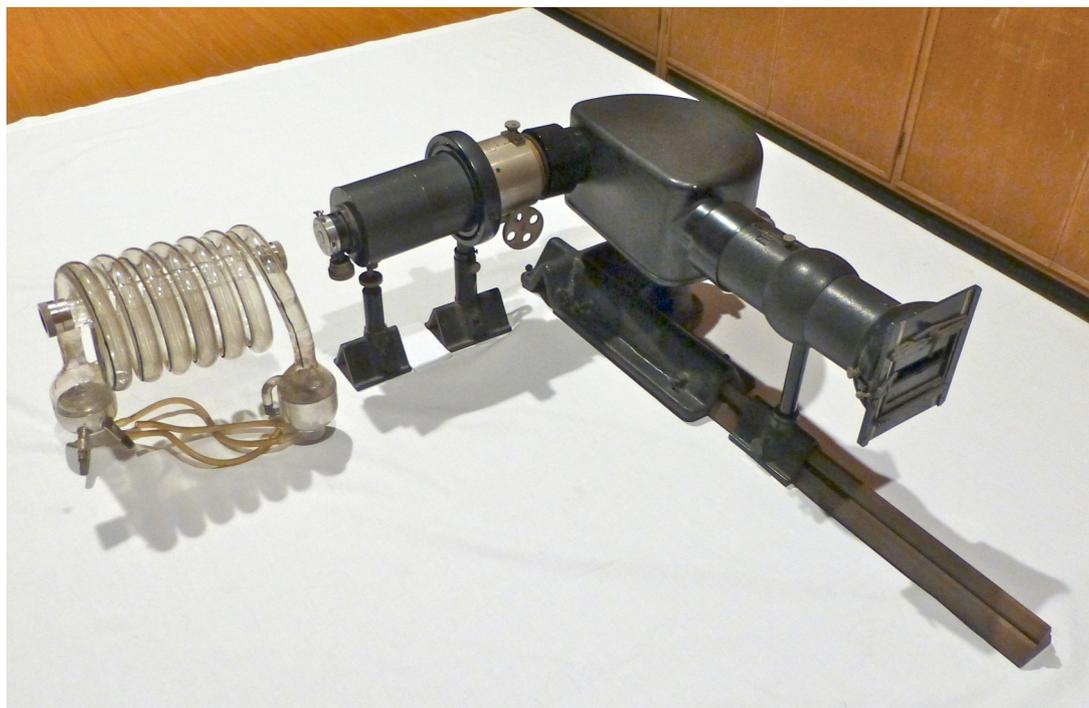


*Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”  
Raccolta Museale*

## SPETTROSCOPIO RAMAN

### Lo spettroscopio Raman della Raccolta Museografica Ciamician

Lo spettroscopio presente nella collezione del Dipartimento Giacomo Ciamician si può considerare uno dei primi apparecchi di questo tipo commercializzati, costruito agli inizi degli anni '30 del secolo scorso, come testimoniato dalle pubblicazioni del prof. G. B. Bonino, che operò nel nostro attuale dipartimento dal 1927 fino al 1959. Nella figura è raffigurato l'apparecchio nella sua completezza, anche se la lampada e la cella cilindrica non sono quelle originali.



Spettroscopio Raman degli anni '30 del secolo scorso (Armadio S4 bis), assemblato nella geometria d'uso.

Si noti a sinistra la lampada a vapori di Hg, all'interno delle cui spire è alloggiata la cella cilindrica del campione; un elemento ottico raccoglie, mediante lenti, la luce diffusa dal campione inviandola sull'elemento disperdente (3 prismi racchiusi in un contenitore semicircolare), da cui escono le radiazioni costituenti lo spettro Raman che, dopo aver attraversato un sistema di lenti, vanno ad impressionare una lastra fotografica. È da notare che l'accensione della lampada, funzionante a corrente continua, richiedeva un'alta intensità di corrente, che era fornita dalla rete tramviaria comunale. Data la debole intensità delle radiazioni Raman, l'esposizione della lastra durava molte ore e, per avere meno disturbi, si preferiva registrare gli spettri durante la notte, quando i tram non funzionavano e l'intensità della corrente era più alta e costante.

### Breve storia dell'effetto Raman

Chandrasekhara Venkata Raman, fisico indiano (1888-1970) è stato il primo a descrivere in un articolo apparso su *Nature* nel 1928 questo particolare fenomeno di diffusione della luce nei liquidi, poi chiamato “effetto Raman”. Per questa scoperta gli fu assegnato il premio Nobel nel 1930.

Il principio teorico di questo effetto era già stato previsto dallo scienziato francese Léon Brillouin nel 1922 e dallo scienziato austriaco Adolf Smekal nel 1923.

Da: C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928)

*If we assume that the X-ray scattering of the 'unmodified' type observed by Prof. Compton corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the 'modified' scattering of altered wave-length corresponds to their fluctuations from that state, it would follow that we should expect also in the case of ordinary light two types of scattering, one determined by the normal optical properties of the atoms or molecules, and another representing the effect of their fluctuations from their normal state. It accordingly becomes necessary to test whether this is actually the case. The experiments we have made have confirmed this anticipation, and shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wave-length as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency. The new type of light scattering discovered by us naturally requires very powerful illumination for its observation. In our experiments, a beam of sunlight was converged successively by a telescope objective of 18 cm aperture and 230 cm focal length, and by a second lens of 5 cm focal length. At the focus of the second lens was placed the scattering material, which is either a liquid (carefully purified by repeated distillation in vacuo) or its dust-free vapour. To detect the presence of a modified scattered radiation, the method of complementary light-filters was used. A blue-violet filter, when coupled with a yellow-green filter and placed in the incident light, completely extinguished the track of the light through the liquid or vapour. The reappearance of the track when the yellow filter is transferred to a place between it and the observer's eye is proof of the existence of a modified scattered radiation. Spectroscopic confirmation is also available. Some sixty different common liquids have been examined in this way, and every one of them showed the effect in greater or less degree. That the effect is a true scattering, is indicated in first place by its feebleness in comparison with the ordinary scattering and secondly by its polarisation, which is in many cases quite strong and comparable with the polarisation of the ordinary scattering. The investigation is naturally much more difficult in the case of gases and vapours, owing to the excessive feebleness of the effect. Nevertheless, when the vapour is of sufficient density, for example with ether or amylene, the modified scattering is readily demonstrable.*

“Se noi assumiamo che lo scattering dei raggi X del tipo “non modificato” (n.d.r., alla stessa lunghezza d’onda della luce eccitatrice) osservato dal Prof. Compton corrisponde allo stato “normale” degli atomi o delle molecole, mentre lo scattering “modificato” a lunghezze d’onda diverse corrisponde alla fluttuazione da questo stato, ne segue che anche nel caso di luce ordinaria ci si dovrebbe aspettare due tipi di scattering, uno determinato dalle normali proprietà ottiche di atomi o di molecole, e l’altro rappresentante l’effetto delle loro fluttuazioni dal loro stato normale.

Gli esperimenti che abbiamo effettuato hanno confermato queste previsioni, dimostrando che ogni volta che la luce viene diffusa (*scattered*) da molecole di liquidi privi di polveri e gas, la radiazione diffusa di tipo “ordinario”, avente la stessa lunghezza d’onda del raggio incidente, è accompagnata da una radiazione diffusa “modificata”, di frequenza inferiore. Il nuovo tipo di radiazione diffusa osservata da noi richiede una sorgente d’eccitazione molto intensa.

Nei nostri esperimenti un raggio di luce solare è stato fatto convergere usando in successione una lente di telescopio di 18 cm di diametro e una lunghezza focale di 230 cm e una seconda lente di 5 cm di lunghezza focale. Nel fuoco della seconda lente era posto il materiale che dà luogo al fenomeno di diffusione (*scattering*), un liquido (accuratamente purificato per ripetuta distillazione nel vuoto) o il suo vapore libero da polveri. Per rivelare la presenza di una radiazione diffusa “modificata” venne usato il metodo dei filtri complementari accoppiati. Un filtro blu-viola, se accoppiato con un filtro giallo-verde e posto sul cammino del raggio incidente, eliminava completamente la traccia della luce attraverso il liquido o il gas. La ricomparsa della traccia quando il filtro giallo viene spostato tra il campione e l’occhio dell’osservatore è la prova dell’esistenza di una radiazione diffusa “modificata”. Si può avere anche conferma spettroscopica. Circa 60 liquidi comuni sono stati esaminati in questo modo, e in ogni caso l’effetto era osservato, in maniera più o meno intensa.

Che si tratti di un reale effetto di diffusione (n.d.r.: e non di una fluorescenza) è indicato in primo luogo dalla debolezza del segnale osservato se confrontato con quello della diffusione “ordinaria”, e in secondo luogo dalla sua polarizzazione, in parecchi casi molto forte e confrontabile con la polarizzazione della diffusione “ordinaria”. Gli esperimenti sono naturalmente molto più difficoltosi nel caso di gas e vapori, a causa dell’eccessiva debolezza dell’effetto. Nondimeno, se il vapore è sufficientemente denso, per esempio nel caso dell’etere o dell’amilene, la diffusione “modificata” si può facilmente dimostrare.”

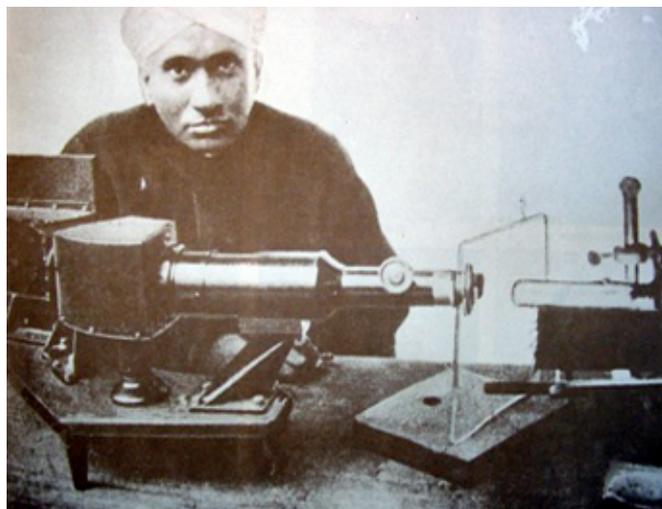


Fig. 1- C.V. Raman vicino allo spettroscopio da lui usato per osservare la luce scatterata “modificata” (da: <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/ramaneffect.html>)

Da: *Indian J. Phys.* **2**, 387-398 (1928)

*...The first step taken in the research was to find whether the effect is shown by all liquids. The method of investigation was to use a powerful beam of sunlight from a heliostat concentrated by a 7" telescope objective combined with a short focus lens. This was passed through a blue-violet filter and then through the liquid under examination contained in an evacuated bulb and purified by repeated distillation in vacuo. A second filter of green glass was used which was complementary in colour to the blue-violet filter. If it were placed in the track of the incident light, all illumination disappears, while, if it be placed between the bulb and the observer's eye, the opalescent track within the liquid continued to be visible, though less brightly. All the liquids examined (and they were some 80 in number) showed the effect in a striking manner. There was therefore no longer any doubt that the phenomenon was universal in character; with the bulb of toluene on the lantern, you see that the effect is padily demonstrable. The cone of light vanishes when I place the violet and green filters together, but it appears when I transfer the latter to a place between my audience and the observation bulb...*

“Il primo stadio della ricerca è stato quello di verificare se questo effetto è mostrato da tutti i liquidi. Il metodo d’investigazione è stato quello di usare un intenso raggio di luce solare usando un eliostato, concentrato da un obbiettivo di un telescopio di 7”, combinato con una lente a focale corta. Questo raggio è stato fatto passare attraverso un filtro blu-viola e poi attraverso il liquido in esame posto in un bulbo in cui era stato fatto il vuoto e purificato mediante ripetuta distillazione sotto vuoto. È stato usato anche un secondo filtro di vetro verde (colore complementare al blu-viola). Se questo filtro verde era messo sul cammino della luce incidente (quindi assieme al filtro viola), tutta la luce veniva assorbita e l’illuminazione scompariva; se il filtro verde era invece posto tra il bulbo del campione e l’occhio dell’osservatore, la traccia opalescente dentro al bulbo continuava ad essere visibile, sebbene meno intensa. Tutti i liquidi esaminati (circa 80) hanno mostrato l’effetto in maniera appariscente. Quindi, non si poteva dubitare che il fenomeno fosse di tipo universale; con il bulbo pieno di toluene, l’effetto era molto debole. Riassumendo, il cono di luce svaniva ponendo assieme il filtro viola e quello verde, ma compariva quando quest’ultimo filtro era posto tra il bulbo del campione e l’occhio dell’osservatore.”

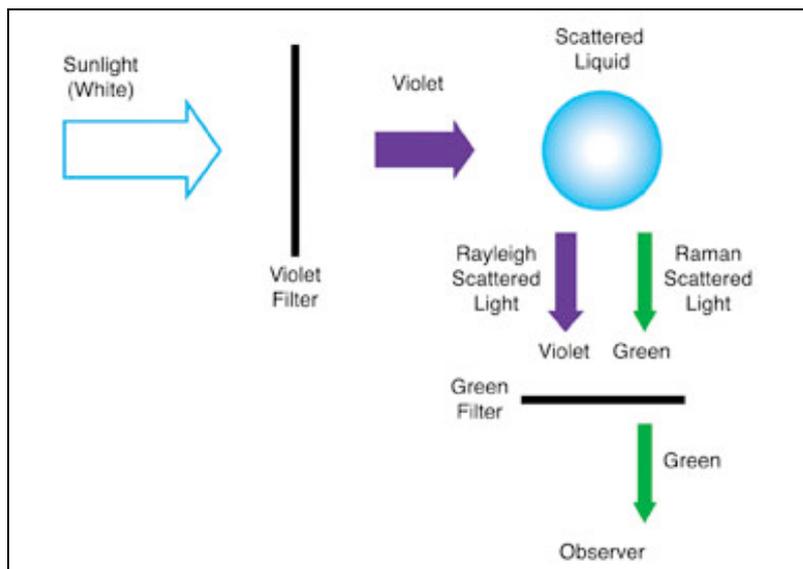


Figura 2 - Schema degli esperimenti condotti da C. V. Raman per evidenziare il nuovo effetto.  
 da: <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/ramaneffect.html>

L'effetto Raman è un effetto molto debole: solo 1 su un milione di fotoni diffusi esibisce realmente un cambiamento di lunghezza d'onda. Questo spiega, in parte, perchè questo effetto non sia stato scoperto prima. In tutti i primi studi sulla luce diffusa, la luce d'eccitazione era quella solare, che Raman affermava essere abbondante in Calcutta, ma ancora priva della desiderata intensità. L'acquisto dalla IACS nel 1927 di un telescopio rifrangente di 7 pollici (18 cm) permise a Raman di concentrare la luce solare e di creare una più potente sorgente di luce per i suoi studi.



Figura 3 – Spettrografo a prisma di quarzo: sebbene gli esperimenti originali fossero effettuati mediante osservazione visuale, misure precise furono effettuate con questo spettrografo e rese pubbliche da Raman durante una conferenza in Bangalore il 16 marzo 1928.

Dagli inizi del 1928 furono disponibili in commercio lampade ad arco a vapori di mercurio e egli passò a queste più potenti sorgenti di luce. Raman era conscio come le osservazioni visuali e qualitative non avrebbero costituito un'informazione sufficiente. Egli fece in modo di misurare metodicamente le esatte lunghezze d'onda della luce incidente e diffusa per effetto Raman, sostituendo l'occhio dell'osservatore con uno spettroscopio portatile. Successivamente, sostituì anche questo con uno spettrografo con prisma di quarzo, con il quale poteva fotografare lo spettro della luce diffusa e misurarne la lunghezza d'onda (vedi figura 3). Questi risultati quantitativi furono pubblicati per la prima volta nella rivista *Indian Journal of Physics*, **2**, 387-398 (1928) (vedi sopra).

La spiegazione dell'effetto Raman può essere fatta con l'aiuto del diagramma energetico di fig 4:

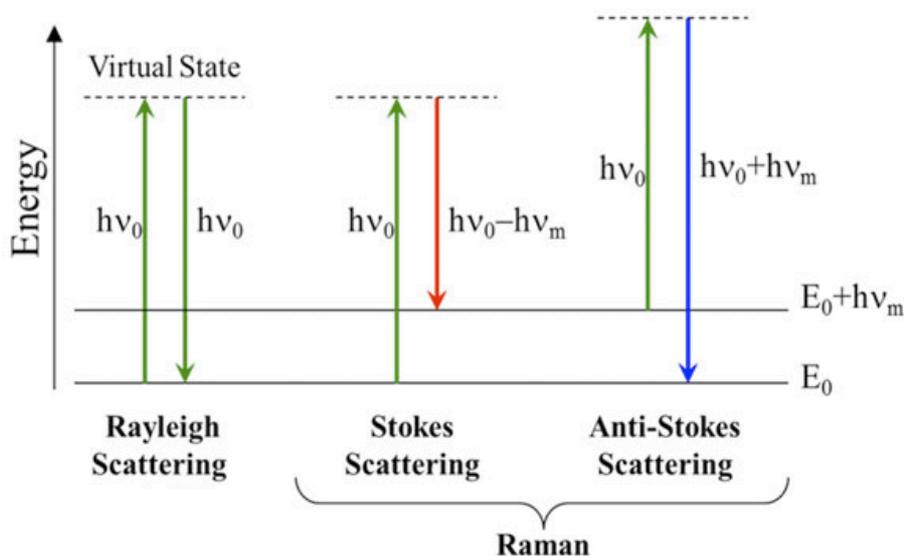


Figura 4 – Schema dei livelli energetici rappresentante le transizioni nel caso di diffusione “ordinaria” (Rayleigh scattering) e “modificata” (Effetto Raman).

Da: <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>

Nell'interazione tra fotoni incidenti e molecole del campione, solo per pochissimi fotoni parte dell'energia viene convertita in energia vibrazionale delle molecole, per cui tali fotoni diffondono con una frequenza inferiore (energia minore) dando origine alle deboli righe di Stokes, come quelle mostrate in fig. 5 a destra dell'intensa banda Rayleigh. Con probabilità minore, può succedere che

alcune molecole interagiscano mentre si trovano in uno stato vibrazionalmente eccitato, cedendo questa energia vibrazionale ai fotoni che le colpiscono. Questo giustifica la comparsa di ancor più deboli righe Anti-Stokes, di frequenza maggiore (energia maggiore), come quelle mostrate in fig. 5 a sinistra dell'intensa banda Rayleigh. La differenza tra la frequenza della radiazione eccitatrice e quella di ciascuna riga Raman corrisponde ad una frequenza vibrazionale della molecola. Tale differenza è una caratteristica propria della molecola e non dipende dalla frequenza della luce eccitatrice.

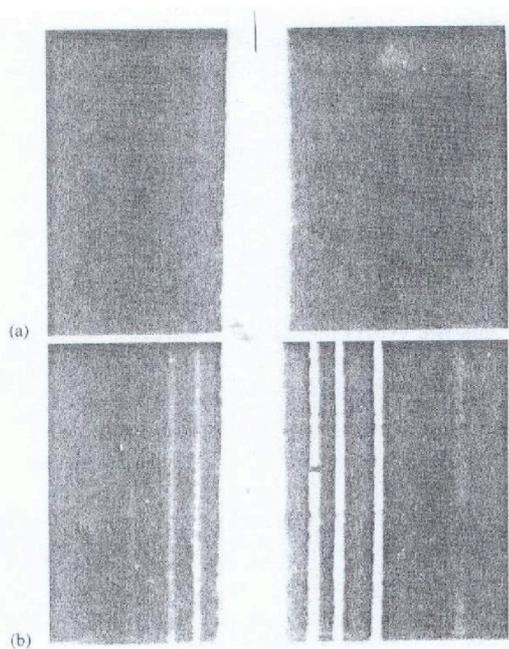


Fig. 5 (a) Spettro di una lampada a Hg nella zona di 436 nm; (b) Spettro di diffusione Rayleigh and Raman di  $\text{CCl}_4$  eccitato a 436 nm. (Script to Lecture Raman Spectroscopy, R. Horn, Fritz-Haber-Institute of the MPG Dept of Inorganic Chemistry-Faradayweg 4-6, 14195 Berlin)

### Sviluppi della spettroscopia Raman

Alla fine degli anni '30 del secolo scorso, l'effetto Raman divenne il principale metodo d'analisi chimica *non distruttiva* sia per i composti organici che inorganici. L'unicità dello spettro Raman per ogni composto serviva come “impronta digitale,” che poteva essere usata per l'analisi qualitativa anche in una miscela di sostanze. In seguito l'intensità delle linee spettrali fu messa in relazione con la quantità di sostanza, permettendone anche l'analisi quantitativa. La spettroscopia Raman poteva essere applicata non solo ai liquidi, ma anche ai gas e ai solidi e, a differenza d'altri metodi

analitici, poteva essere applicata facilmente all'analisi di soluzioni acquose. Era una tecnica d'analisi che poteva essere usata dappertutto, fornendo informazioni su quale e quanta sostanza fosse presente in una grande tipologia di campioni.

L'uso della spettroscopia Raman come metodo analitico di base cambiò bruscamente dopo la 2<sup>a</sup> guerra mondiale: durante la guerra la spettroscopia infrarossa fu potenziata dallo sviluppo di rivelatori sensibili e dai progressi nell'elettronica; le misure di spettroscopia IR divennero rapidamente operazioni di routine, mentre le misure di spettroscopia Raman richiedevano ancora operatori esperti e camere oscure.

Dagli inizi degli anni '60 l'introduzione dell'uso del laser risolse il problema della monocromaticità e intensità della radiazione eccitatrice facendo rivivere la spettroscopia Raman. Successivamente, per l'analisi della luce diffusa vennero utilizzati interferometri a trasformata di Fourier (FT) e dalla fine degli anni '80 del secolo scorso spettrofotometri FT-Raman furono commercializzati per molti scopi analitici: ad es., controllo di processi di produzione in industrie petrolchimiche e farmaceutiche; analisi, mediante l'uso di fibre ottiche, di materiale nucleare a una distanza di sicurezza...; inoltre, fotochimici e fotobiologi usano questa tecnica per registrare gli spettri di specie chimiche transienti con tempi di vita molto corti, fino a  $10^{-11}$  sec.

Nella tabella riportata qui di seguito è mostrato schematicamente lo sviluppo temporale della spettroscopia Raman.

Tabella: Cronologia della scoperta e utilizzo dell'effetto Raman<sup>a</sup>

Anno	Evento
1922	Previsione teorica di Léon Brillouin
1923	Previsione teorica di Adolf Smekal
1927	Primi esperimenti di Raman con luce solare e osservazione "ad occhio"
1928	Primi esperimenti di Raman con lampada ad arco di Hg e rilevazione fotografica
1928	Pubblicazioni di Raman su <i>Nature</i> e <i>Indian J. Phys.</i>
1961	Townes suggerisce l'uso come sorgente luminosa di un laser He-Ne
1963	Weber e Porto riportano la prima misura con laser a rubino ed He-Ne
1985	Chase e Rabolt mettono a punto sistemi FT-Raman usando laser Nd:YAG
2002	Combinazione di sistemi Raman e FT-IR

<sup>a</sup>Adattata da: J. Adar et al. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 54.

## Biografia di C. V. Raman

Secondo la tradizione induista, Raman (Tiruchirappalli, 7 novembre 1888 – Bangalore, 21 novembre 1970) ricevette il nome di una divinità, Venkataraman, preceduto dall'iniziale del primo nome di suo padre, Chandrasekhara. A scuola, il suo nome divenne C. Venkata Raman, che più tardi divenne C. V. Raman. Studente precoce, a 16 anni ricevette la laurea B.A. (Bachelor of Arts) al Presidency College di Madras, primo della sua classe, ricevendo anche una medaglia d'oro in fisica. Mentre studiava per ottenere il titolo di M.A. (Master of Arts), a soli 18 anni pubblicò la sua prima ricerca in un articolo sul *Philosophical Magazine*.

A causa della scarsa salute, non poté andare in Inghilterra per proseguire gli studi. Nel 1907 superò l'esame del *Financial Civil Service*, quindi si sposò e trovò lavoro a Calcutta come *assistant accountant general*. Nel tempo libero cominciò ad effettuare ricerche presso l'*Indian Association for the Cultivation of Science* (IACS). Nei primi 10 anni pubblicò, lavorando da solo, 27 lavori, in maggior parte dedicati allo studio delle vibrazioni in relazione agli strumenti musicali. Per le sue ricerche ricevette premi nel 1912 e 1913. Ottimo oratore, tenne anche con grande successo molte conferenze divulgative, corredate con esperimenti dal vivo. All'età di 29 anni, ottenne la *Palit Chair Professorship* all'Università di Calcutta, pur continuando a fare le sue ricerche presso lo IACS. Tre anni più tardi fu eletto membro della *Royal Society* di Londra, iniziando i suoi viaggi in Inghilterra e Stati Uniti.

Dopo aver scoperto l'effetto Raman nel 1928, fu insignito del Nobel nel 1930. Tre anni più tardi passò a Bangalore dove continuò le sue ricerche come Direttore dell'*Indian Institut of Science*. Nel 1934 fondò l'*Indian Academy of Science* e iniziò la pubblicazione dei suoi *Proceedings*. Nel 1948 divenne direttore del *Raman Research Institut*, dove fu attivo con continuità per il resto della sua vita, dando l'ultima lezione due settimane prima della morte. Negli ultimi anni il suo interesse scientifico si era rivolto alla percezione dei colori.

Raman era zio del fisico Subrahmanyam Chandrasekhar, premio Nobel per la Fisica del 1983.



Fig. 6 – Ritratto di C. V. Raman, nel 1930, anno in cui conseguì il suo Ph. D. e fu insignito del premio Nobel.  
(da: <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/ramaneffect.html>)



Figura 7 – C.V. Raman mentre illustra il suo strumento ad altri scienziati.  
(da: <http://lakshyafoundation.org.in/special-issue/nsd/presentation-speech.htm>)

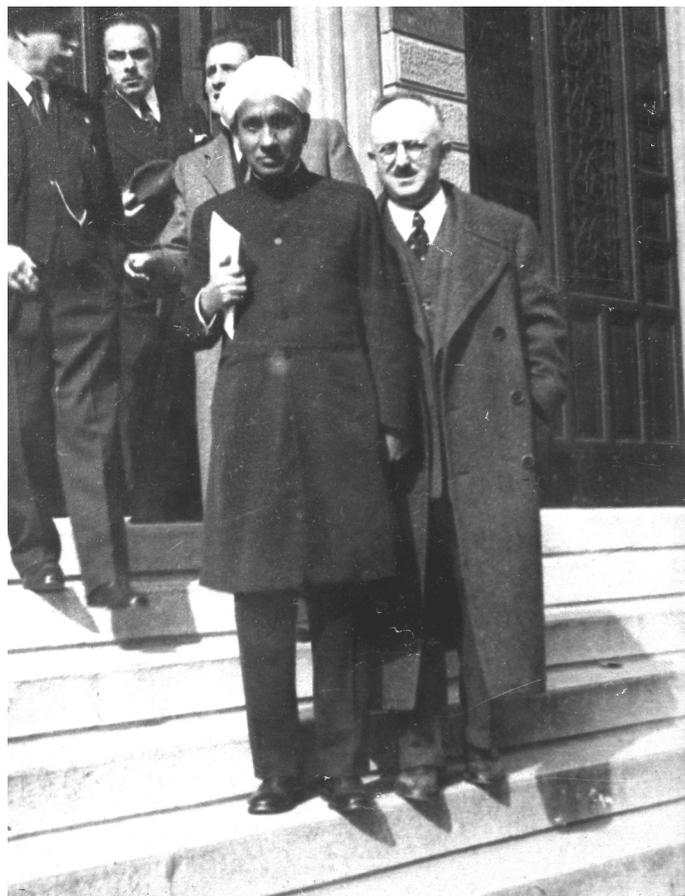


Figura 8 – C.V. Raman e G.B. Bonino sui gradini del dipartimento “G. Ciamician” nel settembre del 1959. Raman era venuto a Bologna in occasione dell'European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS).  
(per gentile concessione del Prof. Carlo Castellari)

### **Bibliografia**

- C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928)
- C.V. Raman, *Indian J. Phys.* **2**, 387-398 (1928)
- J. Bradmüller e H. Moser, *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Dietrich Steinkopff Ed. Darmstadt (Germania) 1962.
- Script to Lecture Raman Spectroscopy, R. Horn, Fritz-Haber-Institute of the MPG Dept of Inorganic Chemistry - Faradayweg 4-6, 14195 Berlin
- J. Adar et al. *J. Chem. Educ.* **84**, 54 (2007).
- <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/ramaneffect.html>
- <http://lakshyaafoundation.org.in/special-issue/nsd/presentation-speech.htm>
- <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>