

# Caracterización de catalizadores de níquel por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

**Arturo José Rojas Mercado**

Tutor: Pedro Hoffmann  
Co-Tutor: Rodrigo Casanova

09/09/2008

---

## Resumen

Se analizan catalizadores de níquel, sintetizados en ambientes con pH básico y ácido, preparados con el Método del Amonio Modificado, M. A. M, por medio de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier. Se encuentra que los catalizadores con pH básico forman una estructura filosilicato, los de pH ácido no. En catalizadores con pH básico, el estado de oxidación del níquel es fundamentalmente +2, mientras que con pH ácido es +2, +1 y 0. Como producto de la oxido-reducción, el estado de oxidación del níquel en catalizadores con pH básico es alterado, mientras que con pH ácido el estado de oxidación +2 es reducido a causa de la oxido-reducción. Se espera que el estado de oxidación +2 del níquel en las muestras con pH básico sea el estado de oxidación del níquel octaédrico de la estructura filosilicato. Los resultados que se encuentran con XPS para catalizadores de níquel con pH básico no son concluyentes, lo único que se puede afirmar es que el estado de oxidación del níquel en estas muestras, no es 0, mientras que se desconocen cuales serían los rasgos característicos de un espectro XPS de níquel +1, por lo que debería ser +2.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Espectroscopía Infrarroja</b>	<b>5</b>
2.1. Base Teórica . . . . .	5
2.1.1. Unidades y Rangos espectrales . . . . .	5
2.1.2. La energía de una molécula diatómica . . . . .	6
2.1.3. Interacción Radiación-Materia . . . . .	8
2.1.4. Validación del Potencial Armónico . . . . .	10
2.1.5. Las vibraciones de las moléculas poliatómicas . . . . .	12
2.1.6. La simetría y el momento eléctrico dipolar . . . . .	14
2.1.7. Cambios en la frecuencia de vibración del <i>CO</i> cuando es adsorbido sobre metal . . . . .	15
2.2. Fundamentos experimentales de IR . . . . .	17
2.2.1. Fundamentos del funcionamiento de la instrumentación . .	17
2.2.2. La Ley de Beer . . . . .	21
2.2.3. Preparación de la pastilla para medidas de FTIR . . . . .	23
2.2.4. Algunos aspectos de la forma del espectro . . . . .	25
2.2.5. Montaje y Procedimiento Experimental . . . . .	25
<b>3. Preparación de la muestra</b>	<b>30</b>
3.1. Procedimiento para la síntesis de catalizadores de níquel con pH básico usando el M.A.M . . . . .	30
3.2. Procedimiento para la síntesis de catalizadores acidos de níquel con pH acido usando el M.A.M . . . . .	31
<b>4. La estructura de un Filosilicato</b>	<b>32</b>
4.1. La sílice . . . . .	32
4.2. Filosilicatos . . . . .	33
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>35</b>
5.1. Tratamiento Térmico de <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> con pH=12 . . . . .	35
5.2. Tratamiento Térmico sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> de pH=5,6 . . . . .	38

5.3.	<i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=12 y 5,6 en KBr . . . . .	40
5.4.	Adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=12 . . . . .	41
5.5.	Adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=5,6 . . . . .	43
5.6.	Adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> ph=12 y ph=5,6 despues de oxidar	44
5.7.	Adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=12 oxido-reducido . . . . .	46
5.8.	Adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=5,6 oxido-reducido . . . . .	47
5.9.	Comparación general . . . . .	48
5.10.	Cuantificación de las bandas de adsorción de CO . . . . .	49
5.10.1.	Cuantificación de las bandas de adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=12 . . . . .	49
5.10.2.	Cuantificación de las bandas de adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=5,6 . . . . .	52
5.10.3.	Cuantificación de las bandas de adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=12 óxido-reducido . . . . .	55
5.10.4.	Cuantificación de algunas bandas de adsorción de CO sobre <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=5,6 óxido-reducido . . . . .	57
5.11.	Resultados preliminares de XPS: Espectro de XPS de la muestra <i>Ni/SiO<sub>2</sub></i> pH=12 . . . . .	60
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>62</b>
<b>A.</b>	<b>XPS</b>	<b>64</b>
A.1.	El efecto fotoeléctrico . . . . .	64

# Capítulo 1

## Introducción

Venezuela por ser un país cuya economía se basa en la explotación de combustibles destinados a países industrializados, necesita desarrollar procedimientos y técnicas para remover el azufre que posee el crudo para obtener *gasolinas limpias*. Esta remoción del azufre del crudo se logra con el proceso conocido como hidrodesulfuración, el cual requiere de una fuente de hidrógeno. El objetivo consiste en encontrar un catalizador que sea óptimo en la producción de hidrógeno. Catalizadores de níquel son los más estudiados por ser excelentes deshidrogenantes y de bajo costo. Estos catalizadores ya han sido sintetizados por Barbier y actualmente han sido desarrollados y están siendo caracterizados por el Laboratorio de Cinética y Catalisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes. Éstos exhiben una excelente actividad catalítica en reacciones de síntesis. El método para sintetizar estos catalizadores es el Metódo del Amonio Modificado descrito en el Capítulo III. Sobre estos catalizadores ya se han realizados estudios tales como: TGA, TPR, DRX. Actualmente se están llevando a cabo medidas de XPS.

El objetivo que persigue el Prof. Loaiza y colaboradores en el Laboratorio de Cinética y Catalisis es encontrar un procedimiento que sintetice estructuras filosilicatos, porque estas estructuras tienen una alta área superficial y enlaces no saturados que los convierten en altamente reactivos. Por lo tanto, el objetivo del Laboratorio de Física de Superficies es encontrar por medio de varias técnicas, entre las que se encuentran, Sonda Kelvin, XPS y FTIR rasgos caraterísticos de estas estructuras.

En este trabajo se trata de identificar rasgos caraterísticos de filosilicatos en las muestras  $Ni/SiO_2$  con  $pH=12$  y  $pH=5,6$  empleando FTIR. En el Capítulo II se explica los fundamentos físicos e experimentales de esta técnica. En los Capítulos III y IV están relacionados con la procedimientos de síntesis y algunas caraterísticas estructurales de los filosilicatos. Finalmente el Capítulo V y VI están relacionados con los resultados obtenidos.

Por medio de la adsorción de CO sobre las muestras en estudio, se puede obtener el estado de oxidación de las muestras, es por esto que se incluirá un espectro de XPS para constatar el estado de oxidación obtenido con XPS y el estado de oxidación obtenido con FTIR. A causa de problemas técnicos, solo se obtuvo los espectros de interés de XPS para la muestra  $Ni/SiO_2$  pH=12.

# Capítulo 2

## Espectroscopía Infrarroja

### 2.1. Base Teórica

Un átomo es capaz de emitir o absorber radiación por medio de transiciones electrónicas entre sus niveles de energía, una molécula también pueden realizar transiciones electrónicas, pero además una molécula realiza transiciones vibracionales y rotacionales. Las frecuencias absorbidas son características de una molécula, por lo tanto, si identificamos estas frecuencias, podemos identificar la molécula ya que éstas actúan como una especie de huella digital.

#### 2.1.1. Unidades y Rangos espectrales

Para tener una idea del rango de energías empleado en esta técnica, veamos la siguiente figura:



Figura 2.1: diagrama de frecuencias

La regiónpectral en la cual se emplea esta técnica está entre  $2,50\mu\text{m}$  y  $25,0\mu\text{m}$ . Es una práctica común emplear otra unidad de medida para expresar el rango spectral en las técnicas de IR, radiación infrarroja por sus siglas en inglés, ésta es el número de onda  $\hat{v}$ , que es el recíproco de la longitud de onda:

$$\hat{v}(\text{cm}^{-1}) \equiv 1/\lambda(\text{cm}^{-1}) \quad (2.1)$$

Así se tiene la siguiente tabla de rangos espectrales:

**Tabla 1**

Rango	número de onda $\hat{v}(cm^{-1})$	transición
Infrarrojo Cercano	$13, 33 * 10^4 \longleftrightarrow 4 * 10^3$	sobretonos vibracionales
Infrarrojo	$4 * 10^3 \longleftrightarrow 400$	vibraciones+rotación
Infrarrojo lejano	$400 \longleftrightarrow 10$	rotación y fonones

### 2.1.2. La energía de una molécula diatómica

Para estudiar el mecanismo de enlace de una molécula, sólo nos enfocaremos en la molécula diatómica, ya que es el ejemplo más sencillo e ilustrativo que se puede presentar. Dos átomos combinados forman una molécula porque las fuer-

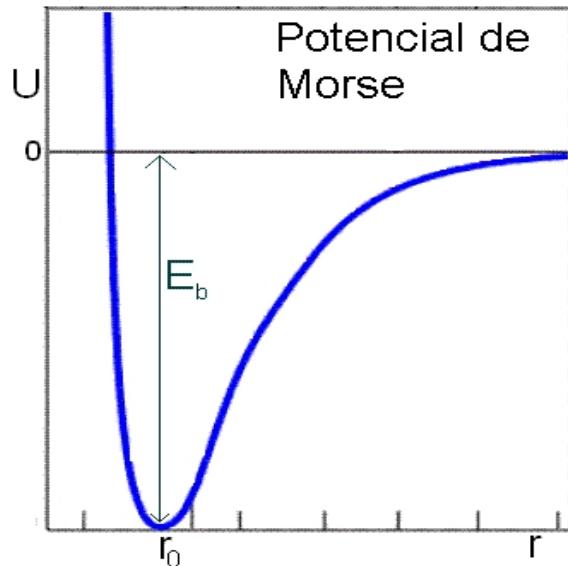


Figura 2.2: Pozo de potencial que mantiene unida la molécula

zas tanto atractivas como repulsivas entre éstos están en equilibrio. Más aún, la energía total de la molécula enlazada es menor que la energía total de los átomos separados; la diferencia de energía entre el estado final e el inicial es la energía que debe ser suministrada para romper la molécula en sus átomos constituyentes. Fundamentalmente, los mecanismos de enlace en una molécula son primordialmente debido a las fuerzas electrostáticas entre los átomos. El potencial que mantiene ligada una molécula tiene la forma mostrada en la figura 2.2, donde  $r$  es la distancia de separación entre los centros de los núcleos. En la figura 2.2,  $r_0$  representa la distancia de equilibrio entre los dos átomos y  $E_b$ , la *Energía de Enlace*, es la profundidad del pozo de la molécula en cuestión . Cuando dos átomos están separados por una distancia tal que  $r \gg r_0$ , las fuerzas entre éstos

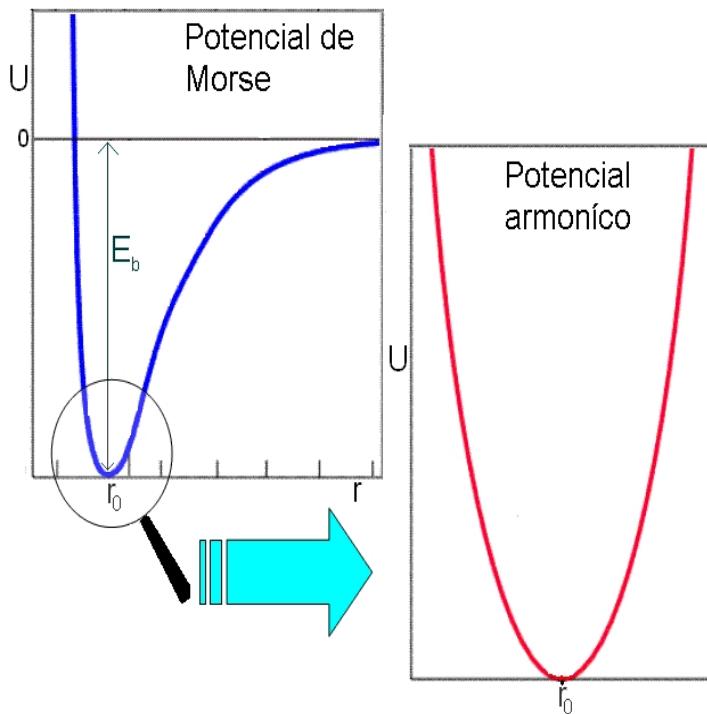


Figura 2.3: Aproximación del potencial de Morse a un potencial Armoníco

tos es cero. A medida que  $r$  decrese, empiezan a dominar fuerzas de naturaleza atractivas, fundamentalmente electrostáticas. Al seguir disminuyendo  $r$ , las repulsiones electrostáticas se hacen más intensas, a la vez que aparece una repulsión cuántica debida al Principio de exclusión de Pauli, ya que a pequeñas distancias de separación entre los átomos, las funciones de onda de los electrones tienden a solaparse. Como resultado, a una distancia  $r_0$  se equilibran estas interacciones, formándose el pozo de potencial mostrado en la figura 2.2.

Resolver la ecuación de Schrödinger con el potencial de Morse resulta un problema complejo, además que más adelante se demostrará que no es necesario. Supongamos que el potencial que mantiene unida la molécula es un potencial armónico, como el mostrado en la figura 2.3, es decir, resolveremos la ecuación de Schrödinger para valores de  $r$  cercanos a  $r_0$  para una molécula diatómica. Así, la energía potencial usada para resolver esta ecuación es la siguiente:

$$U = \frac{k}{2}r^2 \quad (2.2)$$

Si se hace un retrato clásico estamos tratando con dos cargas puntuales con masa reducida  $\mu$  unidas por un resorte de constante  $k$ , separadas una distancia  $r$  [17], [18]. Partiendo de esto, escribimos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, obteniendo:

$$\frac{d^2\varphi(r)}{dr^2} + \frac{8\pi\mu}{h^2}(E - \frac{1}{2}kr^2)\varphi(r) = 0 \quad (2.3)$$

Donde  $E$  es la energía total del sistema,  $\varphi(r)$  es la función de onda y  $h$  es la constante de Planck. Resolviendo la ecuación 2.3 con los métodos matemáticos adecuados, imponiendo que  $\varphi(r)$  y  $d\varphi(r)/dr$  sean monovaluadas y continuas cuando  $r \rightarrow \infty$ , obtenemos la energía de la molécula:

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.4)$$

Y la función de onda:

$$\varphi_n = L_n H_n(\xi) e^{-\frac{\xi}{2}} \quad (2.5)$$

En donde se ha realizado el cambio de variable:

$$\xi = (\mu\omega/\hbar)^{1/2}r \quad (2.6)$$

$$L_n = (\mu\omega/\hbar\pi)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \quad (2.7)$$

En la ecuación 2.6,  $r$  es la variable espacial,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$  y  $\omega$  es igual a  $\sqrt{k/\mu}$ . El término  $H_n(\xi)$  representa a los polinomios de Hermite. En las ecuaciones 2.4 y 2.5,  $n$  es un número entero positivo que incluye al cero.

### 2.1.3. Interacción Radiación-Materia

Supongase la siguiente situación: se tiene una molécula diatómica inicialmente con una energía igual a  $E_n$  en el estado  $n$  y una onda de frecuencia  $\nu$  incide sobre ésta. En la interacción, la molécula absorbe la radiación y pasa a tener una energía igual a  $E_{n'}$  en el estado  $n'$ . Escribiendo la Ley de Conservación de Energía tenemos:

$$E_n + h\nu = E_{n'} \quad (2.8)$$

Usando la ecuación 2.4 encontramos:

$$\hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (n + 1/2) + h\nu = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (n' + 1/2) \quad (2.9)$$

Despejando obtenemos  $\nu$  tenemos:

$$\nu = \frac{(n' - n)}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.10)$$

De la ecuación 2.10, no obtenemos información si no se conocen  $n$  y  $n'$ . Para resolver esto, tenemos que encontrar la *Probabilidad de transición entre el estado  $n$  y el estado  $n'$*   $P_{n \rightarrow n'}$  [10]. En la bibliografía se encuentra que  $P_{n \rightarrow n'}$  es proporcional al elemento de matriz de momento eléctrico dipolar entre el estado cuántico final e el inicial  $p_{fi}$ .

$$P_{n \rightarrow n'} \propto p_{fi} = \langle \varphi_f^* | qr | \varphi_i \rangle = \int \varphi_f^* qr \varphi_i dr \quad (2.11)$$

En la ecuación 2.11 se integra en todo el espacio, en este caso, por estar integrando en una sola dimensión, solo integramos en  $r$ . (para reducir el tamaño de la ecuación, se integra en  $\xi$ ) Sustituyendo términos encontramos:

$$p_{fi} = L_n L_{n'} (\hbar / \mu \omega) q \int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(\xi) \xi H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \quad (2.12)$$

Ahora si empleamos las siguientes propiedades de los polinomios de Hermite:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n,n'} \quad (2.13)$$

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) \quad (2.14)$$

Empleando la ecuación 2.14 en 2.12 encontramos:

$$p_{fi} = L_n L_{n'} (\hbar / \mu \omega) q \int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(\xi) (n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)) e^{-\xi^2} d\xi \quad (2.15)$$

Ahora haciendo uso de la ecuación 2.13 en la ecuación 2.15 encontramos que la ecuación 2.15 será distinta de cero a menos que:

$$n = n' + 1 \quad (2.16) \qquad \qquad \qquad n = n' - 1 \quad (2.17)$$

Estas dos últimas ecuaciones establecen que: *La probabilidad de transición entre el estado cuántico  $n$  e el estado cuántico  $n'$  será distinta de cero a menos que:*

$$|n - n'| = 1 \quad (2.18)$$

Ahora, utilizando las ecuaciones 2.18 y 2.10 encontramos que la frecuencia de la radiación incidente es:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.19)$$

Para que se produzca la absorción o emisión de la energía de la onda incidente por parte de la molécula, la frecuencia de la onda tiene que ser igual a la constante  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$ . Este último término es exactamente igual a la frecuencia de oscilación

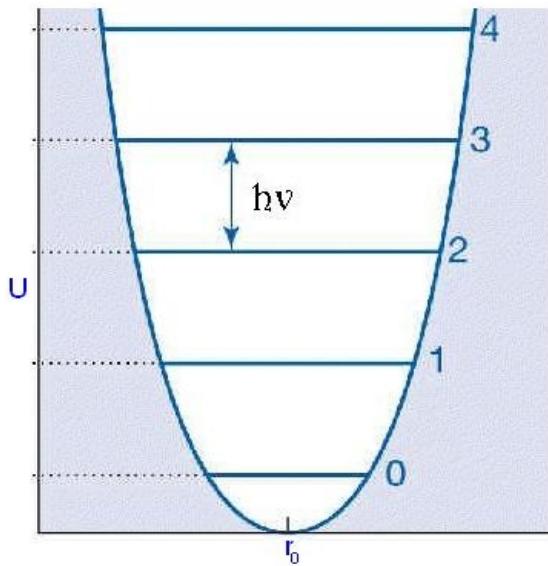


Figura 2.4: Niveles de energía cuantizados en un pozo de potencial Armónico

clásica de un sistema cuya energía potencial es de la forma:  $U = 1/2kr^2$ . Los valores de  $\frac{1}{2\pi}\sqrt{k/\mu}$ , que son característicos de cada molécula, está en el mismo rango espectral del infrarrojo. Es por esta razón que esta técnica es llamada Espectroscopía Infrarroja. De los últimos resultados encontramos que la vibración debe cambiar el momento eléctrico dipolar para tener una transición distinta de cero del elemento de matriz del momento eléctrico dipolar entre los estados final e el inicial. De ésto se infiere que las moléculas pueden tener un momento eléctrico dipolar neto cero, aún experimentando transiciones cuando absorbe radiación. La ecuación 2.19 es válida si podemos aproximar el potencial de Morse a un potencial Armónico. Al resolver la ecuación de Schrödinger empleando el potencial de Morse, se encuentra que los niveles de energía están distribuidos tal y como se muestran en la figura 2.5 y la diferencia entre las energías de los estados  $n = 0$  y  $n = 1$  es prácticamente la misma que la obtenida en el potencial armónico para estos mismos niveles.

#### 2.1.4. Validación del Potencial Armónico

Si se usa la ecuación 2.11, pero empleando la función de onda correspondiente a un potencial de Morse, se encuentra que la probabilidad de transición entre estados tales que:  $|n - n'| \geq 1$  es distinta de cero, aunque es pequeña para transiciones que parten desde  $n=0$  a valores de  $n'$  mayores que 1, por lo que la ecuación 2.19 no podrían usarse y las moléculas no pueden ser identificadas.

Para resolver esta complicación consideremos que se tienen  $N$  moléculas diatómicas del mismo tipo en equilibrio térmico con su medio ambiente. Cada una de

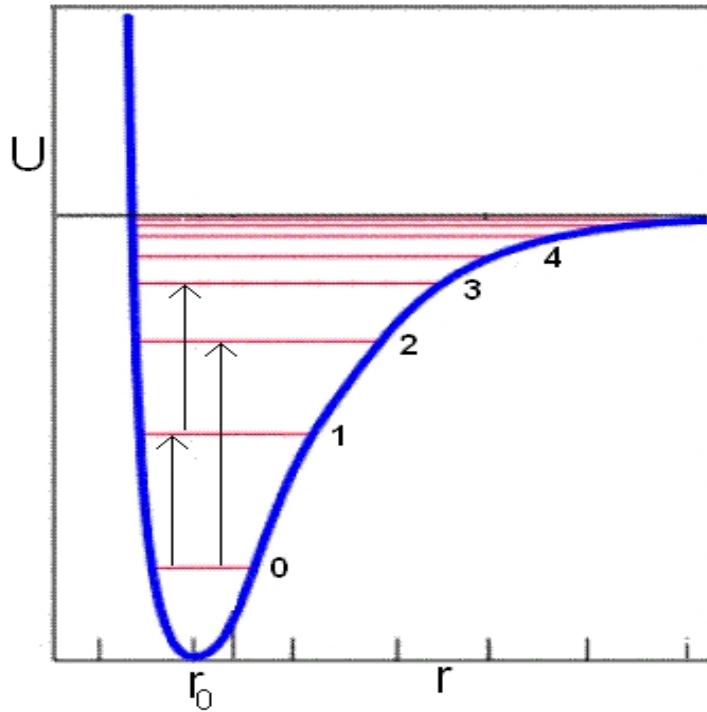


Figura 2.5: Niveles de energía permitidos en un potencial de Morse. En esta figura apreciamos que se pueden producir transiciones tales como:  $|n - n'| \geq 1$ , haciendo difícil la identificación de las frecuencias de absorción características de una molécula, en contradicción con el resultado obtenido de haber utilizado un potencial armónico

estas  $N$  moléculas está en algún estado cuántico  $n$  de energía  $E_n$ . Estas moléculas se distribuyen entre los distintos estados  $n$  de acuerdo a una ([13]) Distribución de Boltzmann:

$$N_n = Ce^{-E_n/\kappa T} \quad (2.20)$$

En la ecuación 2.20,  $N_n$  es la probabilidad del número de moléculas en el estado  $n$  con energía  $E_n$ ,  $\kappa$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $C$  es una constante. Para encontrar el valor de  $C$  se normaliza la ecuación 2.20:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} N_n = \sum_{n=0}^{n=\infty} Ce^{-(n+1/2)h\nu/\kappa T} = Ce^{-h\nu/2\kappa T} \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{nh\nu/\kappa T} = 1 \quad (2.21)$$

De aquí depejamos  $C$  obteniendo:

$$C = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/\kappa T}} e^{h\nu/2\kappa T} \quad (2.22)$$

Sustituyendo la ecuación 2.22 en 2.21 se obtiene que:

$$N_n = (1 - e^{-h\nu c/\kappa T}) e^{-nh\nu c/\kappa T} \quad (2.23)$$

Empleando la ecuación 2.23 para calcular la probabilidad del número de moléculas en los estados  $n=0$  y  $n=1$  para la frecuencia de vibración del  $CO$  libre ( $2140\text{ cm}^{-1}$ ) a temperatura ambiente encontramos que prácticamente todas las moléculas están en el estado  $n=0$  ( $N_0 = 0,999$ ,  $N_1 = 2 * 10^{-6}$ ,  $N_2 \approx 0...$ ).

La probabilidad del número de moléculas en los estados  $n=0$  y  $n=1$  a temperatura ambiente para la frecuencia de vibración de  $OH$  que pertenece a una estructura filosilicato ( $3626\text{cm}^{-1}$ ) también es casi igual a 1 ( $N_0 = 0,999$ ,  $N_1 \approx 10^{-8}$ ). Lo mismo sucede para una frecuencia de vibración de la molécula  $SiO_4$  ( $460\text{ cm}^{-1}$ ,  $N_0 = 0,90$ ,  $N_1 = 0,099$ ,  $N_2 = 0,011$ ,  $N_3 = 2 * 10^{-3}$ ). Aunque el último resultado no es tan determinante como en los dos casos anteriores, casi la totalidad de las moléculas están en el estado  $n=0$ . Pueden ocurrir transiciones entre estados de energía tal que  $|n - n'| \geq 1$  debido a las anarmonicidades del Potencial de Morse, pero de acuerdo a los últimos resultados, *es muy poco probable* porque casi todas las transiciones ocurren desde el estado cuántico  $n = 0$  al estado cuántico  $n = 1$ , que son estados cuyas diferencias de energías es prácticamente la misma tanto para un potencial de Morse, como para un potencial Armónico. Además, desde un punto de vista clásico, cuando sobre un oscilador armónico que posee un momento eléctrico dipolar es ejercida una fuerza externa del tipo sinusoidal y la frecuencia de la fuerza externa es igual a la frecuencia natural de oscilación, se produce la resonancia y se presenta un máximo de absorción de energía por unidad de tiempo por parte de la molécula en analogía con los últimos resultados obtenidos. Es por esto que se emplea la mecánica clásica para explicar la espectroscopía infrarroja.

### La constante de fuerza molecular

Como se ha empleado un potencial Armónico, la constante  $k$  indica la fuerza del enlace químico de la molécula. Dado esto, los cambios en la posición de la frecuencia de vibración de una molécula puede ser directamente atribuible a cambios en la fuerza de enlace. Corrimientos a números de onda más bajos nos indican debilitamiento del enlace, constante de fuerza de menor magnitud, y corrimientos de números de onda hacia valores más altos indicarían un fortalecimiento del enlace en consideración.

#### 2.1.5. Las vibraciones de las moléculas poliatómicas

Para estudiar las moléculas, consideremos a éstas como sistemas conservativos. Supongase que tenemos molécula constituida por  $N$  átomos, por lo tanto el

---

sistema tiene  $3N$  grados de libertad, de estos hay que restarle 6, 3 que corresponden a desplazamientos translacionales del centro de masas del sistema y 3 más correspondientes a las translaciones rotacionales, quedando  $3N - 6$  coordenadas [19]. Si la molécula es lineal, entonces son necesarios dos ángulos para especificar su orientación. En consecuencia, para este caso, el número de coordenadas que quedan son  $3N - 5$ . A cada una de estas coordenadas se le denomina coordenada  $q_i$  del sistema. Las ecuaciones de movimiento para cada masa aplicando la aproximación armónica tiene la forma:

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 q_1}{dt^2} &= k_{11}q_1 + k_{12}q_2 + \dots + k_{13n}q_{3n} \\ &\quad \dots \\ &\quad \dots \\ &\quad \dots \\ m_{3n} \frac{d^2 q_{3n}}{dt^2} &= \dots \end{aligned}$$

En donde las constantes  $k_{ij}$  son las constantes de fuerza que relacionan una coordenada con las componentes de la fuerza en la dirección de la otra. Para este sistema, se impone que el centro de masas no se desplace ni que la molécula rote con el movimiento de los átomos. Para linealizar las ecuaciones arriba expuestas, se multiplica cada coordenada  $q_i$  por un factor  $a_{ki}$  tal que:

$$Q_k = - \sum a_{ki} q_i$$

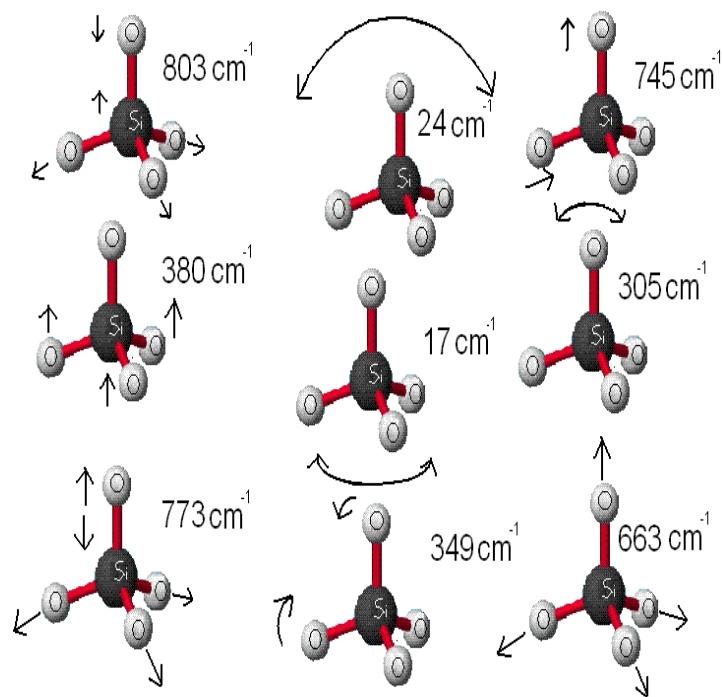
Donde  $Q_k$  son llamados coordenadas normales. Así, el sistema de ecuaciones de arriba se convierte en un sistema de ecuaciones linealmente independiente y en consecuencia se obtiene:

$$\ddot{Q}_k = -\lambda_k Q_k \quad (2.24)$$

La ecuación 2.24 tiene exactamente la misma forma que la de un oscilador armónico. Por lo tanto, del tratamiento cuántico expuesto en las secciones anteriores se encuentra que el factor  $\lambda_k$  contiene la frecuencia de absorción  $\nu_k$  de radiación por parte de la molécula, si el momento eléctrico dipolar cambia. Por lo tanto, se obtiene que la energía del sistema está cuantizada y tiene la forma:

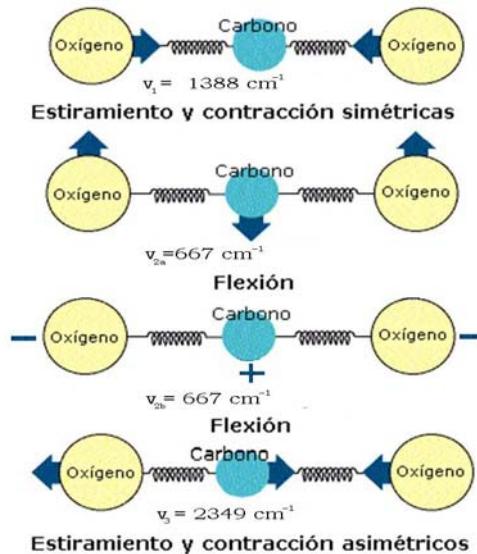
$$E_k = \hbar \sqrt{\lambda_k} (n + 1/2) \quad (2.25)$$

Como ejemplo se muestran los nueve modos de vibración de la molécula  $SiO_4$ :

Figura 2.6: Los nueve modos de vibración de  $SiO_4$ 

### 2.1.6. La simetría y el momento eléctrico dipolar

En la figura 2.7 se muestran los distintos modos de vibración de la molécula del  $CO_2$ . Vemos que existen cuatro posibles vibraciones cuyas frecuencias son:

Figura 2.7: Modos de Vibración del  $CO_2$

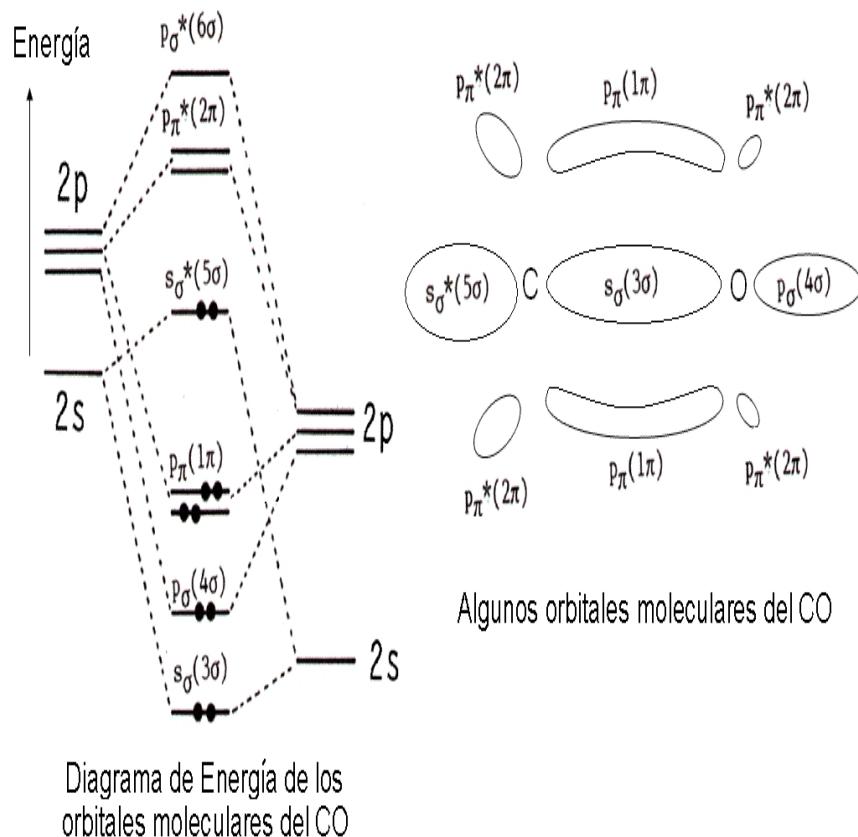
Una exploración del espectro infrarrojo de  $CO_2$  revela la presencia de solo dos bandas de absorción :  $2349\text{cm}^{-1}$  y  $667\text{cm}^1$ . Las vibraciones  $\widehat{v_{2a}}$  y  $\widehat{v_{2b}}$  tienen la misma frecuencia y pueden ser distinguidas porque sus movimientos son perpendiculares entre si. Tales vibraciones son llamadas doblemente degeneradas. Como la vibración  $\widehat{v_1}$  es muy simétrica, no cambia el momento eléctrico dipolar de la molécula, esta vibración no aparece en el espectro infrarrojo y es llamada inactiva. De eso se intuye que un estudio de la simetría de la molécula y de cómo se comportan los modos normales con respecto a las diferentes operaciones de simetría se puede obtener información si una vibración produce un momento eléctrico dipolar oscilante o no [20]. Las oscilaciones que se comportan con respecto a las diferentes operaciones de simetría de la misma manera como lo hacen las componentes de un vector pueden interactuar con una onda electromagnética, es decir, son activas en el infrarrojo.

#### 2.1.7. Cambios en la frecuencia de vibración del $CO$ cuando es adsorbido sobre metal

Consideremos al  $CO$  adsorbido sobre una superficie metálica (como el  $CO$  es diatómico, solo tendrá una frecuencia de vibración).

Pudieran ocurrir tres procesos:

1. La molécula será adsorbida físicamente.
  2. La molécula será adsorbida químicamente.
  3. La molécula se transformará y los productos reaccionarán con la superficie.
1. En el primer caso la molécula es poco afectada, así, la frecuencia de vibración del  $CO$  adsorbido sería similar al del gas. Sin embargo, si el carbono es adsorbido químicamente, la simetría de  $CO$  es cambiada a la de una molécula del tipo ( $X - C - O$ ), donde  $X$  es el sitio donde se ha adsorbido el  $CO$  con una masa mucho mayor comparada con la masa del carbono y del oxígeno. Al adsorberse, sus tres grados de libertad translacionales y dos rotacionales se transforman en cinco modos vibracionales, por lo que el  $CO$  adsorbido químicamente debería mostrar seis bandas. A pesar de esto, los cinco nuevos modos de vibración corresponden a números de onda del infrarrojo lejano, región que no podemos ver en los espectros tomados por el equipo.
  2. Para entender un poco los corrimientos químicos que puede experimentar la frecuencia de vibración del  $CO$ , primero tenemos que entender el mecanismo

Figura 2.8: Mecanismo de enlace del *CO*

de enlace de esta molécula. Las dos últimas capas electrónicas de *C* y *O* son  $2s^22p^2$  y  $2s^22p^4$  respectivamente.

Como consecuencia, estos orbitales se hibridizan para formar el *CO*. En el rearreglo de cargas, un electrón del *O* es cedido a un orbital *C*. Como consecuencia, el *C* queda cargado negativamente y el *O* positivamente. La molécula de *CO* queda con los enlaces moleculares mostrados en la figura 2.8, en donde los enlaces con \* indican que el enlace es antienlazante y sin \* indica que el enlace es enlazante. También se observa en la figura 2.8 que los electrones empiezan a llenar los enlaces desde el enlace con menor energía,  $s_{\sigma}(3\sigma)$ , hasta que son empleados los diez electrones de los orbitales atómicos  $2s^2sp^4$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$ . En consecuencia, es llenado el enlace antienlazante  $s_{\sigma}^*5\sigma$ , el cual es débilmente antienlazante. Cuando esta molécula se adsorbe sobre níquel, es más probable que lo haga sobre el *C* que sobre el *O*, porque el momento eléctrico dipolar que se forma apunta hacia el *C* y el potencial de ionización es más bajo para el *C* que para el *O*. Ahora bien, supongamos que se adsorbe *CO* sobre  $Ni^{+2}$ , el *CO* emplea los dos electrones del enlace  $s_{\sigma}^*5\sigma$  para formar un enlace direccional con el átomo de níquel, haciendo el enlace

*C-O* más fuerte y en consecuencia corriendo la frecuencia de vibración del *CO* hacia valores superiores que  $2140\text{ cm}^{-1}$ . Cuando se absorbe el *CO* sobre  $Ni^{+1}$ , un electrón del enlace  $s_{\sigma^*}5\sigma$  está involucrado, corriendo hacia valores más altos la frecuencia de vibración del *CO* libre, pero con valores menores que *CO* sobre  $Ni^{+2}$ . Cuando el *CO* se adsorbe sobre  $Ni^0$ , el *CO* emplea los dos electrones del enlace  $s_{\sigma^*}5\sigma$ , a la par, el  $Ni^0$  retrodonan electrones de sus orbitales atómicos al enlace antienlazante  $p_{\pi^*}(2\pi)$ , debilitando el enlace *C-O* y por lo tanto corriendo la frecuencia de vibración del *CO* libre hacia valores menores que  $2140\text{cm}^{-1}$ . Este último mecanismo de retrodonación es lo que se conoce como Esquema Blyholder [36].

3. Por último, si el *CO* se pudiera transformar al ser adsorbido y si el oxígeno está presente en la superficie, oxidación, una totalidad de nuevas especies pueden ser producidas y en consecuencia nuevas bandas serán observadas. En la literatura, estas bandas no están bien definidas y existe poca información acerca de éstas. Por lo general, estas bandas se ubican en rangos menores que  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Es por esto que se ha establecido que el límite inferior usado en este trabajo es de  $1550\text{ cm}^{-1}$ . El límite superior se ha establecido en  $2350\text{ cm}^{-1}$  porque para valores más altos, se encuentran la frecuencia de vibración de  $CO_2$ . Presentados los argumentos arriba descritos, se usará la molécula de *CO* como *molécula sonda* para estudiar los distintos estados de oxidación de la muestra en estudio.

## 2.2. Fundamentos experimentales de IR

### 2.2.1. Fundamentos del funcionamiento de la instrumentación

El espectrómetro utilizado en el laboratorio de Física de Superficies para la espectroscopía infrarroja es un Perkin-Elmer Spectrum GX. Los equipos que se utilizan para llevar a cabo experimentos de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier están basados fundamentalmente en el interferómetro de Michelson que se explica a continuación.

#### Los principios básicos del interferómetro de Michelson

En la figura 2.9 un rayo de luz monocrómatico  $\hat{v}$  es emitido desde una fuente, incide en el beamsplitter, éste divide el haz en dos, uno que va a un espejo móvil y otro que va a un espejo fijo. Los haces reflejados son recombinados en el beamsplitter y son enviados hacia el detector [22] [23]. Entonces en el detector

---

tenemos la suma de dos ondas:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) + E_0 \cos(\omega t + 2\pi\hat{v}s) \quad (2.26)$$

Donde  $E(t)$  es el campo eléctrico resultante de la suma de las componentes del

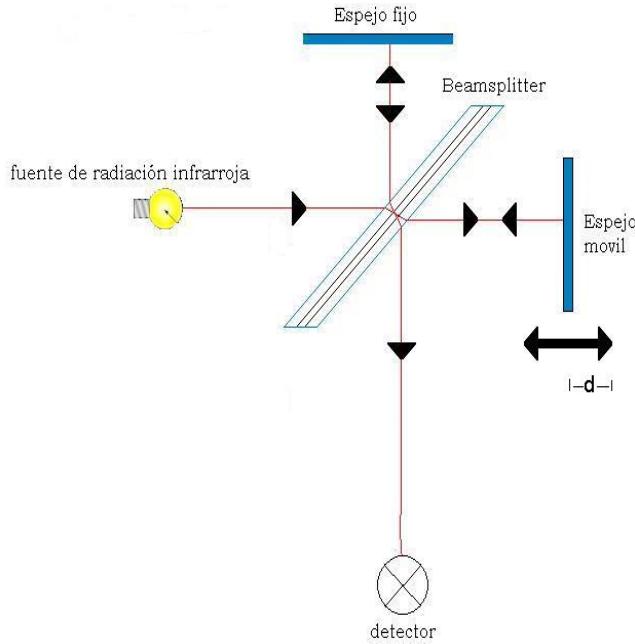


Figura 2.9: Interferómetro de Michelson

campo eléctrico de las ondas provenientes del espejo móvil,  $E_0 \cos(\omega t + 2\pi\hat{v}s)$ , y del espejo fijo,  $E_0 \cos(\omega t)$ . El término  $2\pi\hat{v}s$  es el desfasaje entre estas ondas. Aquí  $s$  es la diferencia de camino que tiene valores que van desde  $-d$  hasta  $d$ , donde  $d$  es lo máximo que puede desplazarse el espejo móvil hacia un lado.  $E_0$  es la amplitud de la onda emitida desde la fuente. Ahora si se usa el diagrama de fasores, como el mostrado en la figura 2.10, se encuentra que la amplitud de la onda resultante  $E(t)$  en el detector es:

$$E(t)_0 = 2E_0 \cos(\pi\hat{v}s)$$

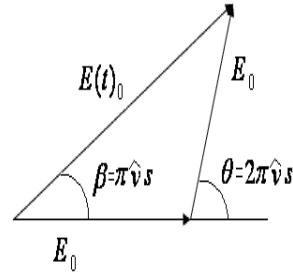


Figura 2.10: Diagrama de fasores empleado para obtener la amplitud de la onda registrada en detector

Ahora, el detector solo registra intensidades; como sabemos la intensidad  $I$  es proporcional al cuadrado de la amplitud, obteniendo:

$$I_{\hat{v}} = 4I_{0 \rightarrow \hat{v}} \cos^2(\pi \hat{v} s) \quad (2.27)$$

Donde  $I_{\hat{v}}$  es la intensidad dependiente de  $s$  y  $I_{0 \rightarrow \hat{v}}$  es una constante y representa la máxima intensidad registrada en el detector. Si se miden  $I_{\hat{v}}$  y  $s$ , de acuerdo a la ecuación 2.27, se encuentra la longitud de onda de la fuente de luz monocromática. Ahora supongase que tenemos una fuente de luz policromática continua. El detector registra la suma de todas las intensidades de las frecuencias emitidas por la fuente y esta suma formará un interferograma como el mostrado en la figura 2.11, la cual consiste de una señal fuerte en el punto donde la diferencia de camino es cero, es decir donde todas las ondas interfieren constructivamente, cayendo rápidamente a ambos lados de dicho punto ya que empiezan a interferir destructivamente las ondas de diferente número de onda.

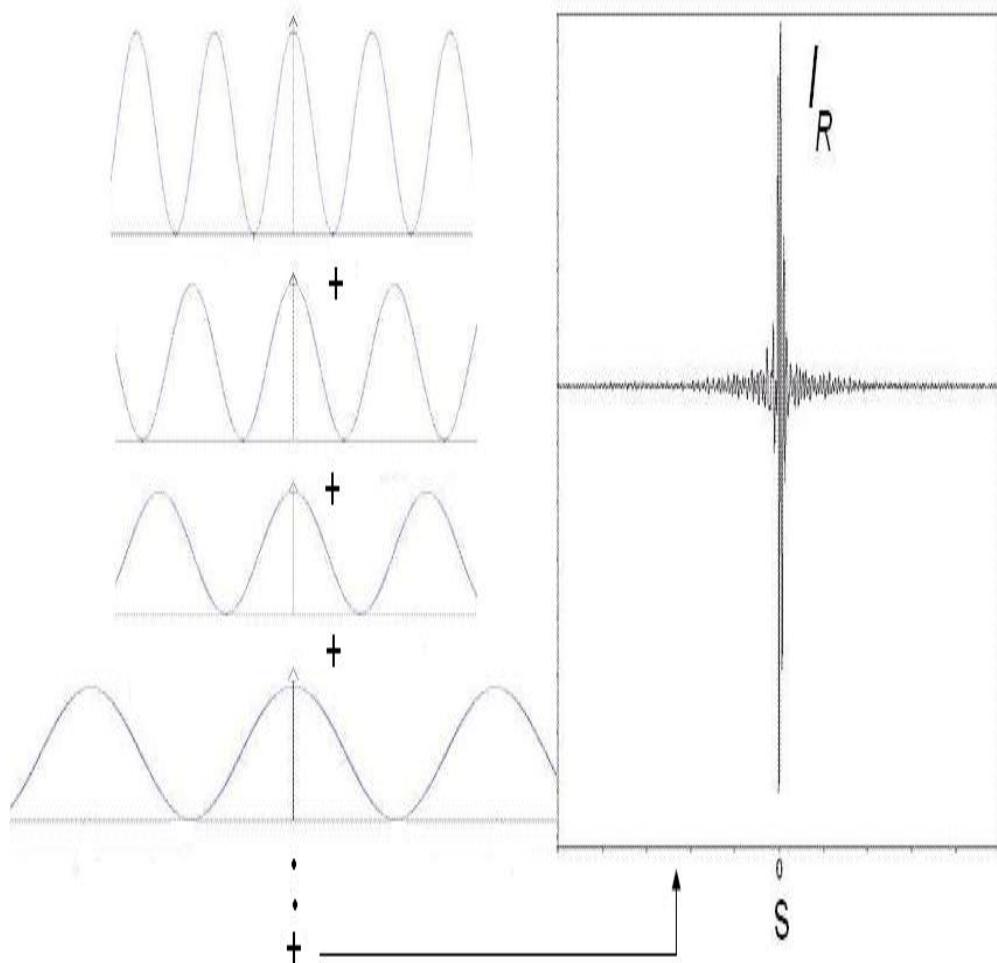


Figura 2.11: La suma de las ondas emitidas por la fuente producen un interferograma

Esta gráfica es el resultado de la suma de cada espectro de número de onda  $\hat{v}$ .

La intensidad resultante es la suma de cada intensidad  $I_{\hat{v}}$ . Así tenemos:

$$I_R = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\hat{v}} d\hat{v} \quad (2.28)$$

Ahora bien, introduciendo términos tenemos:

$$I_R = 4 \int_{-\infty}^{\infty} I_{0 \rightarrow \hat{v}} \cos^2(\pi \hat{v} s) d\hat{v} \quad (2.29)$$

transformando el término  $\cos^2(\pi \hat{v} s)$  en 2.29 se obtiene:

$$I_R = 2 \int_{-\infty}^{\infty} I_{0 \rightarrow \hat{v}} (\cos(2\pi \hat{v} s) + 1) d\hat{v} \quad (2.30)$$

Si en la ecuación 2.30 solo nos quedamos con aquella parte que posea el término  $\cos$  ya que la otra es constante obtenemos:

$$I_R = \int_{-\infty}^{\infty} I_{0 \rightarrow \hat{v}} \cos(2\pi \hat{v} s) d\hat{v} \quad (2.31)$$

La ecuación 2.31 indica que  $I_R$  es la transformada de Fourier tipo coseno de en función de  $s$   $I_{0 \rightarrow \hat{v}}$ [24]. Ahora si estamos interesados en encontrar la variación de  $I_{0 \rightarrow \hat{v}}$  con respecto a  $\hat{v}$ , entonces realizamos la antitransformada de Fourier.

$$I_{0 \rightarrow \hat{v}} = \int_{-\infty}^{\infty} I_R \cos(2\pi \hat{v} s) ds \quad (2.32)$$

El detector registra la señal de  $I_R$  en función de la diferencia de recorrido  $s$ , así empleando el algoritmo arriba descrito, el computador logra obtener a  $I_{0 \rightarrow \hat{v}}$  en función de  $\hat{v}$  que es lo que nos interesa. Como se mencionó arriba, el maximo valor que puede adquirir  $s$  es  $|d|$ , por lo tanto, a cada valor de  $I_{0 \rightarrow \hat{v}} \cos(2\pi \hat{v} s)$  tiene que ser multiplicado por la función caja  $\Theta(s - d)$ . Por lo tanto, la transformada de Fourier del producto de dos funciones es la convolución de estas funciones. Así, valores grandes de  $d$  generan un ancho pequeño de la función resultante de  $\Theta(s - d)$  y viceversa. Este ancho determina la resoluciónpectral del instrumento. Ésta es la habilidad del instrumento para distinguir entre frecuencias adyacentes en el espectro. Así, dos números de onda  $\hat{v}_1$  y  $\hat{v}_2$  no pueden ser independientemente determinadas si ellas están juntas, tal que:

$$\hat{v}_1 - \hat{v}_2 = \frac{1}{2d_{max}} \quad (2.33)$$

Donde  $d_{max}$  es la máxima diferencia de recorrido. Si se registra un espectro, éste siempre posee un ruido, para minimizar éste se toman varios espectros de tal

modo que al promediarlos, logre disminuirlo. Así tenemos que la relación señal ( $S$ )-ruido ( $R$ ) es proporcional a la raíz del número de registros realizado.

$$\frac{S}{R} \sim \sqrt{\text{numero} - \text{de} - \text{registros}} \quad (2.34)$$

La presencia de moléculas adsorbidas sobre las muestras provenientes de la atmósfera es el mayor inconveniente. Cualquier cambio en la concentración de agua o dióxido de carbono resulta en bandas extrañas en el espectro final. En el Laboratorio de Física de Superficies, esto es minimizado empleando bombas de vacío y también por programación del equipo.

### 2.2.2. La Ley de Beer

Supongase la situación mostrada en la figura 2.12: se hace incidir un haz de radiación infrarroja de intensidad  $I_0$  sobre la muestra a estudiar de espesor  $d$ , la radiación de intensidad  $I$  que emerge de la muestra viene dada por la siguiente ecuación; que es la Ley de Beer:

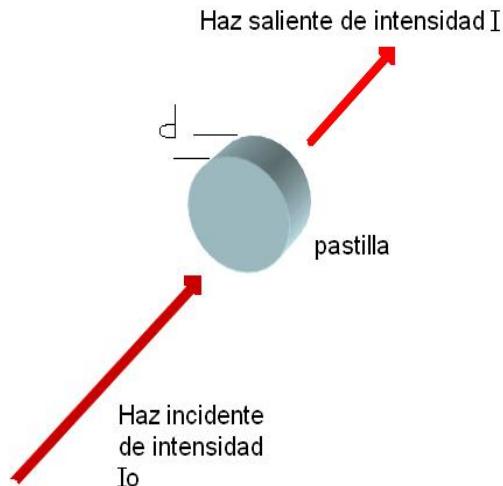


Figura 2.12: Haz de radiación infrarroja incidiendo sobre la pastilla

$$I = I_0 e^{-\epsilon dc} \quad (2.35)$$

En donde  $\epsilon$  es conocido como el coeficiente de extinción y es característico del material a ser investigado e independiente del tamaño de la muestra,  $d$  es el espesor de la muestra y  $c$  es la concentración de la sustancia que está absorbiendo la radiación incidente. En la práctica, el espectro es usualmente registrado en términos de la Tramitancia  $T$ , que es la razón entre la intensidad de la radiación incidente y la intensidad de la radiación que emerge de la muestra:

$$T = I/I_0 = e^{-\epsilon dc} \quad (2.36)$$

Analicemos el término  $\epsilon dc$ : Es natural pensar que a medida que crece la magnitud de  $c$ , la muestra absorberá una mayor cantidad de radiación y viceversa, lo mismo ocurre con  $d$ , el espesor de la muestra. En consecuencia, el producto  $\epsilon dc$  es una medida de la capacidad de absorber radiación por parte de la muestra. A causa de que estamos interesados en saber las concentraciones de las moléculas que absorben cierta la radiación incidente, los espectros son presentados en  $A$  vs.  $\hat{v}$ , con  $A$  como la absorbancia:

$$A = \ln \frac{1}{T} = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon dc \quad (2.37)$$

Si se registra el espectro de una muestra después de calentarla a cierta temperatura, se mide la intensidad de la radiación sin muestra,  $I_0$  y luego se mide la intensidad de la radiación que emerge de la muestra,  $I$ . Cuando se adsorbe CO sobre la muestra, se registra la intensidad de la radiación que emerge de la muestra pero sin adsorber CO,  $I_0$ , y luego se mide la intensidad de la radiación que emerge de la muestra pero con CO adsorbido sobre ésta. La intensidad  $I_0$  se le denomina *single-beam*. La figura 2.13 muestra un esquema representativo del

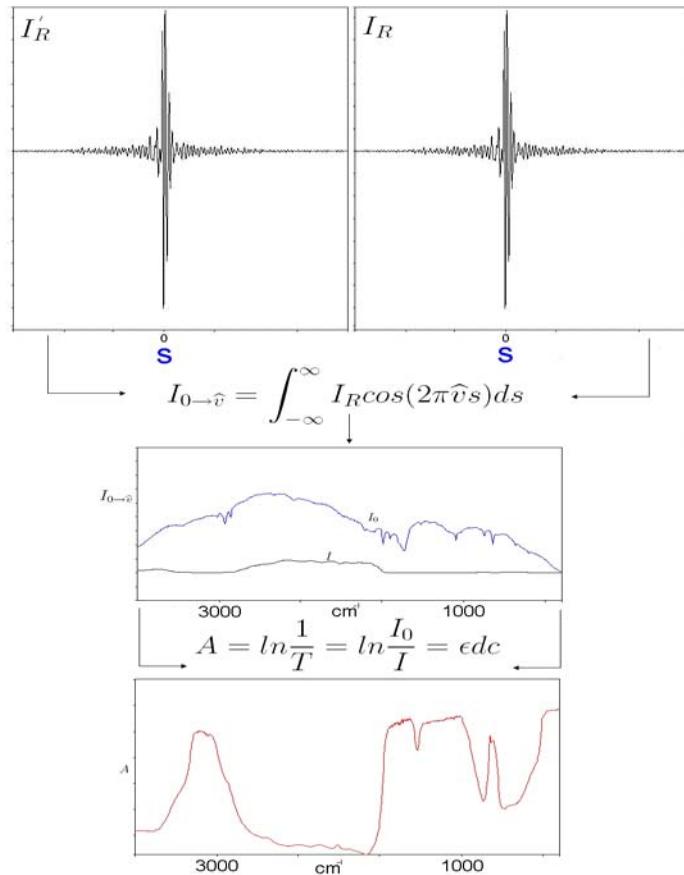


Figura 2.13: espectro de exhibición

proceso de obtención de un espectro: obtenidos los interferogramas respectivos,

estos se desconvolucionan para obtener  $I$  y  $I_0$ . A partir de éstos, se obtiene un espectro en Absorbancia  $A$  vs.  $\hat{\nu}$ . Los espectros que se mostrarán en el capítulo IV, serán presentados en unidades proporcionales a la absorbancia porque no se conoce el valor del coeficiente de extinción.

### 2.2.3. Preparación de la pastilla para medidas de FTIR

La dispersión que experimenta la radiación al hacerla incidir sobre la muestra, tal y como se muestra en la figura 2.14, representa una de las dificultades experimentales en esta técnica porque la radiación dispersada puede alcanzar el detector.

La intensidad de la radiación dispersada,  $S_{dispersada}$ , y el diámetro de las partículas que constituyen la muestra están relacionadas entre si. Esta relación fue tratada por Lord Rayleigh, quien mostró que la intensidad de la radiación dispersada  $S_{dispersada}$  es una función inversa de la cuarta potencia de la longitud de onda de la luz incidente:

$$S_{dispersada} \propto d^3/\lambda^4 \quad (2.38)$$

Donde  $d$  es el diámetro de la partícula. Si se quiere reducir la dispersión, se debe obtener partículas con el menor diámetro posible. La muestras en estudio, serán sometidas a calentamientos, adsorción de CO y procesos de oxido-reducción. Es por esta razón que se utilizarán pastillas autosoportadas. El procedimiento de formación de estas pastillas es el siguiente:

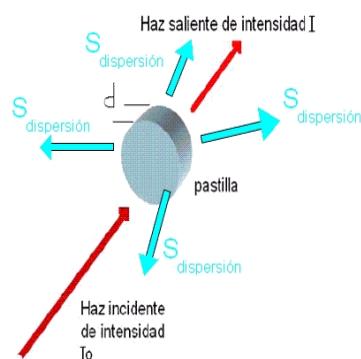


Figura 2.14: Dispersion experimentada por la luz que atraviesa la muestra

- Se muele la muestra en un mortero de agata hasta que no quede ningún pedazo de proporciones considerables, para disminuir la dispersión.
- Se coloca una porción de la muestra triturada en un troquel.

- Se coloca el troquel en una prensa a una presión de unos 15 Ktorr por unos 70 s.
- Se pesa la pastilla resultante.

La figura 2.15 muestra varios espectros para una muestra que es sometida a varias temperaturas de calentamiento. Se observa el aumento de la Absorbancia a medida que aumenta el número de onda  $\hat{v}$ , en concordancia con la ecuación 2.38. A la par de ésto, se observa que a medida que aumenta la temperatura, se incrementa el valor de la Absorbancia. De acuerdo a la ecuación 2.38, esto seguramente se debe al incremento del diámetro de las partículas producto del fusionamiento de éstas.

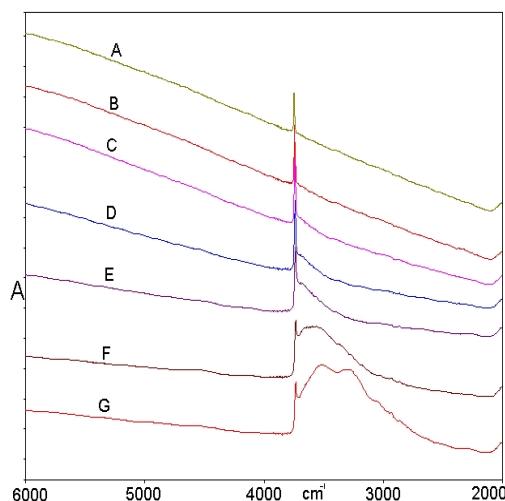


Figura 2.15: Se muestra el aumento de la Absorbancia para números de ondas altos, producto de la dispersión. (A) T=100 °C, (B) T=200 °C, (C) T=300 °C, (D) T=400 °C, (E) T=500 °C, (F) T=600 °C, (G) T=700 °C, (H) T=800 °C

Para observar regiones del espectro en la que la muestra absorba mucha radiación, se diluye una pequeña cantidad de muestra en KBr. Las pastillas soportadas en KBr no sirven para realizar experimentos de adsorción, ni someterlas calentamientos ni a procesos de oxido-reducción. El procedimiento para formar una pastilla soportada en KBr es el siguiente:

- Se tritura el KBr hasta lograr convertirla en partículas finas.
- A esto se le agrega una porción de la muestra que queremos estudiar.
- Se le aplica una presión de alrededor de 15 Ktorr por un tiempo de 30 s.