

Desviaciones de la idealidad del índice de refracción y densidad de mezclas de compuestos binarios en estado sólido.

R. Luna, M.A. Satorre, M. Domingo, C. Millán, C. Santonja

*Centro de tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain
Email: ralunam@fis.upv.es*

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de experimentos de laboratorio enfocados a obtener la densidad y el índice de refracción (parte real) de mezclas de compuestos binarios en estado sólido.

La densidad de las mezclas $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ obedece a los resultados esperables a partir de los valores individuales de densidad y las proporciones en las mezclas, mientras que las otras dos mezclas binarias estudiadas, $\text{CO}_2:\text{N}_2$ y $\text{CH}_4:\text{N}_2$ presentan densidades hasta un 20 % inferiores a lo esperado. El valor del índice de refracción obtenido para las tres mezclas binarias se desvía hasta un 5 % del valor teórico esperable, siendo superiores en el caso de la mezcla $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ e inferiores para $\text{CO}_2:\text{N}_2$ y $\text{CH}_4:\text{N}_2$.

INTRODUCCIÓN

La densidad de los hielos es importante desde el punto de vista de la observación, así como desde el punto de vista experimental y teórico (para el cálculo de la absorbancia integrada, experimentos de irradiación, etc.). Hasta ahora, en la literatura se asume una densidad para los hielos de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, independientemente de si se trata de hielos puros o mezclas de ellos. Se ha demostrado [1,2,3] que la densidad depende tanto de la molécula como de la temperatura. Por ello, el estudio de un escenario en particular, debería utilizar el valor real de la densidad en lugar del valor de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ estimado. A priori, si se necesita para un determinado cálculo la densidad de una mezcla, podría asumirse que la densidad es la media aritmética de la densidad de los hielos puros implicados. De ahora en adelante, cuando se hable de la densidad se definirá como la media aritmética ponderada de la fracción molar de cada molécula en la mezcla. En este trabajo se pone de manifiesto por qué esto no es necesariamente así.

En este trabajo presentamos nuevos resultados de densidad y parte real del índice de refracción (en adelante índice de refracción) a 632.8 nm para mezclas binarias de compuestos en estado sólido.

RESULTADOS

Presentamos en esta sección nuestros datos experimentales comparados con los valores teóricos, según se han definido en la introducción. Para los cálculos teóricos tomamos los valores experimentales presentados en [1] para moléculas puras a 14 K (Tabla 1).

Tabla 1: Densidad (ρ) e índice de refracción (n) obtenido para depósitos de CH_4 , N_2 y CO_2 puros a 14 K.

| Hielo | ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | n |
|---------------|--|------|
| CH_4 | 0.47 | 1.30 |
| N_2 | 0.94 | 1.21 |
| CO_2 | 0.98 | 1.21 |

El índice de refracción de las mezclas binarias se ha obtenido a partir de la interferometría de doble láser. La densidad se ha calculado como el cociente entre la

masa depositada en la microbalanza de cuarzo (QCMB) y el espesor del film depositado. En las figuras 1, 2 y 3 se representan los resultados teóricos de ambas magnitudes como una línea continua y en círculos los datos experimentales. En todos ellos el eje X representa la proporción en porcentaje de la fracción molar del componente más denso del hielo, el CO_2 en las figuras 1 y 3 y el N_2 en la figura 2. El eje Y representa la densidad para las gráficas de la izquierda y el índice de refracción en las gráficas de la derecha.

$\text{CO}_2 : \text{CH}_4$

En la Figura 1, la densidad de la mezcla aumenta a medida que la cantidad de CO_2 es mayor en la mezcla, ajustándose al valor teórico a pesar de las pequeñas desviaciones observadas, pero que entran dentro de las barras de error. Respecto al índice de refracción presenta desviaciones respecto al resultado teórico. A pesar de las barras de error (2.5 %), los valores experimentales de índice de refracción son ligeramente superiores respecto a los calculados teóricamente.

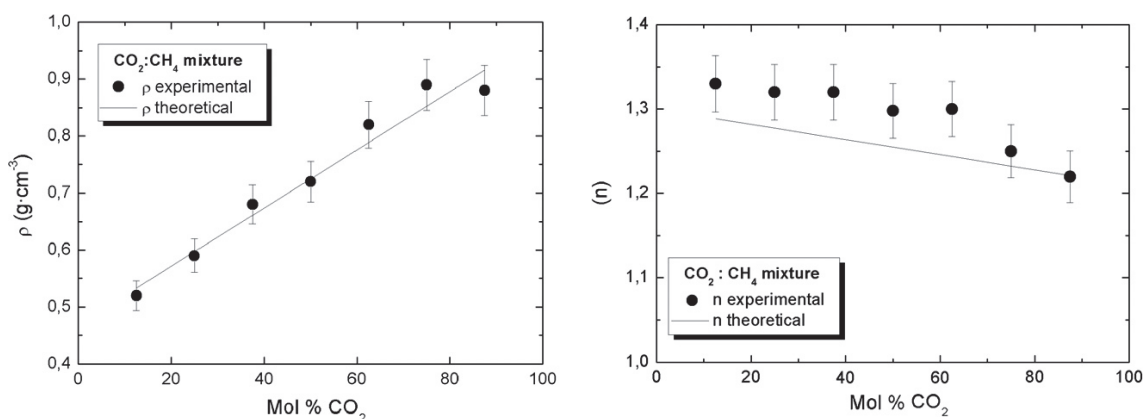


Figura 1: Densidad (izquierda) e índice de refracción (derecha) para la mezcla $\text{CO}_2:\text{CH}_4$.

$\text{N}_2 : \text{CH}_4$

Como en la mezcla anterior, en la Figura 2 la gráfica de la izquierda muestra que a medida que la mezcla es más rica en N_2 (el componente más denso) la densidad aumenta. Los resultados experimentales en lugar de ajustarse a la combinación lineal de densidades presentan valores más bajos. Los valores centrales son alrededor del 20 % menores que los teóricos (este resultado es relevante incluso teniendo en cuenta las barras de error). Para composiciones cercanas a hielos puros (10% y 90% de N_2) los valores de densidad experimental se aproximan a los valores teóricos. La gráfica de la derecha presenta desviaciones de alrededor del 5% en el índice de refracción respecto a los valores teóricos. En este caso el valor del índice de refracción obtenido es menor del esperado para todas las proporciones, y lo mismo ocurre con la densidad.

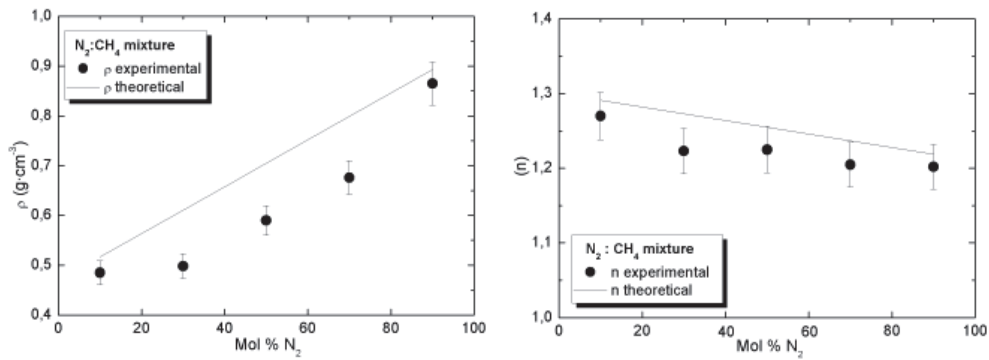


Figura 2: Densidad (izquierda) e índice de refracción (derecha) para la mezcla $N_2:CH_4$.

$CO_2 : N_2$

Para la mezcla CO_2 y N_2 (Figura 3), los valores de densidad (gráfica izquierda) presentan una desviación de alrededor del 10 % por debajo de los valores teóricos. Como en el caso anterior, para composiciones cercanas a hielos puros (10% y 90% de CO_2) los valores de densidad experimental se acercan a los teóricos. En el caso del índice de refracción (gráfica de la derecha en Figura 3) se observan desviaciones de alrededor del 5%. En este caso los valores del índice de refracción son menores a los esperados para todas las proporciones, al igual que ocurre con la densidad.

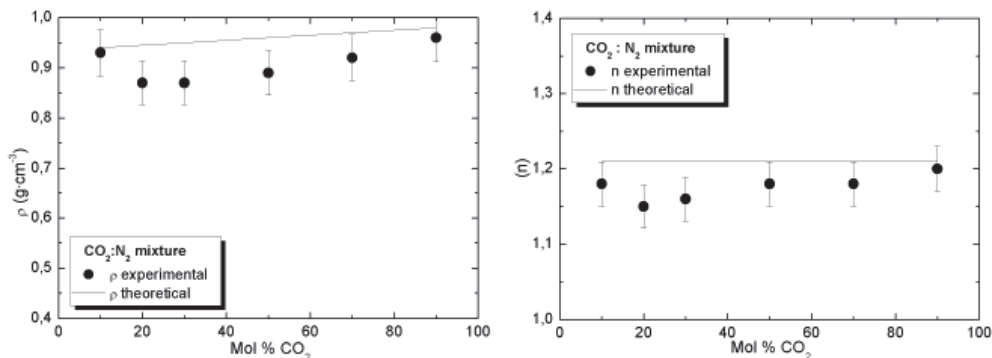


Figura 3: Densidad (izquierda) e índice de refracción (derecha) para la mezcla $CO_2:N_2$.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha estudiado la densidad y el índice de refracción de tres mezclas binarias, encontrando en algunas de ellas diferencias respecto al comportamiento esperado. Por lo tanto, a priori, no es posible obtener en todos los casos, la densidad y el índice de refracción de cualquier mezcla binaria de hielos en condiciones astrofísicas, directamente de su fracción molar cuando se saben la densidad y el índice de refracción del hielo puro. Los resultados experimentales presentados aquí son estudiados tomando como punto de partida la red cristalina. La estructura cristalina de estas moléculas apenas ha sido estudiada a 14 K en condiciones de alto vacío, por lo que no es posible confirmar si se encuentran en fase cristalina o amorfa en dichas condiciones. Sin embargo, la estructura cristalina que aparece en la literatura a bajas temperaturas es FCC (cúbica centrada en las caras) para CO_2 y CH_4 [4] y HCP (hexagonal compacta) para N_2 [4]. Considerando la densidad obtenida experimentalmente, distinguimos dos tipos de gráficos diferentes. En la figura 1,

gráfica izquierda, se obtiene experimentalmente el comportamiento esperado y en las figuras 2 y 3, un comportamiento diferente. En el caso de la mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (figura 1), que implica hielos puros con la misma estructura FCC, se obtiene una densidad experimental que obedece a un comportamiento teórico lineal. Esto quiere decir que moléculas de CH_4 se “acomodan” en sitios ocupados por una molécula de CO_2 , manteniendo un volumen específico total similar. Por otra parte, cuando una mezcla contiene nitrógeno, cualquier molécula de CH_4 o CO_2 que entra en la estructura de nitrógeno (HCP) o viceversa, crea un defecto y una disminución correspondiente en la densidad porque el nitrógeno en sí mismo forma una estructura compacta perturbada por cualquier molécula que se co-deposite con él. Se sabe que el índice de refracción depende del número de partículas por unidad de volumen (la densidad) y las interacciones entre ellas. En mezclas, nuevas interacciones aparecen por el tipo de moléculas diferentes que no están presentes cuando se forman los hielos puros. En los experimentos que implican mezclas $\text{CO}_2:\text{N}_2$ y $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (figuras 2 y 3), se obtiene una disminución de valores de densidad respecto al teórico y valores de índice de refracción que disminuyen también (cuantas menos partículas están presentes en el camino óptico, menor índice de refracción se obtiene). En el caso de la mezcla $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ (figura 1), la densidad se ajusta al comportamiento teórico esperable, pero el índice de refracción muestra valores más altos de lo esperado. En este último experimento los altos valores obtenidos (respecto a los valores esperados) sólo pueden ser explicados debido a estas nuevas interacciones que aparecen entre los diferentes tipos de moléculas.

Este trabajo es relevante puesto que las moléculas objeto de estudio, son abundantes en diferentes escenarios astrofísicos. En ellos, nuestros datos ayudan en la obtención de los valores de abundancias a partir de la absorbancia integrada, donde la densidad es un parámetro implicado en el cálculo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Ministerio de Educación y Ciencia (cofinanciado con fondos FEDER AYA 2009 (12974)).

REFERENCIAS

- [1] Satorre, M.A., Domingo, M., Millán, C., Luna, R., Vilaplana, R., Santonja, C., *Planet. Space Sci.*, 56, 1748-1752 (2008).
- [2] Jenniskens, P., Blake, D.F., Willson, M.A., Pohorille, A., *ApJ*, 455, 389-401 (1995).
- [3] Narten, A.H., Venkatesh, C.G., Rice, S.A., *J. Chem. Phys.*, 64, 1106-1121 (1976).
- [4] Thompson W.R., in *ESA the atmospheres of Saturn and Titan. Proceedings of the International Workshop, Alpbach, Austria, ESA SP-241*, 109 (1985).