

Capítulo 7

DOROTEA BARNÉS Y LA ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La espectroscopía Raman está basada en el efecto del mismo nombre, por el que su autor, C.V. Raman, recibió el Premio Nobel de Física en 1930. Si en su día fue un descubrimiento que abrió amplias perspectivas al análisis espectroscópico, la aparición del láser volvió a revitalizar su aplicabilidad siendo, todavía hoy, una técnica ampliamente usada.

Chandrasekhara Venkataraman⁷⁸ (C. Venkata Raman o C.V. Raman) nació en la India el 7 de noviembre de 1888 y murió el 21 de noviembre de 1970. Su interés por la física se manifiesta pronto, aunque ni la situación institucional de su país ni el estado de su salud, que constituía un obstáculo para salir de él, le harían el camino fácil. No obstante, las dificultades señaladas no le impidieron dedicarse intensamente a la investigación y escribir, a lo largo de su carrera, más de 450 artículos y monografías. La Academia India de Ciencias publicó sus trabajos en seis volúmenes, bajo epígrafes que dan cuenta de la amplitud de sus intereses: difusión de la luz, acús-

⁷⁸ VENKATARAMAN, G. (1988) *Journey into Light. Life and Science of C.V. Raman*. Bangalore, Indian Academy of Sciences; RAMASESHAN, S. (1988) *Scientific Papers of C.V. Raman*. Bangalore, Indian Academy of Sciences.

tica, óptica, la física de los cristales, el color y su percepción y miscelánea [RAMASESHAN, 1988].

Desde 1907 hasta 1917, como medio de vida, trabaja en Calcuta como Assistant Accountant-General para el gobierno, única posibilidad que se le abría profesionalmente. La existencia de la *Indian Association for Cultivation of Science* (IACS), una asociación para el progreso de las ciencias fundada en 1878, le proporciona la posibilidad de investigar en sus laboratorios, lo que hace en interminables jornadas, antes y después de su horario de trabajo. Investiga y publica inicialmente sobre el sonido y los instrumentos musicales para pasar más tarde a interesarse por los fenómenos ópticos de difusión, siempre en la línea del estudio de los fenómenos ondulatorios. En 1917, cuando ya cuenta con un gran número de prestigiosas publicaciones, entra en el mundo académico, en el Departamento de Física de la Universidad de Calcuta, que le ofrece la cátedra creada por Sir Taraknath Palit. Cuando en 1921 va a Inglaterra por primera vez, el viaje le proporciona la oportunidad de observar y cuestionarse acerca del azul intenso del mediterráneo. Este episodio le llevaría a comenzar, con su equipo, una serie de investigaciones sobre la difusión de la luz en medios transparentes, con alcances que desbordarían sus iniciales propósitos. En 1930 recibiría el Nobel de física. Raman había sido elegido años antes, en 1924, miembro de la Royal Society. Sus investigaciones lograron reconocimiento internacional y colocaron a la India entre los países que desarrollaban la física de primera línea de la época.

7.1. DIFUSIÓN DE LA LUZ

La difusión de la luz o *scattering*, hace referencia al fenómeno por el que la luz sale emitida oblicua o perpendicularmente a la dirección de la radiación incidente, pudiendo suceder que además de los cambios de dirección haya también cambios de frecuencia. Es un fenómeno general que puede ser estudiado en gases, vapores, líquidos y sólidos, ya sean cristalinos o amorfos. En la base de uno de los tipos de difusión, la que fue explicada por Rayleigh, se halla la agitación térmica del medio que conduce a fluctuaciones locales en la densidad óptica del mismo. Otro tipo de difusión es debida a la ani-

sotropía óptica de las moléculas. La diferencia entre ambas es que la luz difusa debida a las fluctuaciones en la densidad del medio no está polarizada, mientras que la debida a la anisotropía de las moléculas y a su capacidad de orientarse libremente en el medio si lo está.

Lord Rayleigh había explicado que el color azul del cielo es debido a la difusión de la luz por las moléculas de la parte alta de la atmósfera. Y que el color azul intenso del mar era debido a la reflexión de la luz azul del cielo. Había escrito que «el tan admirado azul oscuro del mar profundo no tenía nada que ver con el color del agua sino sencillamente con el azul del cielo visto por reflexión»⁷⁹. Las observaciones realizadas por Raman durante su viaje por el Mediterráneo entraban en contradicción con esta explicación, ya que al suprimir la luz reflejada —parece ser que viajaba con el instrumental necesario, incluyendo un prisma de Nicol— el azul del mar no desaparecía, sino que se intensificaba. Esto le lleva a pensar, de manera alternativa, que el color es debido a la difusión de la luz por las moléculas de agua y también a ampliar su interés por el fenómeno de la difusión.

En Calcuta, el equipo de Raman, ya desde 1922, trata de establecer relaciones entre la anisotropía óptica de las moléculas, deducida del estudio de los procesos de la difusión de la luz por ellas, y su constitución química. Krishnan y Raman publican una serie de resultados en los que muestran que esta propiedad podría ser utilizada para interpretar el comportamiento óptico y dieléctrico de los fluidos, y también la birrefringencia mecánica, magnética y eléctrica exhibida por ellos. Estas investigaciones son guiadas por la teoría electromagnética clásica de la luz y en particular por las aplicaciones de ésta a la difusión hechas por Rayleigh y Einstein. Según éste último un medio en el que existe una fluctuación de su densidad es ópticamente inhomogéneo y, en consecuencia, difundirá la luz con un coeficiente que para la difusión transversal viene dado por la siguiente expresión:

⁷⁹ Rayleigh' *Scientific Papers*, vol. 5, p. 540; *Nature*, 83, (1910), p. 48. Citado en VENKATARAMAN, 1988, *Op. Cit.*, p. 187.

$$\mathfrak{R} = \frac{\pi^2 RT\beta}{18N_A \lambda^4} (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2$$

Esta fórmula, llamada de Einstein-Smoluchowski, se deriva de la teoría Electromagnética clásica y proporciona el coeficiente de difusión, \mathfrak{R} , en función de la longitud de onda de la luz, λ , y otras variables del medio, como la compresibilidad isotérmica, β , el índice de refracción, n , y la temperatura, T (R es la constante de los gases y N_A el número de Avogadro). Mediante ella Raman había estimado cual debía ser el valor de la difusión de la luz por el agua en una dirección transversal a los rayos incidentes. La comprobación de la aceptable concordancia entre su estimación y los resultados experimentales le habían reafirmado en que el color azul del mar era debido a la luz difusa debida a la difracción de las moléculas del agua, en donde el factor $1/\lambda^4$ era el responsable de que las longitudes de onda más cortas, la luz azul, fueran las que sufrían una difusión mayor que los otros colores del espectro visible. Por otra parte, a partir de la fórmula de Einstein-Smoluchowski también podía llegarse a la ley de Rayleigh,

$\mathfrak{R} = \pi^2 RT (n^2 - 1)^2 / 2 \lambda^4 N_A p$, teniendo en cuenta que para un gas ideal $n \approx 1$ y $\beta = 1/p$ (p =presión del gas), aunque éste la había deducido por otro camino⁸⁰. La ley de Rayleigh estaba también apoyada por resultados experimentales, pero entraba en contradicción con la de radiación de Planck, lo que hacía desviar la cuestión hacia otro aspecto, a saber: que la difusión de la luz tuviera lugar del modo continuo que plantea la electrodinámica clásica. Las inconsistencias señaladas empujaban a pensar que el acento debía desplazarse hacia una explicación que tuviera en cuenta la cuantización de la luz misma. En esta línea, Raman tiene presente la posibilidad de que sus experimentos de difusión puedan ayudar a dilucidar la naturaleza corpuscular de la luz, noción por entonces ya formulada pero todavía no muy asentada, al estar en abierta contradicción con la teoría clásica electromagnética. Así pues, en el horizonte de sus investigaciones espectrales se hallaba el encontrar alguna evidencia

⁸⁰ VENKATARAMAN, 1988, *Op. Cit.*, p. 189.

experimental que apoyara la idea de Einstein de que la luz está cuantizada.

7.2. UNA NUEVA RADIACIÓN SECUNDARIA: EL EFECTO RAMAN

La primera observación de lo que posteriormente se conocerá como el efecto Raman la hace Ramanathan en Calcuta, en 1923, al buscar el porqué en ciertos líquidos (agua, éter y alcoholes etil, metil) la despolarización de la luz de difusión varía con la longitud de onda de la radiación incidente. Encuentra en la luz difusa que emerge tras pasar el líquido, una componente de frecuencia que no está en la luz incidente. Pensando que se trata de una fluorescencia débil, debida a la existencia de impurezas en la sustancia, no la tiene en cuenta. Ese mismo año se descubre el efecto Compton.

Durante 1926 y 1927 se intentará desde el equipo de Calcuta fotografiar el espectro de difusión de la luz por líquidos (Venkateswaran) y por gases y vapores (Ramakrishna), sin alcanzar ningún resultado significativo. Será en 1927 cuando Raman empieza a pensar en la analogía entre estas manifestaciones de lo que llama «fluorescencia débil» y el efecto Compton. Las observaciones en la difusión de la luz solar por la glicerina, hechas por Venkateswaran, le hacen pensar que el fenómeno sea un análogo óptico del efecto Compton. Venkateswaran encuentra que el color de la luz solar difundida por la glicerina es de un verde intenso, en lugar del esperable azul. El fenómeno persiste después de purificar los líquidos y se da también en hielo y cristales ópticos. Este resultado incidía en la línea hallada por Ramanathan años atrás. Además, la nueva luz de difusión estaba fuertemente polarizada.

Este descubrimiento significaba que, asociada a la difusión molecular del tipo Rayleigh-Einstein, había otra radiación secundaria aún más débil, unas 100 veces menor en orden de magnitud y exhibiendo longitudes de onda diferentes a la de la radiación inicial. Se trataba de un nuevo tipo de radiación secundaria. Su espectro fue visto por primera vez el 28 de febrero de 1928 y dado a la luz pública al día siguiente. La radiación descubierta y el proceso que la pro-

duce es lo que se conoce como efecto Raman e hicieron a su autor merecedor del Premio Nobel de Física en 1930⁸¹.

Se trataba de una radiación secundaria porque no era una emisión resultado de calentar una sustancia o bombardearla con un haz de electrones. La luz emitida en estas condiciones y que es característica de los átomos y moléculas de la sustancia se considera una radiación primaria. De manera diferente se puede inducir a los átomos y moléculas a emitir una radiación iluminándolos intensamente o, lo que es lo mismo, colocando una sustancia entre la fuente de iluminación y el espectroscopio; en este caso se habla de radiación secundaria. La difusión de la luz en superficies rugosas es un caso de radiación secundaria, aunque estrictamente no merecería tal consideración, al ser un fenómeno que ocurre en los límites entre dos medios de distinto índice de refracción y no involucra, por tanto, a todos los átomos y moléculas de la sustancia. La fluorescencia, estudiada por George Stokes, es un caso de radiación secundaria. Otra clase de radiación secundaria es consecuencia de la difusión de la luz por los átomos y las moléculas. Esta difusión, explicada por Rayleigh, es debida a la heterogeneidad óptica del medio, consecuencia a su vez de las fluctuaciones en las propiedades del medio originadas por la agitación térmica de las moléculas [NOBEL FOUNDATION, 1972; VENKATARAMAN, 1988].

Desde el punto de vista fenomenológico el efecto Raman se manifiesta cuando al iluminar un líquido la luz difundida incluye, además de la explicada por Rayleigh (difusión Rayleigh) —que es de la misma frecuencia que la luz incidente inicial—, una luz o radiación adicional de distinta frecuencia (difusión Raman). El descubrimiento consiste, pues, en la evidencia experimental de que la difusión de la luz por un medio transparente produce un nuevo tipo de radiación secundaria, distinto de la difusión ordinaria y de la fluorescencia. El efecto es más claro cuando el medio está más libre de impurezas y cuando la radiación incidente está formada por líneas espectrales más intensas y definidas. Aunque estudiado fundamentalmente en líquidos, la nueva radiación es universal, apare-

⁸¹ NOBEL FOUNDATION (1972) *Nobel Lectures. Including presentation Speeches and Laureates Biographies. Physics, 1930*. Amsterdam-London-New York, Elsevier Publishing Company; VENKATARAMAN, 1988, *Op. Cit.*

ciendo cuando el medio usado es un vapor, un cristal e incluso un sólido amorfo.

Inicialmente se pensó que esta luz adicional era debida a un fenómeno de fluorescencia. Sin embargo, la luz Raman está fuertemente polarizada, cosa que no sucede con la luz fluorescente. La siguiente tabla establece las comparaciones pertinentes⁸².

Fenómeno	Luz emergente	Frecuencia de la luz emergente respecto a la inicial
Difusión Rayleigh	Polarizada	Igual
Fluorescencia	No Polarizada	Diferente
Difusión Raman	Polarizada	Diferente

Tanto la difusión Rayleigh como la fluorescencia se explicaban por las transiciones entre estados energéticos del átomo. De modo muy distinto, Raman consideró que el cambio de frecuencia en la nueva radiación era debido a las frecuencias de vibración de las moléculas del líquido.

Raman y sus colaboradores vieron por primera vez las nuevas líneas espectrales el 28 de febrero de 1928 —aunque en realidad las observaron antes, es en este día cuando caen en la cuenta de que se trata de un fenómeno nuevo— y las dieron a conocer al día siguiente. En el discurso que da Raman el 16 de marzo en la *South Indian Science Association* de Bangalore, para hablar de la nueva radiación, ya intuye las enormes posibilidades de investigación que se abrían:

«Obviamente nos encontramos todavía en las orillas de una región fascinante de investigación experimental que promete arrojar luz sobre diversos problemas relacionados con la radiación y la teoría de ondas, la óptica de los rayos X, los espectros atómicos y moleculares, la fluorescencia y la difusión, la termodinámica y la química»⁸³.

⁸² ANDERSON, Anthony (1971) *The Raman Effect*. New York, Marcel Dekker, p. 203. Adaptación propia.

⁸³ RAMAN, C.V. (1928) «A new radiation». Discurso a la *South Indian Science Association*, Bangalore. Incluido en RAMASESHAN, 1988, *Op. Cit.*, 368-376, p. 376.

En uno de los primeros estudios⁸⁴ (Calcuta, 7 de mayo de 1928) en los que hace uso de la nueva radiación, Raman hace un análisis cuantitativo del espectro de difusión del benceno. Este contiene tanto las líneas del espectro correspondiente a la luz incidente como una serie de nuevas líneas de frecuencia —*frecuencias modificadas*— que se comprueba están ligadas por grupos a las líneas originales, pues desaparecen cuando la componente excitadora es filtrada de la luz incidente. Así pues, cada línea del espectro incidente genera sus propias líneas modificadas en el espectro de difusión, independientemente del resto de líneas. Además se observa que:

1. El incremento de frecuencia, medido en nº de ondas, de las nuevas líneas espectrales con respecto a la que las origina, o frecuencia excitadora, es independiente del valor de ésta última.
2. Grupos de líneas similares son generadas por cada línea incidente.
3. El orden de las intensidades relativas dentro de cada grupo de líneas modificadas depende poco de la frecuencia de la línea excitadora que da lugar al grupo.
4. La mayoría de las frecuencias modificadas son menores que la original, pero se da también el aumento de la frecuencia en alguna de las líneas. El aumento de la frecuencia de una línea es igual a la degradación de otra.
5. Uno de los cambios en número de ondas es igual a la suma de otros dos.

Estos resultados cuantitativos probaban definitivamente la explicación previamente avanzada por los autores, a saber, «que el nuevo tipo de radiación secundaria es debido a una absorción parcial por parte de la molécula del cuanto de radiación incidente, con el consiguiente aumento de su energía y la difusión parcial del cuanto. La diferencia entre las frecuencias de la luz incidente y difundida correspondería a una frecuencia característica de la molécula»⁸⁵.

⁸⁴ RAMAN, C.V. y KRISHNAN, K.S. (1928) «A new class of spectra due to secondary radiation». *Indian Journal of Physics*, 2, 399-419. Incluido en RAMASESHAN, 1988, *Op. Cit.*, 379-396.

⁸⁵ RAMASESHAN, 1988, *Op. Cit.*, p. 379.

Que el cambio de frecuencia correspondiera a alguna frecuencia característica de la molécula estaba en concordancia con la independencia mostrada respecto a la frecuencia de la radiación excitadora. En particular, en el caso del benceno, los cambios de frecuencia medidos correspondían a longitudes de onda del espectro de absorción del benceno obtenido en el infrarrojo y conocido previamente por los trabajos de otros autores.

Las líneas espectrales del infrarrojo, identificadas con las frecuencias de oscilación relativas de los átomos ligados químicamente en la molécula habían sido, hasta entonces, difíciles de estudiar. Ahora, la medida del cambio de frecuencia correspondiente a las nuevas líneas o líneas *modificadas* se correspondía con aquellas, por lo que este efecto proporcionaba un método preciso de determinar las frecuencias fundamentales de la molécula en el infrarrojo y de estudiar su variación con la constitución química. En la ceremonia de la concesión del Nobel, en Estocolmo, el 10 diciembre de 1930, se explicita la importancia del descubrimiento de Raman para facilitar el avance del conocimiento de la estructura de las moléculas:

«Hasta ahora, en efecto, no ha habido más que insuperables dificultades en el modo de estudiar las oscilaciones ultrarrojas, porque parte del espectro aparece lejos de la región donde las placas fotográficas son sensibles. El descubrimiento de Raman ha vencido estas dificultades y ha abierto el camino para las investigaciones de las oscilaciones del núcleo de las moléculas. Escogemos el rayo primario dentro del rango de frecuencias a las que la placa es sensible. El espectro infrarrojo, en forma de líneas Raman se mueve hasta esta región y, como consecuencia, pueden llevarse a cabo medidas exactas de estas líneas»⁸⁶.

Ahora ya, las dificultades prácticas en la obtención de espectros en las regiones del infrarrojo y el ultravioleta podían ser solventadas, pues las nuevas líneas modificadas aparecían alrededor de la frecuencia excitadora, en la región donde las placas fotográficas son sensibles. Se abrían así nuevas vías para el estudio de la constitución íntima de la materia.

La relación entre el espectro de difusión modificado y la consti-

⁸⁶ NOBEL FOUNDATION, 1972, *Op. Cit.*, p. 266.

tución química podía estudiarse a través de las similitudes y diferencias mostradas por los espectros. Cada sustancia química tiene un espectro diferencial, su propio espectro de difusión modificado, pero a la vez los compuestos con caracteres químicos similares originan espectros de difusión con similitudes. Según Raman, ya desde los primeros trabajos quedaba claro que «el espectro de difusión es prácticamente una descripción en forma espectroscópica de la constitución química de la molécula»⁸⁷, un carnet de identidad de gran importancia para lo que entonces se pensaba sería una futura química como ciencia exacta.

«El nuevo tipo de radiación secundaria debería crear para nosotros una nueva clase de espectros, y desde luego, tantos nuevos espectros como el número de sustancias químicas disponibles multiplicado por el número de líneas espectrales posibles generadas por la fuente de luz usada en la iluminación»⁸⁸.

Un año más tarde, en 1929, Raman [RAMAN, 1929] explicaba el fenómeno asociado a la interacción de la luz con la materia, como una manifestación de un tipo de fluctuación mucho más suave que la que da origen a la emisión de un electrón del átomo, en la que entraban en juego el estado de vibración de las moléculas, según el esquema:

Molécula (normal) + radiación = Molécula (excitada) + radiación (frecuencia degradada)

Y resumía los rasgos esenciales del fenómeno en los siguientes puntos:

1. Tiene carácter universal, ya que el efecto se pone de manifiesto en cualquier estado físico (gases, vapores, líquidos, cristales y sólidos amorfos) y en la más amplia variedad de compuestos químicos (más de ochenta sustancias diferentes habían sido testadas hasta esos momentos).

⁸⁷ RAMASESHAN, 1988, *Op. Cit.*, p. 387.

⁸⁸ *Ibidem*, p. 380.

2. Tiene carácter espectral, pues consiste en la aparición de nuevas líneas en algunos casos, bandas más o menos difusas en otros y, además, acompañando a las líneas y bandas se encuentra un espectro continuo más o menos difuso.

3. Se trata de un fenómeno de gran utilidad para la exploración de los espectros moleculares, especialmente en el infrarrojo, ya que según es explicado teóricamente, las nuevas líneas emitidas son el resultado de un intercambio de energía entre el cuanto de luz y la molécula, siendo el incremento o disminución de la frecuencia igual a las frecuencias características de la molécula.

4. Las nuevas líneas poseen frecuencias que son el resultado de un incremento o una disminución de la frecuencia de la luz incidente. El que haya líneas emitidas de frecuencia incrementada prueba la existencia de una posible absorción negativa de energía por parte de la molécula, aunque la disminución es más probable.

5. El fuerte grado de polarización en la luz difusa de las líneas de longitud de onda modificada.

6. La distinción con respecto a la fluorescencia, debido a la polarización.

7. Su analogía con el efecto Compton

8. La naturaleza incoherente de la radiación.

La posibilidad de un proceso de este tipo, por el que las moléculas cambian su nivel de energía, había sido ya contemplada con respecto al estado electrónico de un átomo por Smekal; Kramers y Heisenberg, y Schrödinger. En particular, Smekal había analizado las transiciones cuánticas en átomos excitados por fotones de frecuencia f y mostrado que la radiación difundida (*scattered*) debería contener las frecuencias $f \pm \Delta E/h$. Los trabajos de Raman probaban que tales procesos podían ocurrir en sistemas más complicados, como las moléculas de un vapor o un líquido, e incluso en un cristal⁸⁹.

Aunque para construir una teoría completa sobre la difusión o *scattering Raman* hay que hacer uso de los conceptos de la mecánica

⁸⁹ RAMAN, C.V. y KRISHNAN, K.S. (1929) «The production of new radiations by light scattering. Part I». *Proceedings of the Royal Society of London A*, 122, 23-35, p. 23.

cuántica, el tratamiento clásico permitía explicar algunas cuestiones básicas. Desde el punto de vista clásico la difusión Raman está asociada con la modulación del momento dipolar inducido por las vibraciones de la estructura de la molécula. Los principios físicos fundamentales utilizados en la teoría clásica de la difusión Raman pueden formularse así:

1. La luz difundida es el resultado de las oscilaciones forzadas del momento dipolar molecular inducido por el campo electromagnético de la onda de luz incidente.

2. La luz del visible y el ultravioleta próximo es difundida principalmente por el casco electrónico de la molécula; los núcleos atómicos que constituyen la médula de la molécula sufren un desplazamiento insignificante.

3. La difusión Raman es atribuible al acoplamiento entre el movimiento de electrones en la molécula y el movimiento de los núcleos, a saber, la configuración de los núcleos determina el campo intramolecular que afecta a los electrones. La deformabilidad de la nube electrónica en el campo eléctrico de la onda de luz depende de la configuración nuclear en un tiempo dado. Como los núcleos oscilan alrededor de sus posiciones respectivas de equilibrio (y también durante otros movimientos periódicos, por ejemplo, con la rotación de la molécula) la deformabilidad de la nube electrónica puede inducir la vibración de los núcleos moleculares. Se observa, pues, una compleja interacción entre el corazón constituido por los átomos y el casco de electrones⁹⁰.

El descubrimiento de esta radiación secundaria fue realizado paralelamente por un equipo en la Unión Soviética, Landsberg y Mandel'shtam, que lo dieron a conocer públicamente algo más tarde. Raman lo comunicó el 16 de febrero de 1928, en un artículo que sería publicado el 31 de marzo de 1928 [*Nature*, 121 (1928), 501], mientras Landsberg y Mandel'shtam lo comunicaron el 6 de mayo

⁹⁰ SUSHCHINSKII, M.M. (1969) *Spektry Kombinatsionnogo Rasseyaniya Molekul I Kristallov*. Moskva, Izdatel'stvo «Nauka». Traducción al inglés: *Raman Spectra of Molecules and Crystals*. Israel Program for Scientific Translations. New York, Jerusalem, London, Keter Publisher, 1972, p. 2.

de 1928, en una nota enviada a *Naturwissenschaften*. Un físico presente en la exposición de Landsberg y Mandel'shtam en Moscú había expresado su admiración diciendo: «Esto no puede ser cierto porque significaría que estamos oyendo hablar a una molécula»⁹¹. Según el Prof. R.W. Wood, destacado óptico físico de la John Hopkins University (USA), el descubrimiento de Raman constituía una de las pruebas más convincentes de la teoría cuántica.

7.3. UN DESCUBRIMIENTO FRUCTÍFERO

Las previsiones de que se trataba de una vía de suma importancia para la investigación de la estructura molecular fueron correctas, lo que queda atestiguado por el gran volumen de publicaciones científicas que se generaron en su torno, y que aún hoy en día, cuando la técnica se ha retomado bajo la mejora que significa el uso de la iluminación láser, se siguen generando⁹². Tan sólo un año después de dar a conocer la nueva radiación, en 1929, Raman informa, en conferencia dada en la Faraday Society, que el *Indian Journal of Physics* ha publicado una bibliografía sobre el tema con 160 referencias y resúmenes. Diez años más tarde, en 1938, Hibben [1939] publica una bibliografía que incluye todas las publicaciones producidas desde el descubrimiento del efecto Raman hasta el otoño de 1938. Pues bien, la cifra total era de 1.757 artículos.

Kohlrausch, profesor austríaco con el que establecerá contacto el grupo de Catalán, será uno de los investigadores que acoge la espectroscopía Raman con entusiasmo. En la conferencia arriba citada de la Faraday Society, Raman pasa a explicar cómo han crecido las aplicaciones de su nuevo método espectroscópico en cada uno de los estados de la materia. Y entre los investigadores que han extraído importantes conclusiones respecto a la relación entre la estructura química y las frecuencias moleculares, determinadas por el método de la difusión de la luz, en el apartado de líquidos, destaca a Daure en Francia, a Kohlrausch y Dadiou en Graz, a Petrikaln en Riga, y a

⁹¹ Citado en VENKATARAMAN, 1988. *Op. Cit.*, p. 206.

⁹² En 1994, bajo la entrada *Raman Spectroscopy*, el *General Science Index* incluye 294 artículos.

Venkateswaran y Ganesan en Calcuta. Kohlrausch será también el autor de uno de los primeros libros que se publican sobre el tema⁹³, *Der Smekal-Raman Effekt*, que sale a la luz en 1931. Del amplio volumen de su trabajo dan cuenta las 115 publicaciones suyas que, en 1938, incluye la bibliografía de Hibben antes citada.

7.4. DOROTEA BARNÉS Y LA ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La espectroscopía Raman era una de las líneas que apuntaban en el INFQ a principios de los años 30. Según Sánchez Ron [1994, p. 288], a Catalán se le acusó insidiosamente de que sus estudios sobre espectroscopía se hallaban estancados, ya que poco había logrado en la, por entonces en punta, espectroscopía Raman. Según el mismo autor, esta nueva rama se hallaba, sin embargo, presente en los proyectos de Catalán. Así, el programa presentado por éste para la obtención de la cátedra de Estructura Atómico Molecular y Espectroscopía, recién creada en la Facultad de Químicas de la Universidad de Madrid, constaba de dos partes: una dedicada a los espectros atómicos y otra a los espectros moleculares. Dentro de este segundo apartado Catalán había incluido un subapartado sobre los espectros Raman que contenía los siguientes puntos:

«a) Generalidades; b) Técnica; c) Frecuencias de rotación en los espectros Raman; d) Propiedades generales de la radiación Raman; e) Influencia de las fuerzas moleculares; f) El efecto Raman y la constitución molecular»⁹⁴:

Catalán ganaría esta oposición en junio de 1934, pero antes de esta fecha, en la Sección de Espectroscopía del INFQ ya se habían realizado trabajos sobre espectroscopía Raman. En un informe del curso 1931-1932 preparado por Catalán puede leerse:

⁹³ KOHLRAUSCH, Karl W.F. (1931) *Der Smekal-Raman Effekt*. Berlin, Julius Springer Verlag.

⁹⁴ «Concepto, método, fuentes y programa de la asignatura». Memoria preparada por Catalán para optar a la cátedra. Citado en SÁNCHEZ RON, 1994, *Op. Cit.*, p. 281.

Pioneras españolas en las Ciencias...

«En la sección de espectroscopía la actividad principal de este año ha sido la de montar y poner en marcha las diferentes instalaciones para obtener espectros y para su observación. Han colaborado en esta tarea el Sr. Casaseca y las Srtas. D. Barnés, M.P. García del Valle, P. Martínez Sancho y C. Pardo. Una vez en marcha los aparatos han comenzado las investigaciones. El Sr. Casaseca tiene casi terminada la medida de una porción de líneas nuevas en el espectro de chispa del manganeso. La Srta. Martínez Sancho ha comparado los espectros de este último espectro para ocuparse más tarde de su estructura. La Srta. Barnés comenzó la instalación para efecto Raman y encontrando algunas dificultades marchó a Graz (Austria) al laboratorio del profesor Kohlrausch donde permaneció tres meses aprendiendo la técnica consiguiendo resultados nuevos ... Además hizo un estudio de los valores del efecto Zeeman del zirconio»⁹⁵.



Dorotea Barnés González en el Physicalishes Institut der Technischen Hochschule de Graz, Austria. Abril, 1930.

⁹⁵ Citado en SÁNCHEZ RON, 1994, *Op. Cit.*, p. 249.

Así pues, tal como se refleja en el informe anterior y también en las Memorias de la JAE correspondientes a ese año, la introducción de la espectroscopía Raman en España va a recaer en gran medida sobre Dorotea Barnés, que en 1932 recibirá el encargo de familiarizarse con la técnica yendo al *Physikalisches Institut der Technischen Hochschule* de Graz (Austria), donde trabaja el profesor Kohlrausch. Allí permanecerá durante tres meses. Como consecuencia de esta estancia, Dorotea Barnés publicará sobre el efecto Raman antes que Catalán, siendo el suyo el primer trabajo español de investigación que se publica sobre el tema⁹⁶. El artículo, resultado del trabajo realizado con el profesor austríaco, es publicado en los *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, en el número de septiembre-octubre de 1932⁹⁷. En la línea del uso de la espectroscopía Raman para el análisis de los enlaces químicos⁹⁸, en su introducción se especifica su objeto:

«De los trabajos realizados por una serie de autores se ha llegado a conocer, mediante el efecto Raman, el espectro de vibración de (varios) términos de la serie de los hidrocarburos saturados [...] Resulta, como puede verse, que han sido estudiadas todas las formas moleculares posibles de las parafinas de 1 a 5 átomos de carbono, con excepción del tetrametilmetano $C(CH_3)_4$. Considerando que el espectro de vibración de este compuesto de máxima simetría resulta interesante desde muchos puntos de vista, y para completar la serie, hemos preparado dicha sustancia y tomado su espectro Raman» [KOHLRAUSCH y BARNÉS, 1932].

⁹⁶ En 1930 se había publicado un artículo que era de puesta al día sobre el tema: FERNÁNDEZ Y GARCÍA MENDOZA, C. (1930) «El efecto Raman en los espectros ópticos. Teoría e importancia actual». *Boletín de la Universidad de Madrid*, 9, 436-449.

⁹⁷ KOHLRAUSCH, K., y BARNÉS, D. (1932), «Espectro de vibración de las parafinas». *Anales de la SEFQ*, 30, 733-742.

⁹⁸ El estudio de DOLLISH, Francis *et al.* (1974) *Characteristic Raman Frecuencias of Organic Compounds*. New York/London, John Wiley and Sons, analiza los distintos compuestos orgánicos, da las frecuencias de vibración Raman de los distintos grupos e incluye referencias de quienes los trabajaron. Los espectros de vibración de las parafinas, objeto del artículo de Barnés y Kohlrausch son estudiados en SVERDLOV, Lazar *et al.* (1974) *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*. New York, John Wiley and Sons.

De las medidas efectuadas se seguía una regularidad numérica en el espectro externo de los primeros términos de las parafinas, pues al medir $\bar{\omega}^2$ —definida por la expresión indicada a continuación— se obtenía un valor prácticamente constante,

$$\bar{\omega}^2 = \frac{1}{n-1} \sum \omega_i^2$$

en donde $n-1$ expresa el número de enlaces C-C que existen en la molécula y $\sum \omega_i^2$ es la suma de los cuadrados de los valores de las frecuencias. Este resultado empírico proporcionaba, según los autores, «grandes ventajas a la hora de averiguar las frecuencias correspondientes al espectro externo de otras sustancias. Profundizando un poco más, su sentido teórico podría basarse en lo siguiente: Radakovic ha demostrado [*Der Smekal Raman Effect*, p. 171] que en un sistema de masas puntiformes en movimiento, $\sum \omega_i^2$ depende solamente de las fuerzas elásticas f y de las masas en movimiento, pero no de la configuración espacial de este sistema de puntos. Cuando nosotros comparamos moléculas homólogas, nos referimos siempre a masas equivalentes, y por tanto tendremos que $\sum \omega_i^2$ será proporcional a $\sum f$, y por la misma razón $\bar{\omega}^2$ proporcional a \bar{f} : constancia de $\bar{\omega}^2$ significa constancia de \bar{f} . De cualquier modo que la cadena se ramifique y sea cualquiera la forma en que nosotros nos veamos precisados a introducir fuerzas elásticas adicionales f' para mantener la estabilidad de la molécula, fuerzas que no se ejercen en la dirección de enlace, la suma de todas las fuerzas juntas no puede ser mayor que $(n-1)f$, donde f es la fuerza de valencia y $(n-1)$ el número de enlaces C-C en la molécula» [KOHLEAUSCH y BARNÉS, 1932, p. 742].

Tras la visita de Dorotea Barnés a Graz, el profesor Kohlrausch viajará a España, manteniendo la colaboración iniciada con el INFQ. Catalán publicará su primer artículo sobre espectros Raman en 1936⁹⁹. Este y el de Kohlrausch-Barnés serán los únicos artículos que se encuentran de autores españoles en la bibliografía de Hibben de 1938.

⁹⁹ CATALÁN, M. A. y L. YZU (1936) «El espectro Raman del ácido sulfúrico». *Anales de la SEFQ*, 34, 26-47.

El hecho de que Dorotea Barnés fuera al laboratorio de Kohlrausch, con un encargo que suponía la introducción en nuestro país de una técnica novedosa y compleja, muestra la sólida preparación y competencia de esta mujer, adquirida en el Laboratorio Foster y en la Universidad de Madrid en los primeros años, y en el Smith College de Northampton y en la Universidad de Yale en Estados Unidos posteriormente. En su trayectoria Barnés trabajaría con científicos y científicas destacados como Gladys Anslow, R.D. Coghill y K.W. Fritz Kohlrausch.

Nacida en Pamplona, el 21 de diciembre de 1904, Dorotea Barnés González era una de las cuatro hijas del que sería ministro de Educación en la 2ª República, Francisco Barnés, y de Dorotea González, de Madrid. Estudió el Bachillerato en el Instituto General y Técnico de Ávila y en el Instituto Escuela, y se doctoró en Química en septiembre de 1931 con una tesis sobre la cistina. En su familia las cuatro hermanas hicieron carrera universitaria: Dorotea y Adela, químicas; Petra, Farmacia; y Ángela, historia¹⁰⁰.

Mientras estudia químicas, Dorotea se prepara durante varios cursos en el laboratorio Foster de la Residencia de Señoritas. En 1929 viaja a los Estados Unidos con una beca del Smith College, complementada con una pensión de la Junta. Allí será donde se iniciará en las técnicas de análisis espectral.

La atmósfera femenina de los Colleges era un descubrimiento para las alumnas españolas pues, como se ha visto en la parte I, en España no existía ninguna institución similar a los Women's Colleges norteamericanos, ni Universidades sólo de mujeres, teniendo las alumnas españolas que compartir el terreno con los varones. No era ésta la única diferencia. Por sus palabras descubrimos que no eran muchas las alumnas americanas que se sentían atraídas por las materias científicas. En una de sus cartas explicita: «Sigo con interés mis cursos de física y química, especialmente el de Análisis Espectral que insensiblemente se va convirtiendo en un "Independent Study",

¹⁰⁰ Tuvo además tres hermanos. Los siete recibieron la enseñanza primaria de una maestra tomada a cargo de la familia, que los instruía bien en casa o en salidas al campo. Dorotea Barnés cuenta que en su infancia pasaba los veranos en Salamanca con unos tíos y que, a menudo, su tío Urbano González de la Calle, profesor de sánscrito en la universidad de esa ciudad, salía a pasear con Miguel de Unamuno, llevándola a ella.

pues soy la única que sigue dicho curso, en el que trabajo con bastante libertad»¹⁰¹. De hecho, el suyo era un trabajo de investigación desarrollado bajo la dirección de Mary Louise Foster¹⁰², del Departamento de Química, fundadora del laboratorio de su nombre en Madrid, y de Gladys Anslow, una doctorada en física por Yale (1924), profesora del Departamento de Física. Estas dos profesoras, cotutoras de Barnés en su trabajo de investigación para la obtención del M.A., se encontraban investigando juntas la estructura química de los aminoácidos a través del estudio de los espectros de absorción.

Con el asesoramiento de ambas, Dorotea Barnés se introducirá en el manejo de la espectroscopía para el análisis químico. En 1930, los datos espectrales que en los laboratorios actuales se obtienen de manera automatizada y rutinaria habían de hallarse mediante cuidadosas mediciones que exigían a su vez tener sólidos conocimientos de óptica. Será de Anslow de quien Dorotea Barnés aprenderá las técnicas espectroscópicas pues, a tenor de las publicaciones realizadas por esta profesora, ése era precisamente el campo de investigación en el que se hallaba trabajando¹⁰³.

El estudio *Algunas características químicas y el espectro de absorción de la cistina*, resultado de la colaboración Foster-Anslow-Barnés,

¹⁰¹ Carta de Dorotea Barnés a Gonzalo de la Espada, 11 de enero de 1930. Madrid, Archivo de la JAE, 16-110.

¹⁰² Según Dorotea Barnés, Foster jugó un papel importante ante su padre para persuadirle de que le dejara viajar a Estados Unidos. Independientemente de las conexiones existentes entre el Instituto Escuela y el Instituto Internacional, la profesora Foster daba clases de inglés a Francisco Barnés.

¹⁰³ Gladys Anslow se convertiría con los años en una física destacada. Cuando Foster se jubila, en 1933, Anslow volverá a la física de altas energías, línea de investigación que había iniciado con su tesis en Yale. Más tarde sería una de las asesoras científicas en el proyecto Manhattan. Antes de 1930 sus publicaciones eran: (1917a) «Spectroscopic Evidence for the Electron Theory of Matter», A.M. thesis, Smith College; con HOWELL, J.T. (1917) «The triplet series of radium». *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 3, 409-412; (1919) «The logarithmic law connecting atomic number and frequency differences in spectral series». *Physical Review*, 13, 326-336; (1924) «The Total Ionization Product in Air by Electrons at Various Energies» [PhD dissertation, Yale University]. *Science*, 60, 423-433. En, FLECK, 1993, 9-17, puede verse un resumen biográfico de Anslow.

Carmen Magallón Portolés



*Dorotea Barnés González el día de su graduación
en el Smith College, Northampton,
Massachusetts, USA. Junio, 1930.*

nés, daba cuenta de la estructura cristalina y molecular de la cistina —sustancia que forma parte de algunas proteínas constitutivas del pelo y los cuernos— y le valdría a Dorotea Barnés el *Master Degree of Science* por Smith College. El mismo año, 1930, el trabajo se publicaba en *The Journal of Biological Chemistry* y en los *Anales de la SEFQ*, en versión inglesa y española respectivamente¹⁰⁴. También

¹⁰⁴ FOSTER, M. Louise; ANSLOW, Gladys y BARNÉS, Dorotea (1930) «A Study of Some of the Chemical Characteristics and the Absorption Spectrum of

en los *Anales de la SEFQ* se mencionaba, en una breve nota, el referido trabajo, nota enviada por Barnés al Congreso celebrado por la Sociedad Española de Física y Química en Sevilla en el mes de mayo de 1930.

Los informes de Mary Louise Foster, que se siente complacida al contar con una alumna tan aventajada y que es consciente de que el Smith College se queda corto ante el nivel de Dorotea Barnés, decantarán la balanza para que ésta pueda prorrogar por un año su estancia en USA.

«Miss Barnés es una buena muestra, resultado de la educación promovida por la Junta para ampliación de los estudios científicos (sic). Graduada en 1925 en el Instituto Escuela, donde su padre enseña historia y en la Universidad este último año. Está estudiando química conmigo y análisis espectral con la Dra. Anslow del Departamento de Física, y espera obtener el M.A. en junio. Otro año en este país sería para ella una gran ventaja. En su trabajo conmigo, Miss Barnés ha mostrado independencia, iniciativa y habilidad; está completamente formada en teoría química y tiene una técnica excelente»¹⁰⁵.

También José Castillejo escribe a P. Duggan, director del *Institute of International Education* en New York: «La Junta considera que Miss Dorotea Barnés merece la beca si Vd. puede obtenerla para ella. La recomendación de Mary L. Foster, del Smith College, coincide con la opinión de nuestros catedráticos de química»¹⁰⁶.

Las gestiones tienen efecto y el curso siguiente, 1930-1931, Barnés recibirá una beca «Marion Le Roy Burton» para trabajar en el Departamento de Química de la Universidad de Yale, situada en New Haven, Connecticut, siendo este hecho una distinción que en esos años suponía un alto honor, más aún al tratarse de una mujer.

Cystine». *The Journal of Biological Chemistry*, 89(2), 665-673; BARNÉS, Dorotea (1930) «Estudio de la cistina y de su espectro de absorción». *Anales de la SEFQ*, 28, 1386-1406.

¹⁰⁵ Carta de Mary Louise Foster a Stephen P. Duggan, director del Institute of International Education en New York, 1 de febrero de 1930. Archivo de la JAE, 16-110.

¹⁰⁶ Carta de José Castillejo a Stephen P. Duggan, 1 de mayo de 1930. Madrid, Archivo de la JAE, 16-110.

Al mismo tiempo, como pertenecer a la clase media española no la libraba de pasar dificultades de tipo financiero, dificultades que sufrieron la mayoría de los pensionados españoles en el extranjero, solicitará apoyo para completar la beca de Yale con la continuidad de la pensión que disfruta de la JAE:

«No se si sabrá Vd por mi padre, que he recibido de Yale University una Scholarship para trabajar el año próximo en la "Graduate School". Esta es una distinción que aquí se considera mucho, por ser Yale University una de las universidades mejor conceptuadas y en las que las mujeres (en este país tan feminista) tenemos muy difícil entrada. Sin embargo, a pesar de ser una "very nice distinction" como no cubre mas que los gastos de matrícula y laboratorio, tendré que renunciar a ella. No puedo decirle nada en concreto, porque aquí tienen mucho interés en que pueda utilizar dicha "Scholarship" y están viendo la manera posible de solucionar el problema económico. Espero poder decirle en mi próxima el resultado de tales tentativas»¹⁰⁷.

Al final, la Junta le prorroga la pensión durante el curso 1930-1931 y en septiembre de 1930 puede trasladarse al Sterling Chemistry Laboratory, en Yale, donde trabajará bajo la dirección del profesor Coghill acerca del estudio comparativo de los ácidos nucleínicos en ciertas bacterias patógenas, publicando sus resultados en los *Anales de la SEFQ* [COGHILL y BARNÉS, 1932]:

«Ya ve que al final me quedé en América, trabajando en la Graduate School of Yale University. Estoy muy contenta. Se trabaja muy intensamente y en condiciones inmejorables que prestan más atractivo al trabajo ya interesante de por sí. A pesar de tener fama de no admitir a las mujeres, yo hasta la fecha he encontrado a todos los profesores dispuestos a facilitarme el camino lo más posible. Desearé que el "Junior Year in Spain" encuentre la misma grata acogida que yo he encontrado en América»¹⁰⁸.

¹⁰⁷ Carta de Dorotea Barnés a Gonzalo de la Espada, desde Smith College, Northampton, 15 de abril de 1930. Madrid, Archivo de la JAE, 16-110.

¹⁰⁸ Carta de Dorotea Barnés a Gonzalo de la Espada, desde New Haven, Connecticut, 24 de noviembre de 1930. Madrid, Archivo de la JAE, 16-110.

Durante su estancia en Estados Unidos Dorotea Barnés visitará otros Colleges femeninos de New England, entre ellos Wellesley College, Mount Holyoke y Vassar College. También Harvard University en Cambridge, Massachusetts y Columbia University, New York, así como el Rockefeller Institute for Medical Research en New York.

En el curso 1931-32, ya de vuelta a España, trabajará en la Sección de Espectroscopía del INFQ, en concreto en espectroscopía Raman. Es entonces cuando Catalán le confía el encargo mencionado de viajar a Graz, Austria, al laboratorio del profesor Kohlrausch, para resolver ciertas dudas acerca de la aplicación del efecto Raman en la obtención de espectros de absorción, cuestión que en esos momentos estaba en el centro de la línea de investigación de la sección¹⁰⁹.

En el curso 1933-1934 sigue siendo becaria en Espectroscopía, y continúa las investigaciones espectrales que hacen uso del efecto Raman, especialmente en el caso de los alcoholes. Al mismo tiempo obtiene la cátedra de Física y Química del Instituto Lope de Vega de Madrid. Su brillante carrera se vería truncada por el estallido de la guerra, que la condujo a exiliarse, junto con su marido y con su hija de poco más de un año, a Carcassone, Francia. Pocos meses antes el matrimonio ya le había apartado del trabajo de investigación¹¹⁰.

¹⁰⁹ *Memorias de la JAE, 1931-32*. Madrid, 1933, p. 172.

¹¹⁰ Algunos de estos datos me fueron proporcionados por la propia Dorotea Barnés con la que conversé en su casa de Madrid, en la calle Castillo, el 27 de enero y el 1 de febrero de 1995. La mayoría de ellos, no obstante, fueron obtenidos a través de consulta documental, pero recibieron aliento vital al recordarlos y comentarlos con su protagonista, una mujer llena de energía a sus más de noventa años. En otra visita realizada a Dorotea Barnés el 31 de mayo de 1996 ésta afirmaría: «A mí me retiró de la ciencia mi marido». La guerra agudizaría y haría irreversible esta separación.