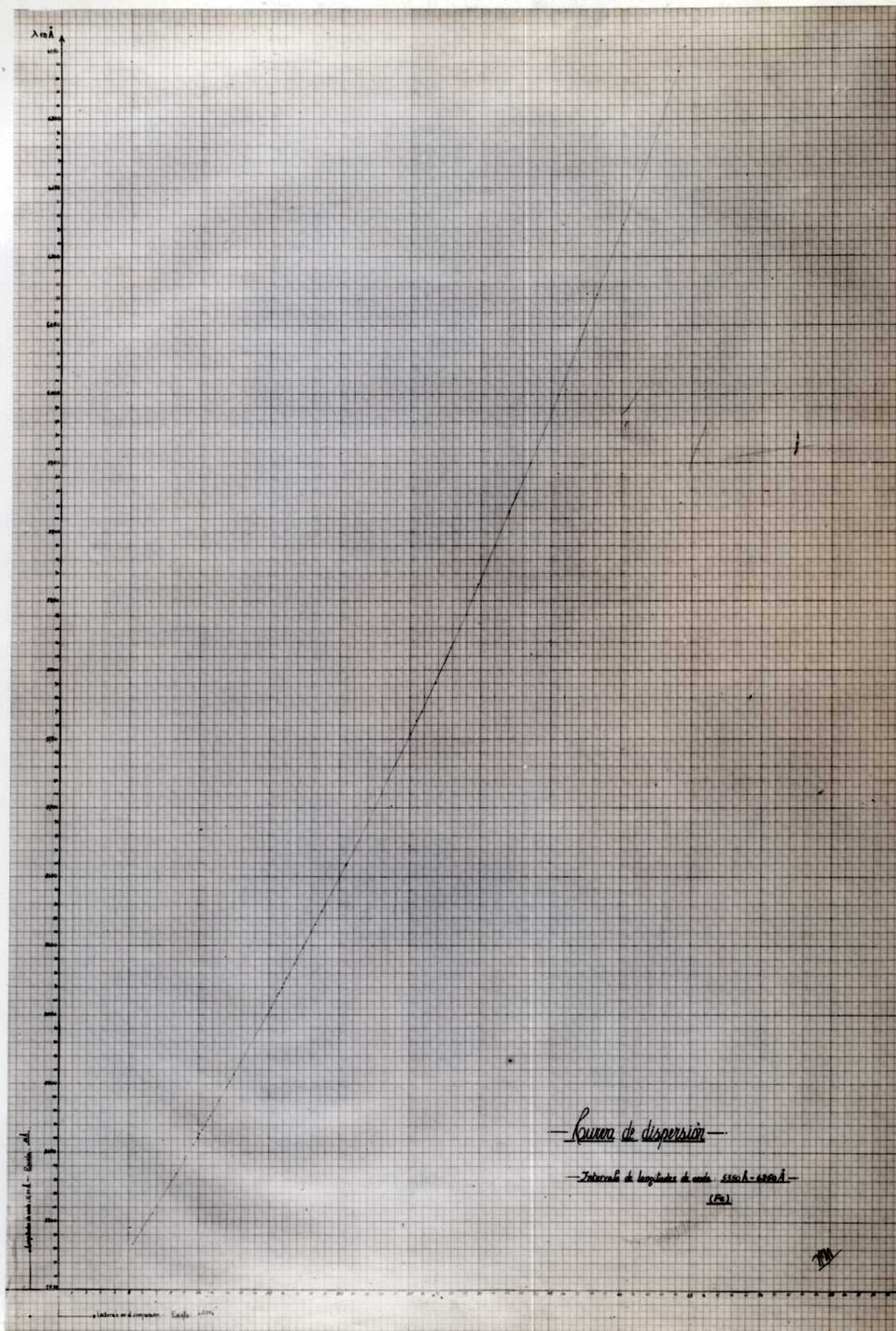
Los valores obtenidos para los desplazamientos $\Delta\nu$ figuran en la Tabla No.9.

T A B L A N o. 9

Líneas Raman	$\lambda_{ex.} (\text{\AA})$	$\nu_{ex.} (cm^{-1})$	$\lambda_R (\text{\AA})$	$\nu_R (cm^{-1})$	$\Delta\nu (cm^{-1})$	$(\Delta\nu)_{tablas}$
(1)	5460.7	18308.1	5441.6	18045.3	<u>262.8</u>	261.1
(2)	5460.7	18308.1	5573.5	17942.2	<u>365.9</u>	365.7
(4)	5460.7	18308.1	5668.9	17640.1	<u>668.0</u>	667.4
(5)*	5460.7	18308.1	5700.0	17543.8	<u>764.3</u>	758.6
(6)*	5460.7	18308.1	5845.3	17107.8	<u>1200.3</u>	1213.5

Los valores de $\Delta\nu$ para las líneas (5) y (6) no fué posible calcularlos mediante lecturas en el comparador por ser practicamente invisibles en el mismo (ver más adelante).

— Plancha VII —



— Curva de dispersión —

— Intervalo de longitud de onda 5500 Å - 6500 Å —
(50)

70

Como se ve, los valores obtenidos se pueden considerar perfectamente coincidentes con los de la Tabla No. 7 correspondientes a las líneas Raman excitados por las radiaciones violadas del Hg.

5.- Microfotometrías de los espectros.- Cálculo de los desplazamientos $\Delta\lambda$

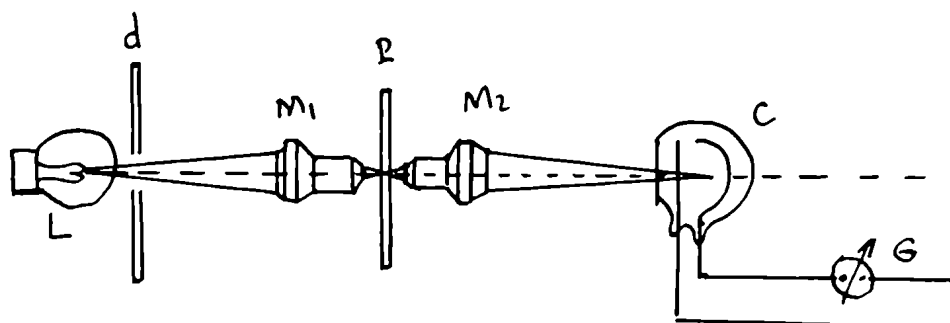
Con el objeto de poder revelar líneas Raman propias de la β - fagarina y efectuar además medidas de intensidad de las líneas Raman del disolvente puro para compararlas con las del disolvente en solución decidimos realizar una exposición continuada en el orden siguiente: disolvente - solución - disolvente, cada una de 35 horas para poder detectar alguna línea Raman del soluto y obtener al mismo tiempo líneas del disolvente de regular intensidad. Una reproducción de la placa o tenida se ve en la Plancha VIII a en la cual las designaciones E-1, E-2 y E-3 corresponde respectivamente a una primera exposición con el disolvente, una segunda con la solución (5%) y una tercera con el disolvente. Las condiciones observadas fueron:

Ancho de ranura.....	0.05
Objetivo del colimador.....	22.6
Prismas.....	22.31
Objetivo de la cámara.....	31.8
Plano de placa.....	6.0
Tension entre los electrodos...	65 volts.
Corriente de alimentación.....	2.6 amperes
Filtro utilizado.....	F-1
Tiempos y orden de exposición....:	
E.1 (disolvente).....	35 horas 1 minutos
E.2 (solución).....	35 horas 15 minutos
E.3 (disolvente).....	35 horas 15 minutos.

El mechero de cuarzo funciono sin interrupción durante las casi 106 horas revolando un regimen de marcha aparentemente constante a juzgar por las indicaciones constantes de la tensión y el consumo de corriente. Los 3 espectros se tomaron sobre la misma placa para evitar cualquier diferencia debida a revelación o modificación mecanica u optica del sistema espectrografico y del equipo de iluminación.

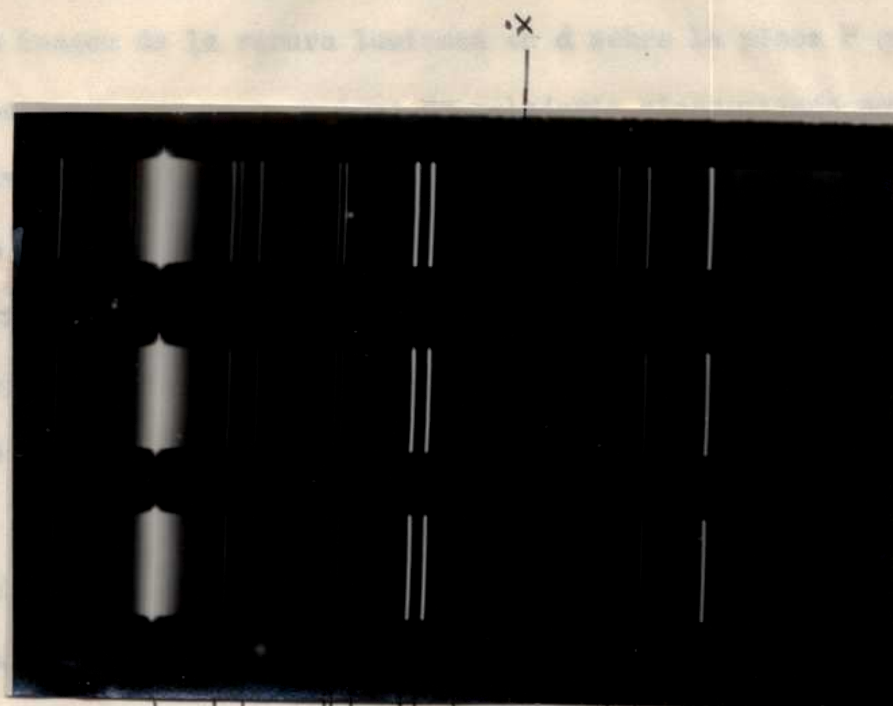
El examen de la placa obtenida permiti6 comprobar la presencia de cuatro lineas Raman nuevas que debian atribuirse a la β - fagarina (de acuerdo a los controles efectuados). Las lineas en cuestión, aunque debiles eran lo suficientemente intensas para poder ser leidas en el comparador. (En el espectro E.2 de la Plancha VIII a , no son perceptibles aunque lo son perfectamente por observación directa sobre el negativo), por lo que decidimos medirlas interpolando con fórmula de Hartmann. Al mismo tiempo pudimos efectuar medidas de intensidad con los registros microfotometricos obtenidos.

Microfotometraje.- Recurrimos al método consistente en medir los ennegrecimientos de la placa fotografica supuesto que dichos ennegrecimientos son proporcionales a las intensidades de las respectivas radiaciones incidentes (lo cual es exacto si los ennegrecimientos son inferiores a 0.6 del ennegrecimiento total). Seguimos el método descrito por E. Galloni y A. E. Roffo (h) (65) en lo que se refiere al procedimiento de cálculo (por lo que omitimos su descripción). Así mismo utilizamos la instalación experimental montada por dichos autores para la realización de



los microfotometrages en el trabajo citado. El esquema de la instalación es el que

Plancha VIII



E.1

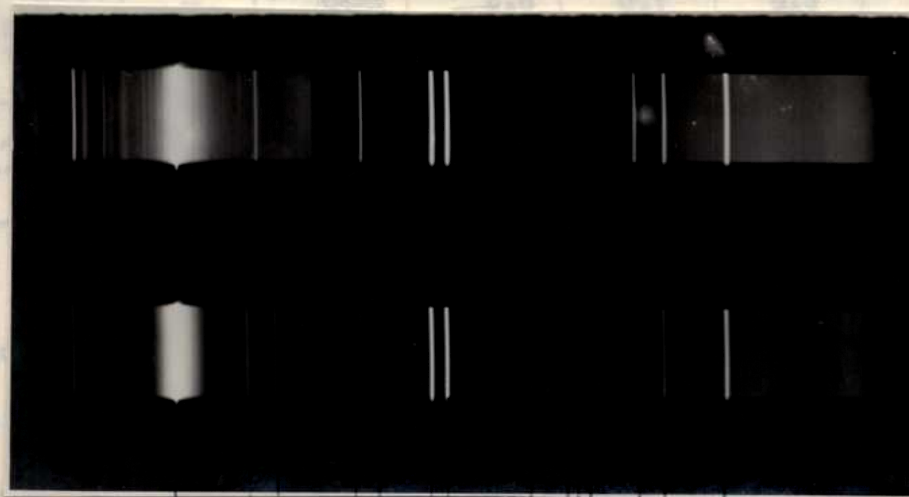
E.2

E.3

VIII a

CHCl₃ + p-fagarina

5460.7 (Hg)
(1)-R
(3)-R
(4)-R
5675.8 (Hg)
(5)-R
5769.6 (Hg)
5790.6-1
(6)-R
6072.6 (Hg)
6123.4 (Hg)
6234.3 (Hg)



Hg

VIII b

CHCl₃ + p-fagarina

E.4

5460.7 (Hg)
(1)-R
(3)-R
(4)-R
(5)-R
5769.6 (Hg)
5790.6 (Hg)
6072.6 (Hg)
6123.4 (Hg)
6234.3 (Hg)

ilustra la figura * y responde al esquema del microfotometro Zeiss. d es un diafragma iluminado por el haz procedente de la lámpara L; el microscopio M₁ proyecta la imagen de la ranura luminosa en d sobre la placa P que es montada sobre un carro accionado por un mecanismo de relojería sincronizado con el movimiento del dispositivo registrador. El haz emergente de la placa a fotometrar es recibido por un segundo microscopio M₂ que lo dirige a la célula fotoeléctrica C. La corriente fotoeléctrica variable en el circuito de la célula es registrada por los desplazamientos del espejito fijo al cuadro móvil del galvanómetro G, sobre el cual se refleja un segmento luminoso cuya imagen se proyecta sobre la ranura del dispositivo registrador.

Los detalles del cálculo se pueden ver en el trabajo citado. Las intensidades relativas se calcularon por el método de las áreas y el de la ordenada máxima. La Tabla N° 10 resume los resultados obtenidos.

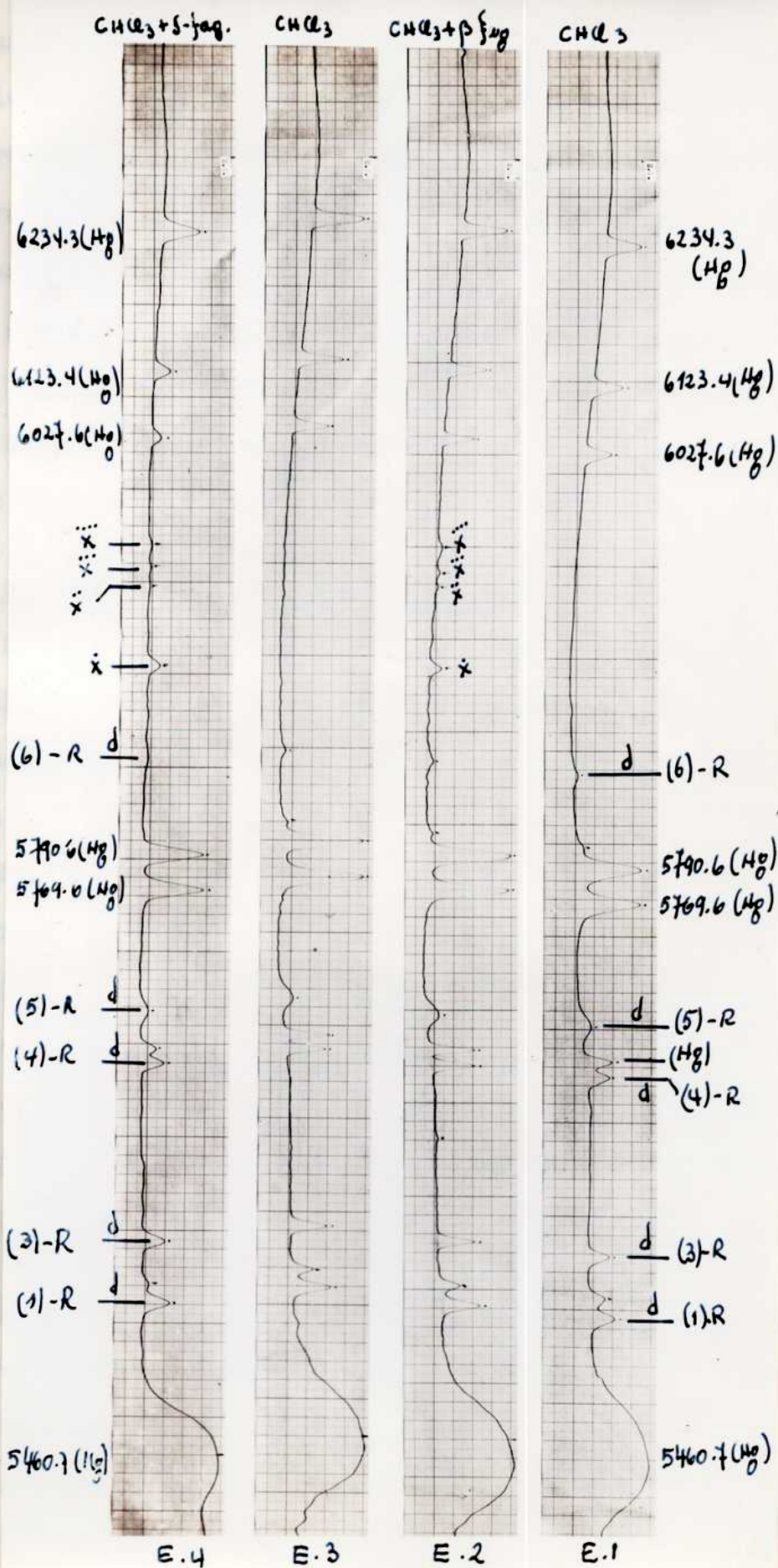
T A B L A N° 10

Lineas (Å) (en aire)		6123.4 (Hg)	6072.6 (Hg)	5843.7 (6)	5698.4 (5)	5675.8 (Hg)	5667.4 (4)	5572 (3)	5540 (1)
E.1	Método area	10.0	3.8	1.9	6.2	7.8	8.7	5.6	10.8
	Met.ord. máx.	10.0	7.3	1.1	2.4	8.2	6.8	6.2	8.1
E.3	Método area	10.0	6.6	0.7	4.9	6.6	7.0	7.0	10.0
	Met.ord. máx.	10.0	6.6	0.5	1.7	8.3	7.5	7.3	8.3
E.2	Met.ord. máx.	10.0	6.8	1.0	2.0	9.7	9.2	8.3	8.4

De los registros microfotométricos obtenidos damos una reproducción en la Plancha IX, (la reducción en la longitud es de 6 : 1). Las intensidades relativas se determinaron para las líneas Ra an del disolvente pues hubiera resultado impracticable su determinación para las líneas Raman del soluto por la pequeña intensidad de las mismas (como se ve en los registros). La coincidencia obtenida entre las intensidades de una misma línea para ambas exposiciones del disolvente (E.1 y E.3)

*Es reproducción del esquema presente en el trabajo citado y que reproducimos con la gentil autorización de los autores.

— P Tatcha II —



no resultó satisfactoria, como se ve en la Tabla N° 10 ; en algunos casos las diferencias resultaron superiores a las exhibidas por las mismas líneas del disolvente y la solución. Por lo tanto, debido probablemente a condiciones de funcionamiento no rigurosamente constantes de la lámpara o a vibraciones mecánicas de la instalación durante las 406 horas de la exposición, la comparación de las intensidades relativas de las líneas Raman del cloroformo puro y del mismo en solución resultó carente de significación.

El registro E.1 y E.3 correspondientes al disolvente se utilizaron para el cálculo de las líneas Raman (5) * y (6) * que figuran en la tabla No.8; se interpoló con la fórmula de Hartmann.

Obtención del espectro Raman de la solución de β -fagarina en CHCl_3

Se expuso una solución de β -fagarina en cloroformo en una concentración de 13% (la β -fagarina exhibe una mayor solubilidad que la β^1). Las condiciones observadas fueron similares a las indicadas para la obtención del espectro de la solución de β -fagarina. En este caso el tiempo de exposición fué de 42 horas. En la Plancha VIII b se da una reproducción del espectro de la solución de β -fagarina. Es visible en dicho positivo una línea Raman relativamente intensa de la β -fagarina ($\dot{X}^*$). En el registro microfotométrico E.4 de la Plancha IX son bien visibles las líneas Raman del soluto ($\dot{X}$, $\ddot{X}$, $\ddot{X}'$, $\ddot{X}''$). La comparación de este registro con el E.2 pone de inmediato en evidencia la similitud de ambos. El mayor tiempo de exposición y la mayor concentración del soluto explica la mayor intensidad de las líneas para el espectro de la β -fagarina.

Medida de los desplazamientos $\Delta\nu$ de las líneas Raman de la β^1 y β -fagarina

Las lecturas efectuadas sobre las placas reproducidas en la Plancha VIII a y VIII b se dan en la Tabla N° 11. El cálculo de las constantes λ_0 , d_0 y C para la interpolación con la fórmula de Hartmann se efectuó tomando como líneas conocidas las siguientes del Hg:

$$\lambda_1 = 5769.6 \text{ \AA} \quad , \quad \lambda_2 = 5790.6 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad \lambda_3 = 6072.6 \text{ \AA}$$

T A B L A N° 11

Lineas (Å)	Lecturas(sol. p-fug.)	Lecturas(sol. s-fug.)
• 5675.8 (Hg)	48.998	• 51.369
5769.6 (Hg)	53.440	55.775
5790.6 (Hg)	54.405	56.731
• $\dot{x}$	59.543	61.945
• $\ddot{x}$	61.857	64.159
• $\dddot{x}$	62.254	64.660
• $\ddot{\ddot{x}}$	62.942	65.259
6072.6 (Hg)	65.962	68.293

Los valores obtenidos para las constantes fueron:

$$\lambda_0 = -13500.4 ; \quad d_0 = 878.2 ; \quad c = 16.922.914.0$$

Aplicamos pues para el cálculo de λ (aire) de las líneas Raman la fórmula:

$$\lambda_R = -13500.4 + \frac{16.922.944.0}{d_R - d_0}$$

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla N° 12.

T A B L A N° 12

Lineas Raman	$\lambda_{\alpha} = 5460.7 \text{ \AA}$			$\lambda_{\alpha} = 18313 \text{ cm}^{-1}$			Intensidad
	β - fagarina			β - fagarina			
	$\lambda_R (\text{\AA})$	$\nu_R (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \nu$	$\lambda_R (\text{\AA})$	$\nu_R (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \nu$	
$\dot{X}$	5306.0.	16931.9.	<u>1381</u>	5907.5	16931.0	<u>1382</u>	10
$\ddot{X}$	5957.2	16786.4	<u>1527</u>	5957.3	16786.1	<u>1527</u>	3
$\dddot{X}$	5966.2	16761.0	<u>1552</u>	5968.4	16754.9	<u>1558</u>	2
$\ddot{\ddot{X}}$	5981.9	16717.0	<u>1596</u>	<u>5981.6</u>	16717.9	<u>1595</u>	1

6.- DISCUSION Y RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

I.- Espectro Raman del Benceno.- Los resultados obtenidos para los desplazamientos ($\Delta\nu$) del benceno se pueden considerar perfectamente concordantes con los tabulados en base a los datos comunicados por diversos autores. Los valores consignados en la Tabla N° 6 incluyen 39 líneas Raman de las cuales corresponden 16 valores diferentes para $\Delta\nu$. Entre dichos desplazamientos figuran las siguientes 11 frecuencias Raman consideradas como las más características de esa sustancia: 605.2 ; 849.4 ; 992.2 ; 1178.5 ; 1587.1 ; 1604.9 ; 2945.1 ; 3047.1 ; 3060.9 ; 30163.1; 3186.1

Comparando estos datos tomados de Hawlett (70) con los de otros autores y con los valores promedios tabulados (ver Tabla N° 6) se concluye que las discrepancias para los diferentes valores de $\Delta\nu$ comunicados alcanzan en algunos casos a varias ondas por cm. En nuestro caso, no hemos podido detectar las líneas señaladas en la bibliografía, como "muy debiles" (59), lo que atribuimos: 1° a que nos hemos visto obligados a operar con una cámara cuya abertura efectiva está lejos de ser la más adecuada para detectar efectos muy debiles, como ya señalan los fabricantes del espectrografo y 2° dichas líneas muy debiles ha sido posible revelarlas mediante exposiciones sumamente prolongadas y condiciones de potencia luminica incidente excepcionalmente favorables.

Las diferencias de varias ondas por cm. que en algunos casos exhiben nuestros valores con los tabulados se debe a que la interpolación lineal se ha efectuado con líneas del Fe no muy estrechamente situadas; en los casos en que la interpolación se ha efectuado entre dos líneas del Fe no difiriendo en más de 4 a 5 Å consideramos practicamente despreciable el error de interpolación y por tanto los desplazamientos $\Delta\nu$ están afectados de un error inferior a una onda por cm.

Prescindimos de toda consideración vinculada al significado de los valores de $\Delta\nu$ desde el punto de vista de la estructura y simetría molecular como así también de las oscilaciones asociadas a dichos desplazamientos por no encuadrar dicho aspecto interpretativo dentro de nuestro proposito. Dichos aspectos han sido

encontrados y discutidos principalmente por Kohlrausch (71) y Dadiou, Pongratz y Kohlrausch (72) y Bonino (69).

II.- Espectro Raman del cloroformo. Los valores obtenidos para los desplazamientos del cloroformo y consignados en la Tabla N° 7 (excitación por la 4047 Å y 4358 Å del Hg) y Tabla No. 9 (excitación por la 5460 Å del Hg) se pueden considerar perfectamente coincidentes con los tabulados y no han sido estudiados en particular por Hanle W. (73), por Bradley Ch (74) y por Bamsan y Thatté (75). Las diferencias entre los valores correspondientes a un mismo desplazamiento según que se hayan excitado con la 4358 y 4047 Å o la 5460 Å se puede atribuir a las condiciones poco favorables para mediciones exactas cuando se trabaja en la región verde por la caída en la dispersión, al par que la mayor dificultad es la identificación de líneas del Fe muy próximas.

III.- Espectros Raman de las soluciones de β y $\int$ - fagarina.-

Como ya lo permitía afirmar la simple observación directa de los clichés correspondientes a los espectrogramas de las soluciones de β y $\int$ - fagarina y de los registros microfotométricos, los valores de $\Delta\nu$ consignados en la Tabla N° 10 para la β y $\int$ - Fagarina son prácticamente iguales. Ello está de acuerdo, por otra parte con lo que era dable esperar en base a la similitud estructural que caracteriza a ambas sustancias y similitud establecida por vía química que encuentra así una confirmación con los datos aportados por la utilización de este método físico de información.

Debemos destacar en primer lugar el escaso número de líneas Raman que ha podido revelarse lo cual se debe evidentemente a las condiciones extraordinariamente desfavorables en que hemos debido operar. Dichas condiciones pueden resumirse en las siguientes:

1°) La sensibilidad fotoquímica y las propiedades fuertemente fluorescentes de dichas sustancias nos impidieron utilizar las radiaciones excitadoras del arco de Hg situadas en la región violada y ultraviolada (4358 Å, 4047 Å, 5650 Å) y la

utilización de la línea excitadora de 5460 Å, si bien teóricamente puede ser utilizada como otra cualquiera, exhibe el doble inconveniente de reducir considerablemente la intensidad de la luz difundida al par que sitúa las líneas Raman en una región espectral en la cual la sensibilidad de la placa es menor. Es interesante notar que hemos encontrado solo por excepción ejemplos en la bibliografía de obtención de espectros Raman utilizando dicha línea como excitadora.

2°) La relativamente pequeña solubilidad de las sustancias en estudio ha sido un factor sumamente desfavorable ya que la intensidad de las líneas Raman puede disminuir considerablemente por dilución (62). Krishnamurti (76) ha observado por ejemplo, los cambios apreciables en posición e intensidad de las líneas Raman de la piridina por dilución en agua.

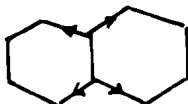
3°), La ineludible circunstancia de tener que usar filtro contribuye mucho al debilitamiento del efecto y a la imposibilidad de poder detectar líneas no muy fuertes por los tiempos excesivamente prolongados que se requerirían (inferiores a 100 horas).

4°) A las condiciones anteriores debe agregarse el hecho ya mencionado de haber utilizado una cámara con objetivo fotográfico de abertura efectiva de $1:17$ que no se presta para el estudio de efectos débiles.

Por todas las circunstancias mencionadas consideramos pues altamente satisfactorio el haber podido detectar cuatro líneas Raman adscribibles a la β y γ -fagarina. En la bibliografía no hemos encontrado datos para desplazamientos Raman de sustancias heterocíclicas con núcleos condensados del tipo del núcleo quinoleína - furánico aún cuando ya se mencionen los trabajos comunicados sobre espectros Raman de la quinoleína. Para esta sustancia Bonino y Cella (67) describen los siguientes desplazamientos:

524; 764; 1042; 1142; 1113; 1375; 1433; 1571; 3054;

El desplazamiento $\Delta\nu = 1375$ esta presente en compuestos de sustitución del anillo aromático dependiendo su intensidad de la simetría de la sustitución. Se supone que representa el siguiente tipo de vibración (68)



El valor $\Delta\nu = 1381 \text{ cm}^{-1}$ de la Tabla 12 (tanto para la β como la δ -fagarina) se puede corresponder con la línea de 1375 cm^{-1} . Hibben (77) menciona para las líneas de la quinoleína en ese intervalo: $\Delta\nu = 1369$ y $\Delta\nu = 1388$. Para el furano se menciona así mismo una línea de $\Delta\nu = 1381$.

Considerando la regla general según la cual desplazamientos Raman hasta de 1500 cm^{-1} deben corresponder a vibraciones entre átomos medios o pesados (Carbono, Oxígeno, Nitrógeno) y que valores entre 1500 y 1800 solo aparecen cuando la molécula exhibe dobles enlaces (entre átomos cualesquiera) se concluye que los valores de $\Delta\nu$ superiores a 1500 cm^{-1} se corresponden presumiblemente con las vibraciones $\text{C}=\text{H}$ y $\text{C}=\text{C}$. Bonino (69) considera que una línea en $\Delta\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a una unión del tipo $\text{C}=\text{C}$, en tanto que Truchet y Chapron (78) consideran que desplazamientos entre 1584 y 1608 están dentro de las variaciones inherentes a $\text{C}=\text{C}$.

El intervalo dentro del cual se ubican los desplazamientos obtenidos se corresponde pues con las vibraciones características de las moléculas previsibles en base a sus formas estructurales (dobles enlaces y oscilaciones entre átomos semi pesados).

B I B L I O G R A F I A

- (1) C.V.Raman "A new radiation.- Ind.Jour.Phys. 1928, 2, 387
- (2) V.Deulofeu, R.Labriola, J.De Langhe. Jour.of Amer.Chem.Soc., 1942, 64, 2326.
- (3) Stuckert "Investigaciones del laboratorio de Quim.Biol.", Cordoba Arg., I, 1933 Vol.II, 1938.
- (4) F.Perrin, C.R. 1925, 189, 581; 1926, 182, 219
- (5) J.Cabannes, "Sur la diffusion moléculaire de la lumière", Thèse.
- (6) J.Cabannes "La diffusion moléculaire de la lumière", 1929, (Paris).
- (7) Taylor H.S. "Treatise on Physical Chemistry" 1936, II, 1601 (New York).
- (8) Martin W.H., "Colloid Chemistry theoretical and applied " Edited by J.Alexander Vol I., pag.340.
- (9) Raman C.B. Ind.Jour.of Phys., 1931, VI, 1
- (9') J.Cabannes (La diffusion moléculaire de la lumière" pag.25
- (10) Burgatti P. "Elementi di calcolo vettoriale e omografico (1937).
- (11) J.Cabannes "La symétrie des molécules et les spectres de diffusion" .Ann.de Phys. 1932, 18, 285.
- (12) G.Herzberg "Molecular spectra and molecular structure " 1939
- (13) G.Herzberg Id. cap.II, pag.29.
- (14) G.Herzberg Id. pag.159
- (15) Chwolson. Tratado de Física, Tomo 14, pag.149.
- (16) Czerny M. Z.Physik 1925, 34, 227
- (17) Collo-Isnardi "Análisis matemático" 2º Curso, 1934 Río Santiago.
- (18) G.Herzberg, ya citado pag.58
- (19) Astrophys.Jour., 1919, 50, 251.
- (20) Baly E. "Spectroscopy", Tomo III, pag.189.
- (21) Glasstone S., "Recent advances in Physical Chemistry", pag.193.
- (22) Raman y Krishnan. Nature 1928, 121, 501.
- (23) C.V.Raman . Ind.Jour.of Phys., 1928, II, 387
- (24) C.V.Raman. "The molecular scattering of light" Ind.Jour.of Phys., 1931, 6, 1

- (25) J. Cabannes "La diffusion moléculaire de la lumière", pag. 80.
- (26) Raman y Krishnan. Ind. Jour. of Phys. 1928, 2, 399.
- (27) Raman y Krishnan. Proc. Royal Soc., A 122, 23, 1929
- (28) Landsberg and Mandelstann. C.R. 1928, 187, 109
- (29) Venkateswaran S. Ind. Jour. of Phys. 1928, III, 106
- (30) Ganesan y Venkateswaran. Ind. Jour of Phys. 1929, 4, 195.
- (31) Pal y Sen Gupta. Ind. Jour. of Phys. 1930, 5, 13; 1930, 5 609
- (32) High and Pool. Phys. Rev. 1931, 38, 374.
- (33) Cringler. Phys Rev. 1931, 33,
- (34) Langseth A. Nature , 1931, 126, 225
- (35) Hibben J. "The Raman effect and its chemical applications " 1939
- (36) Herzberg Ya citado pag. 92.
- (37) Perrin F., C.R. 1926, 132, 219
- (38) Daure C.R. 1926, 136, 1833
- (39) Herzberg ya citado pag. 130
- (40) McLennan., Trans. Farad. Soc., 1929, 25, 797; Nature 1929, 123, 160
- (41) Ellis and Wells. "The chemical action of ultraviolet rays" 1941, pag. 67.
- (42) V. Grignard "Traité de Chimie organique", Tomo 2, pag. 141
- (43) Baly "Spectroscopy", Tomo 1, pag. 141.
- (44) Pfund, Phys. Rev. 1932, 42, 561.
- (45) Sannicé, Amy, Porensky. C.R. 1936, 202, 1042.
- (46) Krishnamurti., Ind. Jour. of Phys. 1930, 5, 651.
- (47) West and Farnworth., J. of Chem. Phys., 1933, 1, 402.
- (48) R. W. Wood., Phil. Mag., 1928, 6, 729
- (49) Daure, Reunions Inst. Optic., 1932, 3, 42.
- (50) Bourguet., Rev. Opt., 1931, 10, 474.
- (51) Boll M. y Fery A. "Physique", (Classes de spéciales) T. 1, optique 1927, pag. 134
- (52) Gibb "Optical methods of chemical analysis" 1942, pag. 24.

- (53) Kayser H. "Tabelle der hauptlinien der linienspektraller Elemente". Berlin, 1926.-
- (54) Brode W. "Chemical spectroscopy" 1939, New Edit.1943).
- (55) Internat.Critical Tables .
- (56) Hogdman "Handbook of Chem.and Phys. "1936.
- (57) Zeiss "Drei prismen spektrograph".
- (58) Photographie plates for use in spectroscopy and astronomy" 2nd Edit.Eastman Kodak Comp.New Yor 1935.
- (59) Angus, Yngold, Leckie .Jour.ChemSoc.,1936,pag.928
- (60) Tables Annuelles des constantes et données numériques (Magat) 1931-34)
- (61) Stäckert G., "Segunda contribución al estudio del Fagaracoco (Gibb) Engl.Investigacion del laboratorio de Química Biol.Cordoba,1933.
- (62) Dadiou, y Kohlrausch , Physik, 1930,31, 514.
- (63) "Tables annuelles....." 1931-34, pag.62-101
- (64) Kohlrausch. "Der smekal-Raman Effekt", 1931,pag.136.
- (65) Galloni E.E., y Roffo H.E. (h), Boletin del Instituto de Medicina Experimental 1941, N° 56.
- (66) Ganesan y Wenkateswaran., Ind.J.Phys.,1929, 4, 195.
- (67) Bonino y Cella . Atti Accad. 1932,15,385
- (68) S.K. Jatkari. Ind.Jour.of Phys 1936,X, 23.
- (69) G.B.Bonino. Congreso Internac.de Química Pura y aplicada.,Madrid,1934.
- (70) Howlett, Can.Jour.of Res.1932,5,372.
- (71) Kohlrausch., S.R.E., pag.273 -232 y pag.323 y siguientes.
- (72) Dadven, Pongratz y Kohlrausch, Monatsch.1932,60,221.- 1932,61,426.
- (73) Hanle W., Physik 1931,32,556.
- (74) Bradley Ch. Phys.Rev.1932,40,908
- (75) Ganesan y Thatte Phil.Mag.1932,14,1070.
- (76) Krishnamurti.,Ind.J.Phys.1931,6,401
- (77) Hibben, "Raman effect and its..." pa .295.
- (78) Truchet y Chapron, C.R. 1934, 198,1934.

Manny Mittelman