

Comunicación corta**Efecto del solvente sobre la constante cúbica K_{122} del CO_2 . II**

J. FERNÁNDEZ BERTRÁN

*Dpto. de Espectroscopia Molecular, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba**Recibido: 26 de enero de 1981*

El efecto del solvente sobre las frecuencias de vibraciones moleculares es un tema ampliamente estudiado¹. Como estas frecuencias están determinadas en su casi totalidad por las constantes de fuerza cuadráticas, la dependencia de éstas de la naturaleza del solvente es bien conocida. Contrariamente, el conocimiento del efecto de solvente sobre las constantes anarmónicas de la función potencial vibracional es prácticamente nulo, ya que éstas afectan a las frecuencias sólo en segundo orden.

La resonancia de Fermi² es una anomalía espectral que brinda un método adecuado para la evaluación de constantes anarmónicas. Su existencia está condicionada a que dos niveles vibracionales de la misma simetría tengan accidentalmente energías similares. En este caso ciertos términos anarmónicos pueden causar la interacción de dichos niveles, provocando una repulsión de los mismos y la mezcla de las funciones de onda vibracionales armónicas.

El cálculo de las constantes cúbicas por resonancia de Fermi se realiza utilizando los valores espectrales de la relación de intensidades R y la separación de frecuencia Δ entre las bandas correspondientes a las transiciones del estado base a los dos niveles perturbados. La ecuación que rige dicho fenómeno es³:

$$R = \left[\frac{[\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}]^{1/2} R_0^{1/2} \pm [\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}]^{1/2}}{[\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}]^{1/2} R_0^{1/2} \mp [\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}]^{1/2}} \right]^2 \quad (1)$$

En esta ecuación R_0 es la relación de intensidades de las dos bandas en ausencia de perturbación y W es el coeficiente de interacción de

Fermi que está determinado por términos de la función potencial vibracional anarmónica H^1 :

$$W = \langle \psi^0_i | H' | \psi^0_j \rangle \quad (2)$$

Para determinar W y R_0 se utiliza el Método de Variación de Solvente, que consiste en medir los valores de R y Δ en una serie de solventes y construir la curva R, Δ que sigue la ecuación (1) y es característica para dobletes de Fermi³.

El ajuste de los puntos experimentales R, Δ a la ecuación (1) utilizando como parámetros variables W y R_0 , permite la determinación de los mismos⁴. En el caso del CO_2 , el movimiento de valencia simétrico V_1 está en resonancia de Fermi con el primer armónico del doblaje en plano $2V_2$, lo cual determina la aparición de un doblete de Fermi en el espectro Raman de este compuesto en la zona de 1200 a 1300 cm^{-1} (2).

En esta resonancia W_{122} está relacionado con la constante cúbica anarmónica K_{122} por la ecuación (2) de la forma siguiente:

$$W_{122} = \frac{1}{\sqrt{2}} K_{122} \quad (3)$$

En un estudio reciente^{4,5} hemos construido la curva R, Δ utilizando valores de espectrometría Raman-Laser⁶ en soluciones de CO_2 en H_2O , D_2O y mezclas de las mismas. Los puntos caen en una curva que corresponde a un valor de W de 41.6 cm^{-1} . Los valores de R, Δ para el CO_2 gaseoso a 25° y 10°C y los del líquido a presión forman otra curva R, Δ con valor de W de 51.3 cm^{-1} (Fig. 1).

Con posterioridad a este trabajo hemos tenido conocimiento de datos experimentales realizados en 1979 por un grupo de investigadores soviéticos, Yigula y cols.⁷, que han estudiado el doblete de Fermi correspondiente a los niveles de combinación $V_1 + V_3$ y $2V_2 + V_3$ por espectroscopia IR en la zona de 3600-3700 cm^{-1} . Estos datos permiten el cálculo de K_{122} y de W_{122} , cuyos valores deben ser iguales a los hallados por Raman para el doblete $V_1 - 2V_2$.

En la Tabla I ofrecemos los valores de las frecuencias de $V_1 + V_3$ (V_+) y $2V_2 + V_3$ (V_-), así como Δ y $R = (I_+/I_-)$ obtenidos a partir de datos en la publicación antes mencionada⁷.

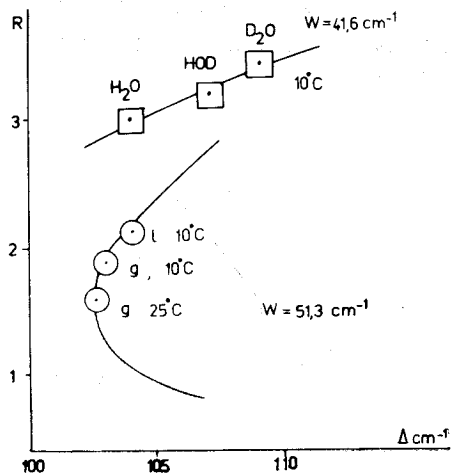


Fig. 1. R vs Δ para el doblete de Fermi $V_1 - 2V_2$ en $1200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (Raman).

TABLA I

Valores de $V_1 + V_3$, $2V_2 + V_3$, R y Δ del CO_2 †

Solvente	T °K	$V_1 + V_3$	$2V_2 + V_3$	$\Delta = V_+ - V_-$	$R = (I_+/I_-)$
Ar	87	3703.7	3601.0	102.7	2.00
"	109	3703.5	3601.0	102.5	1.82
"	117	3703.5	3601.1	102.4	1.82
"	135	3703.3	3601.1	102.2	1.43
O_2	93	3705.1	3602.1	103.0	1.75
"	109	3705.1	3602.5	102.6	1.56
"	127	3705.1	3602.6	102.5	1.54
"	134	3705.0	3602.6	102.4	1.54
N_2	79	3705.1	3601.3	103.8	2.00
"	104	3704.3	3601.2	103.3	1.82
"	110	3704.0	3601.0	103.0	1.82
"	116	3704.0	3601.0	103.0	1.85
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	300	3698.9	3593.1	105.8	2.17
C_9H_{20}	300	3694.7	3590.9	103.8	1.96
CS_2	300	3689.6	3583.3	106.3	2.17
CCl_4	300	3693.0	3591.1	102.9	1.67
C_7H_8	300	3693.2	3587.0	105.2	2.38
CHCl_3	300	3694.6	3590.1	104.5	2.44
gas	300	3714.8	3612.8	102.0	1.22

En la Fig. 2 se muestran los valores de R y Δ . Puede observarse una fuerte dispersión de los puntos experimentales aunque existe la tendencia a una curva R Δ normal.

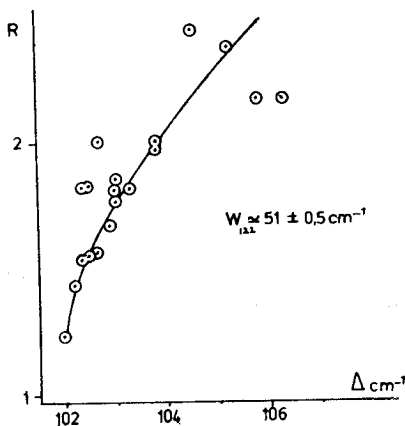


Fig. 2. R vs Δ para el doblete de Fermi $V_1 + V_3 \leftrightarrow 2V_2 + V_3$ en $3600 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ (IR).

El valor calculado⁷ de W_{122} es de $51 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, que concuerda con el obtenido por Raman a partir de los niveles $V_1 - 2V_2^{4-5}$ para CO_2 gaseoso y líquido.

En la Fig. 3 mostramos por separado las curvas R Δ de solventes seleccionados por la semejanza de sus propiedades. En la Fig. 3a se muestra la curva correspondiente a CO_2 disuelto en Ar líquido en el rango de 87 a 135°K . En la Fig. 3b presentamos los valores R y Δ para CO_2 en N_2 y O_2 líquidos en el rango de temperaturas de 79 a 134°K . En la Fig. 3c se muestran los valores para el CO_2 gaseoso y soluciones en solventes inertes como el CCl_4 , el nonano y el tolueno. Todas estas curvas corresponden a la forma de la ecuación 1 con valores de W_{122} cercanos a 51 cm^{-1} . Las curvas 3b y 3c prácticamente se superponen.

En la Fig. 4 mostramos el conjunto R Δ para las curvas 3b y 3c unidas, junto con los valores en los solventes CHCl_3 , CS_2 y dietiléter. Puede

observarse que éstos últimos puntos se desvían considerablemente de la curva principal. El CHCl_3 , que es capaz de formar enlaces de hidrógeno, se encuentra desviado en forma análoga a lo observado para las soluciones acuosas y le correspondería un W_{122} aproximado de 47 cm^{-1} . Los solventes ligeramente básicos como el CS_2 y el DEE se encuentran hacia el otro lado de la curva con un W_{122} cercano a 52 cm^{-1} .

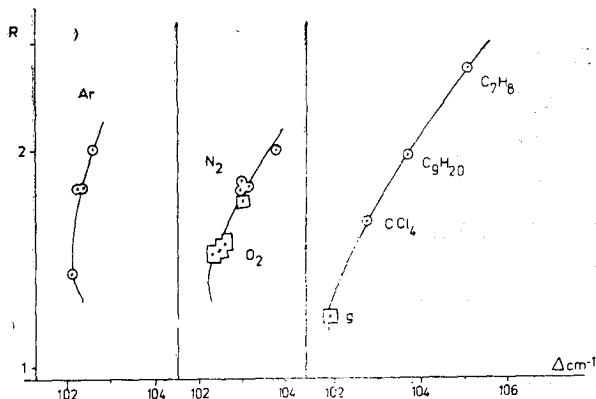


Fig. 3. R vs Δ en: a) Ar Líquido, b) N_2 y O_2 líquido; c) Gas y solventes inertes.

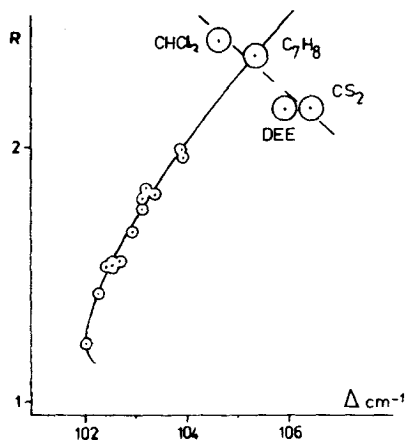


Fig. 4. R vs Δ en solventes inertes y activos.

Los resultados obtenidos demuestran que la dispersión de los puntos $R \Delta$ es debido a la variación de W con la naturaleza del solvente y confirman que la formación de puentes de hidrógeno disminuye el valor de K_{122} en el CO_2^{4-5} .

REFERENCIAS

1. BELLAMY L. J. Adv. IR Group Frequencies Methuen CO, Londres, 1969.
2. FERMI E. Z. *Physik*, 71, 250, 1931.
3. FERNÁNDEZ BERTRÁN J. *Spectrochim Acta*, 24 A, 1765, 1968.
4. FERNÁNDEZ BERTRÁN J. Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Merseburgo, 1979.
5. FERNÁNDEZ BERTRÁN J. *Revista CENIC, Ciencias Físicas* (aceptado para publicación 1980).
6. ANDERSON R. A. *J. Phys. Chem.* 81, 253, 1977.
7. YIGULA L. A., KOLOMITSOVA T. D. PABLUSHKOV I. V. Y SHEPKIN S. N. *Optica y Espectroscopia* 46, 873, 1979.