



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Explorando el método de RMN de xenón para evaluar el
gradiente de campo eléctrico en sitios a la escala
nanométrica**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

P R E S E N T A :

Eduardo López Pineda



DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz
2010**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de datos del Jurado

1. Datos del alumno

López
Pineda
Eduardo
56 48 21 70
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
303140423

2. Datos del tutor

Dr.
Enrique Jaime
Lima
Muñoz

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Heriberto
Pfeiffer
Perea

4. Datos del sinodal 2

Dra.
Silvia
Bulbulian
Garabedian

5. Datos del sinodal 3

Dra.
Vivianne
Marquina
Fábrega

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Jorge Luis
Flores
Moreno

7. Datos del trabajo escrito

Explorando el método de RMN de xenón para evaluar el gradiente de campo eléctrico
en sitios a la escala nanométrica
53 p.
2010

Índice	Pág.
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Las zeolitas	3
2.2 Gradiente de campo eléctrico	5
2.3 El gradiente de campo eléctrico en la gran cavidad de la zeolita Y	6
2.4 Fenómeno de resonancia magnética nuclear, RMN	7
2.4.1 Caso de núcleos con espín nuclear $\frac{1}{2}$	
2.4.2 El caso de núcleos cuadripolares	11
2.5 Resonancia magnética nuclear de xenón	16
3. Metodología	19
3.1 Materiales	19
3.1.1 Zeolita Y	
3.1.2 Zeolitas MY	
3.2 Caracterización estructural y textural	19
3.2.1 Difracción de rayos X	
3.2.2 Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si	20
3.2.3 Espectroscopia infrarroja	
3.2.4 Adsorción de nitrógeno	
3.3 Resonancia magnética nuclear de xenón	21
3.3.1 Construcción de línea de vacío	
3.3.2 Desgasificación de las zeolitas	

3.3.3 La referencia para la resonancia magnética nuclear de xenón	22
3.3.4 Adsorción de xenón y espectroscopia por resonancia magnética nuclear de ^{129}Xe y ^{131}Xe .	23
4. Resultados y discusión	25
4.1 Difracción de rayos X	25
4.1.1 Fases cristalinas	
4.1.2 Parámetros de red	27
4.2 Espectroscopia infrarroja	29
4.3 Adsorción de nitrógeno	30
4.4 Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si	35
4.5 Resonancia magnética nuclear de xenón	37
4.5.1 Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{129}Xe	
4.5.2 Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{131}Xe	40
4.5.3 Evaluación del gradiente de campo eléctrico	41
5. Conclusión	43
6. Referencias	44
7. Anexo	
Apéndice A	47
Apéndice B	48
Apéndice C	51
Apéndice D	53

1. Introducción

Los materiales se pueden analizar desde un punto de vista macroscópico pero sus propiedades a menudo dependen de los arreglos a una escala mucho más pequeña, la microscópica, la nanométrica o la atómica [1,2]. La evaluación directa de las propiedades fisicoquímicas en las dos últimas, representa un problema debido a que mucho del equipo de caracterización actual no puede alcanzar estas escalas. La herramienta más directa y más útil podría ser la microscopia electrónica pero en este caso los microporos de los materiales no son accesibles a esta técnica sin que se dañe el material.

Una de las características a conocer de un material es la distribución de carga, ya que las propiedades electrónicas son las que determinan las propiedades físicas y químicas. Sin embargo a escala nanométrica, la distribución de la carga eléctrica y su consecuente gradiente de campo eléctrico (GCE) en un volumen pequeño (1 nm^3) es casi imposible de evaluar directamente. En estos casos, la ciencia se tiene que ayudar de métodos indirectos para acercarse a esta escala. Estos métodos toman ventaja de las propiedades de los elementos como unidades y como parte del material que responden a ciertos fenómenos [3,4]. Tal es el caso de la difracción de rayos X (DRX), la espectroscopia infrarroja (IR) y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), entre otras.

Una de las técnicas, en la ciencia de materiales, se ayuda de moléculas sonda, tanto reactivas como inertes, para reunir información de lugares inaccesibles como sería el caso de los microporos de los materiales, de los defectos de una estructura o de los espacios generados en un ensamble de moléculas [5,8]. Las sondas son moléculas que se envían a la superficie de los materiales y éstas interactúan con el material, ya sea química (formación de enlaces) o sólo físicamente (interacciones Van der Waals). Entonces, por medio de algunas de las técnicas ya mencionadas, se puede obtener información sobre el material a partir de los cambios que se produjeron en estas sondas.

La presente tesis estudia un método experimental para explorar el gradiente de campo eléctrico a escala nanométrica, es decir para un conjunto de apenas unas decenas de átomos. Para ello se eligió a las zeolitas [9], materiales porosos con cavidades y canales con dimensiones de nanómetros y, a la molécula monoatómica de xenón (dos de

sus isótopos, ^{129}Xe y ^{131}Xe) como una sonda sensible a la distribución de densidad electrónica dentro de un poro o cavidad. La técnica idónea para caracterizar los cambios en la polarizabilidad del xenón como una consecuencia del GCE es la RMN [10,11].

2. Antecedentes

2.1 Las zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que se forman a partir de tetraedros constituidos por un átomo central (Si o Al) y oxígenos alrededor. El ion Si^{4+} rodeado tetraédricamente de 4 iones O^{2-} forma el ion ortosilicato con -4 como carga negativa neta (figura 2.1). Estos tetraedros se unen entre sí a través de sus vértices; es decir, compartiendo un átomo de oxígeno, formando cadenas y anillos que a su vez se ensamblan para formar estructuras tridimensionales en diferentes combinaciones geométricas y de simetría dando así origen a estructuras cristalinas silíceas.

En estas redes silíceas, cuando un Si^{4+} se reemplaza por un Al^{3+} se obtiene una carga negativa dentro del “almacén”, con lo cual, para mantener la neutralidad del material, es necesaria la intervención de un catión de compensación, mismo que se une a la red por medio de interacciones electrostáticas. Esto da origen a la formación de las zeolitas [9], cuya definición más general es un aluminosilicato cristalino, poroso.

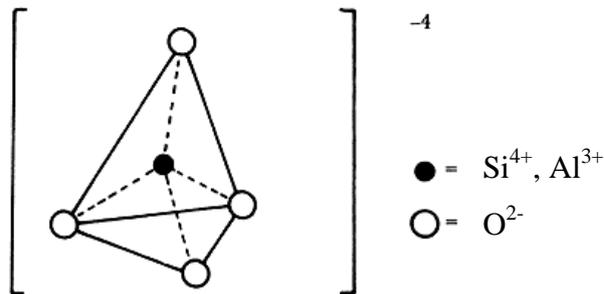


Figura2.1. Unidad fundamental estructural de las zeolitas

Las zeolitas estudiadas en el presente trabajo son de la familia faujasita del tipo Y, estos materiales son compuestos altamente cristalinos, microporosos, con ventanas de acceso a los canales y cavidades de diámetros de 3 a 10 Å, donde se sitúan los cationes de compensación y moléculas de agua. Gracias a esta porosidad, la estructura permite la transferencia de materia entre los espacios intercristalinos e intracristalinos, que son aquellos lugares que se generan dentro del arreglo ya sea por la propia estructura cristalina o por la forma en que estas estructuras se distribuyen en el espacio. Este transporte de materia se encuentra limitado por el diámetro de poro y ventana de accesibilidad, con lo cual pueden quedar atrapados diferentes compuestos de tamaños adecuados. Es decir que las zeolitas se comportan como adsorbentes selectivos o “tamices moleculares” [12].

Una propiedad relevante de las zeolitas es el intercambio catiónico, es decir, el reemplazo de una especie química con dimensiones adecuadas y carga positiva por otro catión que tiene una fuerte afinidad con la matriz inorgánica. Debido a esta propiedad ha sido posible utilizar a las zeolitas para retener cesio, cobalto y estroncio radiactivos en desastres nucleares como el de Chernobyl o Three Mile Island [13,14].

Otra de sus aplicaciones está relacionada con la industria petroquímica en el craqueo catalítico, que es un proceso donde se rompen cadenas de hidrocarburos pesados para hacerlos más livianos, por medio de temperatura y una sola zeolita. De esta manera se lleva a cabo el proceso de refinamiento y se obtiene gasolina. [9]

La zeolita Y tiene una relación Si/Al mayor a 1, pertenece al sistema cúbico, formado por 8 unidades como la que se muestra en la figura 2.2, unidas por prismas hexagonales, el parámetro de red varía entre 25.0 y 24.18 Å, dependiendo de la relación Si/Al.

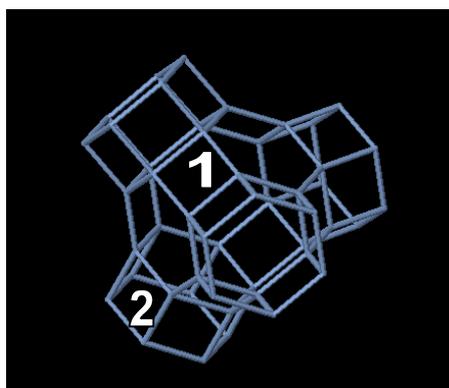


Figura 2.2 Cavidad sodalita (1) con sus respectivos prismas hexagonales (2).

En la figura 2.3 se muestra la estructura de la zeolita Y [9,15]. Ésta presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados.

El primero (i) se debe a la unión de supercajas α a la cual se accede por aperturas, con un diámetro de 7.8 Å, formadas por 12 átomos de oxígeno. La supercaja α tiene un diámetro interno igual a 12.4 Å. El segundo sistema (ii) se debe a la conexión alternada de cajas sodalitas; este canal tiene accesos, formados por 6 átomos de oxígeno, de 2.2 Å de diámetro.

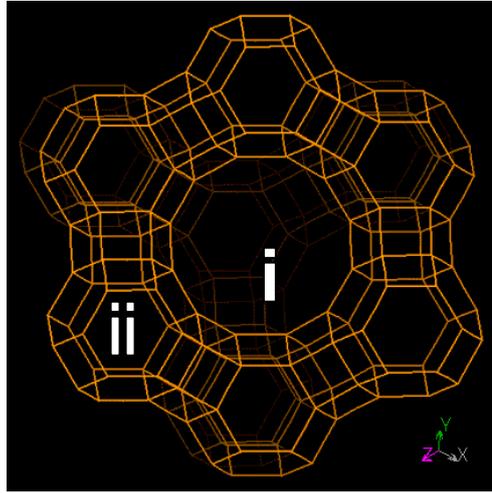


Figura2.3 La estructura primordiana de la zeolita Y con sus canales (i y ii) interconectados.

2.2 Gradiente de campo eléctrico

Una estructura química queda determinada por la forma en que se combina un conjunto de átomos. Las interacciones entre estos átomos, a través de sus electrones de valencia y de sus enlaces químicos determinarán muchas de sus propiedades. Por ejemplo, en un sistema cristalino los átomos están ordenados a largo y corto alcance, pero en muchos casos están presentes enlaces polares que dictan la formación de dipolos eléctricos.

En un compuesto cristalino, los átomos tienen posiciones definidas y cargas formales. Existe así, una distribución de cargas discretas que genera un potencial eléctrico. El gradiente del potencial ($V(x, y, z)$) es el campo eléctrico [16].

$$\vec{E} = -\nabla V(x, y, z) \quad (1)$$

La segunda derivada espacial de este cambio en el campo es lo que se conoce como el gradiente de campo eléctrico (GCE). Este gradiente es un tensor de rango 2 que se puede expresar en forma de matriz, cuyas componentes son:

$$\nabla(\nabla V) = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \quad i, j = 1 \dots 3 \quad (3)$$

Más adelante se pondrá de manifiesto la importancia del gradiente de campo eléctrico en ambientes locales de los materiales, ya que las interacciones eléctricas son parte fundamental de las propiedades macroscópicas de los materiales.

2.3 El gradiente de campo eléctrico en la gran cavidad de la zeolita Y

Como se mencionó antes, algunas zonas del esqueleto zeolítico están cargadas negativamente y para mantener la neutralidad del material existen cationes de compensación. En particular, la gran cavidad de una zeolita se forma uniendo 8 cajas sodalitas, formando un espacio muy cercano a una esfera pero en donde no necesariamente la carga está homogéneamente distribuida, existe así un gradiente de campo eléctrico. Se puede esquematizar una de las partes de la gran cavidad α en la figura 2.4, enfatizando que hay diferentes sitios en los cuales se puede fijar un catión. Una variación del lugar que ocupa un catión dentro de la red produce un cambio en el GCE.

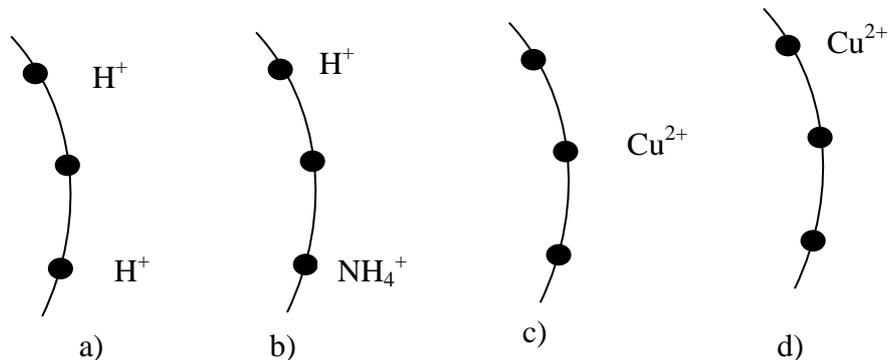


Figura 2.4. Esquema que representa diferentes arreglos de átomos en 3 diferentes sitios de intercambio dentro de una gran cavidad de una zeolita Y.

Las situaciones que se representan en la figura 2.4 son análogas en lo que se refiere a la estabilidad del compuesto, todas ellas compensan el déficit de carga, -2, que hipotéticamente contiene esa parte del esqueleto zeolítico, pero en ellas hay diferencias tanto de naturaleza de los cationes como de sus posiciones. En el modelo a) la carga se compensa por medio de dos cationes de igual naturaleza. El caso b) es análogo al a) ya que los 2 cationes compensan la carga, la diferencia radica en la naturaleza de esos cationes, un protón no puede competir con el ion amonio (NH_4^+) en cuestión de tamaño, por esta razón el GCE esperado va a ser diferente en ambos casos. El caso c) es

diferente de manera espacial y en la naturaleza del catión, esta vez la compensación de carga se realiza en un solo sitio de intercambio por medio de un ion Cu^{2+} . De igual manera, se encontrará una diferencia en el GCE con respecto a los casos a y b. Por último el caso d) parecería ser completamente análogo al caso c), pero el GCE es sensible a la posición en la cual se acomoda un catión, por lo cual aún en esta situación se debería encontrar una diferencia. Las diferencias en el GCE son muy importantes ya que de ello puede depender el que las zeolitas sean buenos conductores iónicos, catalizadores altamente activos o adsorbentes selectivos. Hace 50 años, por ejemplo, se planteó la posibilidad de que el GCE fuera el responsable de la actividad catalítica de las zeolitas con metales en reacciones redox. No obstante, no se encontró un método experimental para evaluar el GCE y la hipótesis no fue ni confirmada ni descartada [17].

2.4 Fenómeno de resonancia magnética nuclear, RMN

2.4.1 Caso de núcleos con espín nuclear 1/2

Un núcleo atómico tiene un momento magnético debido a que posee una carga y un espín intrínseco. La relación entre el espín nuclear y el momento magnético está dada por medio del teorema de Wigner-Eckart [18,19].

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (4)$$

Donde γ es la constante giromagnética única para cada núcleo, \vec{I} es el operador de espín y \hbar que es la constante de Planck dividida por 2π ($6.582 \times 10^{-16} \text{ eVs}$). El espín nuclear adquiere una gran importancia cuando se somete a un campo magnético externo, \vec{B} . En el caso del espín 1/2 ocurre el siguiente fenómeno: el espín tiende a alinearse con respecto a la dirección del campo en dos posibles situaciones, paralelo al campo y antiparalelo al campo. Esto se conoce como el efecto Zeeman, lo cual permite distinguir dos estados de energías. La diferencia entre estos dos estados está dado por

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 \quad (5)$$

Donde B_0 es la magnitud del campo magnético externo. El hamiltoniano del sistema formado por el momento magnético del núcleo que está expuesto a un campo magnético se puede escribir de la siguiente forma

$$\vec{H} = -\frac{1}{\hbar} \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (6)$$

El campo magnético \vec{B} Puede escribirse como $\vec{B} = B_0 \hat{B}$, siendo \hat{B} un vector unitario en la dirección del mismo.

Esta última relación y las relaciones 4-6 son la base de la espectroscopia RMN. El proceso de alineación no es inmediato y genera una precesión del espín en el plano XY. Si el campo magnético está orientado en el eje Z, el hamiltoniano del sistema se escribe de la siguiente forma

$$H_0 = \omega_L I_z = 2\pi\nu_L I_z \quad (7)$$

Donde $\omega_L = -\gamma B_0$ y es conocida como la frecuencia de Larmor y se relaciona a la velocidad angular con la cual el espín precesa alrededor del eje Z como se esquematiza en la figura 2.5. La variable ν_L es la frecuencia de Larmor dada en Hz [20].

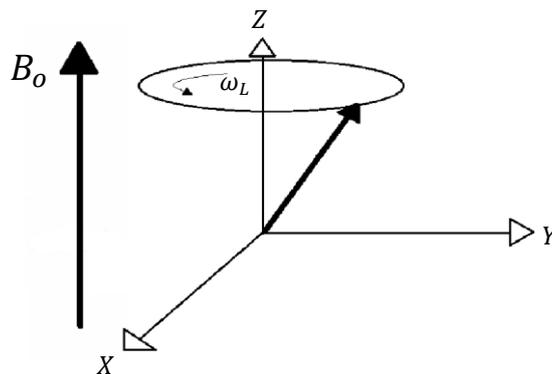


Figura2.5. Movimiento de precesión del espín nuclear en presencia de un campo magnético B_0 .

Si se hace incidir en el sistema una radiofrecuencia, que corresponde al valor de ω_L , este absorberá energía para cambiar de nivel a un espín haciéndolo pasar de un sistema de baja energía (paralelo) a uno de más alta energía (antiparalelo) y viceversa. En el lenguaje de la RMN se dice que estos espines están “resonando”. Cuando esta inducción termina, el sistema no puede mantener esa configuración así que espontáneamente regresa a un estado energéticamente más estable con lo cual se emite una radiofrecuencia cuantificada por una función de inducción, FID, la cual se detecta,

amplifica y se trata según la transformada de Fourier para obtener finalmente una señal de frecuencia. Estos son los fenómenos que se asocian a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Para cumplir con la condición de resonancia experimentalmente se aplica una perturbación en el plano XY, que sumado al movimiento de precesión, resulta como si el plano XY estuviera en movimiento (rotando).

Las frecuencias de RMN dependen de un campo magnético “local” ya que un núcleo no se encuentra aislado, éstos se encuentra dentro de un ambiente electrónico que generan un campo de apantallamiento (o desapantallamiento) que se puede representar de la siguiente forma:

$$B_o' = B_0(1 - \sigma) \quad (8)$$

Este apantallamiento se traduce directamente en un cambio en la frecuencia de resonancia de los núcleos, de esta manera se obtienen diferentes lecturas sobre los mismos núcleos dependiendo del ambiente electrónico que los rodea. Se puede entonces diferenciar precisamente grupos de átomos con diferente ambiente químico en una molécula.

Para cuantificar esto se podría construir una escala que dependiera del campo B_0 y de la frecuencia de resonancia de los núcleos, pero es obviamente muy complicado ya que es una escala que sería absoluta para equipos a B_0 . Así, se utiliza una escala que no depende de esos valores, la escala de desplazamiento químico, δ , que se define como:

$$\delta[ppm] = \frac{\Delta\nu}{\nu_{ref}} \times 10^6 ppm \quad (9)$$

Donde $\Delta\nu = \nu_{ref} - \nu_{med}$ es la diferencia entre una frecuencia de referencia y la frecuencia de resonancia de la muestra (a un determinado B_0). Esta diferencia se divide de nuevo por la referencia y así la escala es relativa, ya que se elimina la dependencia en B_0 . Por los valores de las frecuencias, el desplazamiento químico, se presenta en unidades de ppm. Una referencia común para núcleos ^{29}Si y ^{13}C es el tetrametilsilano (TMS). Con esta escala los desplazamientos químicos adquiridos a un campo de 4.7 Teslas pueden ser comparados, por ejemplo, con aquellos obtenidos a un campo de 9.39 Teslas.

En el caso de los experimentos de RMN en estado sólido, se presentan interacciones significativas siendo el acoplamiento dipolar uno de los más importantes. Este acoplamiento es el resultado de la interacción del campo magnético creado por un dipolo en relación con el campo generado por otro dipolo cercano en el espacio. El Hamiltoniano que describe la interacción dipolar heteronuclear en coordenadas cilíndricas es:

$$H_{dip} = -\frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{12}} I_{1z} I_{2z} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (10)$$

Donde γ_i es la constante giromagnética del núcleo i , μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío, I_{iz} es la proyección del espín sobre Z del núcleo i , r_{12} es la distancia que separa los núcleos y θ es el ángulo que hace el vector que une los núcleos con el campo externo. En un líquido, las moléculas se reorientan rápidamente y esto promedia la interacción dipolar. En una muestra sólida esto no sucede. No obstante, en la ecuación (10) se puede observar que el efecto dipolar se anula si la muestra se coloca a un ángulo donde el término $(3 \cos^2 \theta - 1)$ sea cero, esto se logra cuando $\theta = 54.74^\circ$ y se conoce comúnmente como ángulo mágico. Es por esto que los espectros de RMN en estado sólido se adquieren rotando la muestra a este ángulo (RMN MAS) para minimizar la interacción dipolar [21].

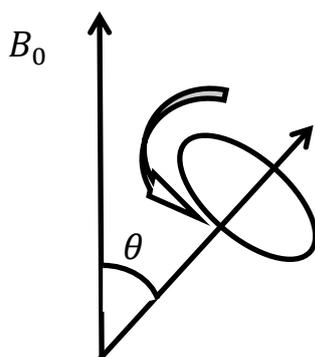


Figura2.6. Movimiento de rotación de la muestra al ángulo mágico

2.4.2 El caso de núcleos cuadripolares

Para núcleos con $I > 1/2$ se presenta una interacción adicional y significativa, la cuadripolar, esto debido a que un espín mayor a $1/2$ cambia la geometría del núcleo. Los núcleos de esta especie son elipsoides, ya sean oblatos o prolatos, lo cual genera una heterogeneidad de carga que da lugar a la aparición de un cuadripolo. Cuando el núcleo se introduce en un campo magnético se comporta según el efecto Zeeman como explicado para el caso de espín $1/2$, y adicionalmente hay una perturbación en los niveles de energía debido a la interacción cuadripolar. La adición de este efecto se origina de la interacción del momento cuadripolar (propiedad del núcleo) con el gradiente de campo eléctrico a la cual se está sometiendo el núcleo (no depende del núcleo sino del ambiente en donde se encuentra el núcleo) [22, 23].

El momento cuadripolar Q se puede escribir como un tensor de rango 2 (apéndice C):

$$Q_{jk} = \int_V (3x_j x_k - r^2 \delta_{jk}) \rho(\vec{r}) dv' \quad (11)$$

Donde $\rho(\vec{r})$ es la función de densidad de carga que depende de la posición, $\vec{r}' = (x_1, x_2, x_3)$ y δ_{ij} es la delta de Kroneker.

De manera que la interacción cuadripolar está dada por el Hamiltoniano:

$$H_Q = \frac{1}{\hbar} V_{jk} Q_{jk} \quad (12)$$

De la misma manera que en el caso de los espines nucleares y el momento magnético, también se puede establecer una relación entre el espín y el momento cuadripolar gracias al teorema de Wigner-Eckart [18,19].

$$Q_{jk} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left(\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right) \quad (13)$$

Escogiendo ejes principales del tensor GCE, con el eje Z en la dirección de la máxima componente, se vuelve diagonal el tensor de manera que:

$$V_{zz} = eq \quad (14)$$

Además se exige la condición:

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (15)$$

Y se cumple la ecuación Laplace debido a que el campo eléctrico se produce por cargas externas al núcleo.

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (16)$$

Entonces el hamiltoniano del sistema se escribe como:

$$H_Q = \frac{1}{\hbar} [V_{xx}Q_{xx} + V_{yy}Q_{yy} + V_{zz}Q_{zz}] \quad (17)$$

Sustituyendo con la ecuación 13 se obtiene

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} \left[(3I_x^2 - I(I+1))V_{xx} + (3I_y^2 - I(I+1))V_{yy} + (3I_z^2 - I(I+1))V_{zz} \right] \quad (18)$$

Haciendo algebra en la expresión y utilizando las propiedades del sistema de referencia antes citado se obtiene:

$$H_Q = \frac{eqeQ}{4I(2I-1)\hbar} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \left(\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right) (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (19)$$

En la ecuación 19, es común definir el siguiente parámetro:

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (20)$$

Que se conoce como la constante de asimetría. Además se definen la frecuencia cuadripolar como:

$$\omega_Q = \frac{3eqeQ}{2I(I-1)\hbar} \quad 2\pi\nu_Q = \omega_Q \quad (21)$$

La ecuación 19 es el hamiltoniano que define la interacción cuadripolar, por desgracia las coordenadas cartesianas brindan dificultades innecesarias para cálculo de la frecuencia de resonancia, por esta razón se utiliza un sistema coordenado que rota. Los detalles matemáticos de la transformación los hicieron Pascal Man [24] y Dieter [22].

El sistema que rota obedece la transformación:

$$x_i = x \cos(\omega t) \quad y_i = y \sin(\omega t) \quad z_i = z \quad (22)$$

Donde ω es la frecuencia angular con la que rota el sistema, este sistema asemeja la perturbación necesaria para que el fenómeno de resonancia ocurra.

Para expresar el hamiltoniano de la interacción cuadripolar se utiliza una representación, de segundo orden, por operadores dada por la ecuación 23.

$$H = C \sum_{q=-2}^{+2} (-1)^q T_q V_{-q} \quad (23)$$

En esta representación los coeficientes quedan determinados en la siguiente tabla, 2.1.

Coeficiente	Valor
C	$\frac{eQ}{2I(2I-1)}$
T_0	$\sqrt{\frac{1}{6}} [3I_z^2 - I(I+1)]$
$T_{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} (I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm})$
$T_{\pm 2}$	I_{\pm}^2
V_0	$\sqrt{3/2} e q$
$V_{\pm 1}$	0
$V_{\pm 2}$	$\frac{1}{2} \eta e q$

Tabla 2.1. Coeficientes de la representación del hamiltoniano cuadripolar en el sistema rotando

Donde

$$I_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (I_x^2 \pm iI_y^2) \quad (24)$$

La transformación del sistema coordenado se puede hacer depender de los ángulos de Euler y de esta manera el hamiltoniano cuadripolar queda expresado, a primer orden ($q=-1\dots 1$), como:

$$H_Q^{(1)} = \frac{eQeq}{4I(2I-1)\hbar} [3I_z^2 - I(I+1)] \left(\frac{3\cos^2(\beta) - 1}{2} + \frac{\eta}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right) \quad (25)$$

Donde α y β son ángulos de Euler (figura2.7) y η es el parámetro de asimetría.

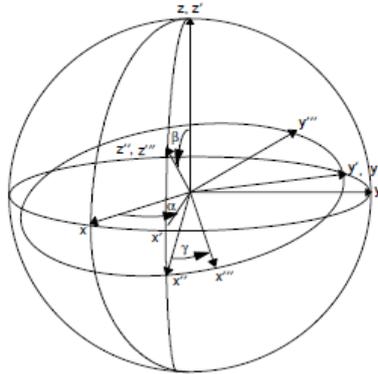


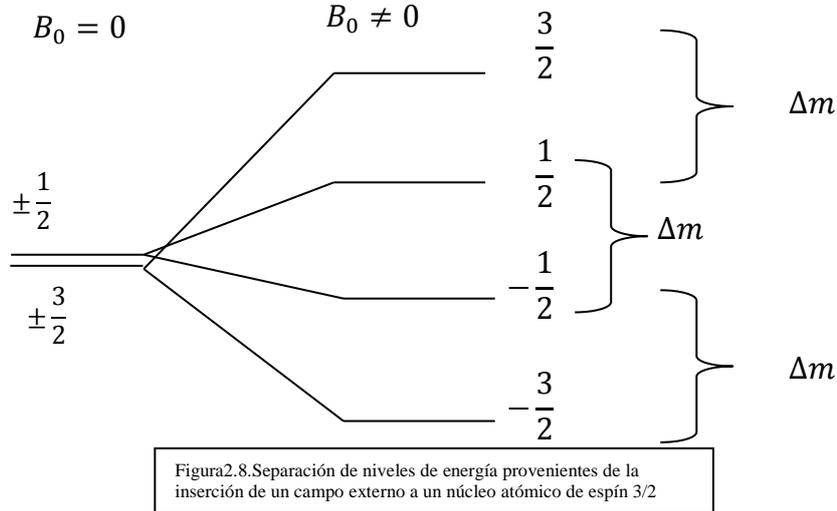
Figura2.7. Ángulos de Euler

A segundo orden ($q=-2\dots 2$) se suman todos los términos y por las propiedades de I_{\pm} , además de mucha algebra, se llega a la expresión:

$$H_Q^{(2)} = \frac{hv_Q^2}{9v_L} \left\{ 2I_z \left[2I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{4} \right] V_{-1}V_1 + I_z \left[I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \right] V_{-2}V_2 \right\} \quad (26)$$

Donde $v_Q = \frac{\omega_Q}{2\pi}$ como en el caso de la ecuación 7, y v_L es la frecuencia de Larmor.

Recordando que el núcleo está dentro de un campo magnético externo se van a producir $2I + 1$ proyecciones del espín sobre el eje z. En particular, cuando se tiene un núcleo con $I=3/2$ se obtiene la siguiente separación de niveles (figura 2.8):



Con la separación de niveles se determina que el valor de I_z pasa a ser un número, m . Sustituyendo $I_z = m$ en la ecuación 26 y además considerando que en cada una de esas proyecciones el hamiltoniano determina la energía se obtiene:

$$E_m = \frac{h\nu_Q^2 m}{18\nu_L} \{ [8m^2 - 4I(I + 1) + 1]V_{-1}V_1 + [2I_z^2 - 2I(I + 1) + 1]V_{-2}V_2 \} \quad (27)$$

Haciendo la simple observación de:

$$E = h\nu \quad \Rightarrow \quad \frac{E}{h} = \nu \quad (28)$$

Se obtiene la frecuencia del estado m como:

$$\nu_m = \frac{\nu_Q^2 m}{18\nu_L} \{ [8m^2 - 4I(I + 1) + 1]V_{-1}V_1 + [2I_z^2 - 2I(I + 1) + 1]V_{-2}V_2 \} \quad (29)$$

Como la condición para una transición es que $\Delta m = \pm 1$ se puede definir la frecuencia de resonancia entre dos niveles, por simplicidad se considera una transición simétrica que por notación se escribe $\nu_{m,-m}$.

$$v_{m,-m} = -\frac{mv_Q^2}{18v_L} \{[4I(I+1) - 8m^2 - 1]V_1V_{-1} + [2I(I+1) - 2m^2 - 1]V_2V_{-2}\} \quad (30)$$

La transición central es cuando ocurre la promoción de $m = \frac{1}{2}$ a $m = -\frac{1}{2}$, de manera que si se sustituye el valor de m y además se escriben los valores de $V_{\pm i}$ con respecto a los ángulos de Euler se puede llegar a la expresión:

$$v_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = -\frac{v_Q^2}{6v_L} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] (A \cos^4 \beta + B \cos^2 \beta + C) \quad (31)$$

Donde los coeficientes se definen como:

$$\begin{aligned} A &= -\frac{27}{8} - \frac{9}{4}\eta \cos 2\alpha - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2 2\alpha \\ B &= \frac{15}{4} - \frac{1}{2}\eta^2 + 2\eta \cos 2\alpha + \frac{3}{4}\eta^2 \cos^2 2\alpha \\ C &= -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 + \frac{1}{4}\eta \cos 2\alpha - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2 2\alpha \end{aligned} \quad (32)$$

Expandiendo y simplificando la ecuación 31 se llega a:

$$v_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = -\frac{v_Q^2}{30v_L} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (33)$$

Introduciendo el valor de v_Q en términos de los parámetros cuadripolares (ecuación 21), la frecuencia se describe como:

$$v_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = -\frac{3}{10v_L} \left[\frac{eqeQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left[\left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \right] \quad (34)$$

2.5 Resonancia magnética nuclear de xenón

La técnica de RMN de xenón es poco convencional, por lo tanto se describe a continuación, haciendo énfasis en su aplicación para el cálculo del GCE.

El xenón es un gas inerte, monoatómico, con un ambiente electrónico simétrico de forma casi esférica con radio atómico aproximado de 4 Å y con una alta polarizabilidad. Es decir que deforma su nube electrónica fácilmente cuando interacciona con otras especies químicas, pero sin llegar a reaccionar químicamente [25]. El interés en este caso se centra en dos isótopos del xenón, el ^{129}Xe y el ^{131}Xe , que son magnéticamente activos, lo cual da pie a que se aplique la técnica de RMN.

El desplazamiento químico del xenón observable en RMN, cuando se adsorbe en un medio poroso, puede expresarse, de manera general, como la suma de diferentes contribuciones [26, 27]:

$$\delta = \delta_{\text{ref}} + \delta_s + \delta_{\text{Xe-Xe}} \quad (35)$$

Siendo δ_{ref} = desplazamiento químico de referencia (xenón gas).

δ_s = contribución debida a choques de xenón con la pared del poro

$\delta_{\text{Xe-Xe}}$ = contribución debida a choques entre átomos de xenón

El isótopo ^{131}Xe , adsorbido en un medio poroso, presenta las mismas interacciones que el ^{129}Xe , pero presenta una interacción significativa adicional debido a que su espín nuclear es 3/2 (tabla 2.2). Esto se traduce en una interacción cuadrupolar, que se mencionó en la sección 2.4.2.

	^{129}Xe	^{131}Xe
Reactividad	Inerte	Inerte
Abundancia natural	26.4%	21.2%
Espín nuclear	1/2	3/2
Quadrupolo	0	-0.12×10^{28} m^2
ν a 11.74 T	139.01 MHz	41.21 MHz
Sensibilidad $^n\text{Xe}/^{13}\text{C}$	32/1	0.7/1

Tabla 2.2. Comparación de algunos parámetros de los isótopos 129 y 131 del xenón

De manera que el desplazamiento químico (δ) del isótopo ^{131}Xe se puede presentar en términos del isótopo ^{129}Xe de la siguiente forma:

$$\delta_{^{131}\text{Xe}} = \delta_{^{129}\text{Xe}} + \delta_{\text{SOQS}} \quad (36)$$

Donde δ_{SOQS} es la contribución al desplazamiento químico por la interacción cuadrupolar del núcleo y se conoce como desplazamiento cuadrupolar de orden superior.

Haciendo una simple operación aritmética se puede expresar la parte cuadrupolar como:

$$\delta_{^{131}\text{Xe}} - \delta_{^{129}\text{Xe}} = \delta_{\text{SOQS}} \quad (37)$$

Para obtener el desplazamiento químico a partir de la frecuencia se divide $\frac{\nu}{\nu_L}$, obteniéndose:

$$\delta_{\text{SOQS}} = \frac{\nu - \frac{1}{2} \frac{1}{2}}{\nu_L} \quad (38)$$

Haciendo uso de la expresión 26, δ_{SOQS} se puede reescribir como:

$$\delta_{\text{SOQS}} = -\frac{3}{10\nu_L^2} \left[\frac{eqeQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right] \quad (39)$$

El valor de δ_{SOQS} se puede conocer experimentalmente de la diferencia de los desplazamientos químicos observados de los isótopos 129 y 131 del xenón. A una muestra de interés se le puede medir el GCE adsorbiéndole xenón en abundancia isotópica natural (tabla 2.2). Los dos isótopos (129 y 131 de xenón) se depositarán simultáneamente sobre la superficie de la muestra y el ambiente electrónico del lugar donde se depositan determinará los respectivos desplazamientos químicos observados en RMN. Entonces, las ecuaciones 37 y 39 se pueden aplicar para evaluar el GCE del sitio donde se hospeda el xenón.

3. Metodología

3.1 Materiales

En la presente tesis se utilizaron 4 variantes de la zeolita Y. Se varió la composición de ellas, incorporando diferentes cationes de compensación pero tratando de mantener la relación Si/Al. A continuación se describe el procedimiento por el cual se obtuvieron.

3.1.1 Zeolita Y

La zeolita Y fue adquirida de Union Carbide con la relación Si/Al= 2.5. La zeolita contenía NH_4^+ como cationes de compensación.

3.1.2 Zeolitas MY

A partir de la zeolita Y se prepararon 3 zeolitas MY donde M es un catión metálico de compensación. En este caso las zeolitas preparadas fueron Ba-Y, Cu-Y, Ag-Y. El estado de oxidación en Cu-Y fue Cu^{2+} . Además se preparó la zeolita protonada, H-Y.

Las tres primeras muestras se generaron por medio de intercambio iónico: Se prepararon soluciones 0.1 N con las sales precursoras de las fases metálicas: nitrato de cobre $[Cu(NO_3)_2]$, nitrato de plata $[Ag(NO_3)]$ y cloruro de bario $[BaCl_2]$.

Se suspendieron 5 g de zeolita en 100 ml de solución, a temperatura ambiente, se agitó magnéticamente por 24 h. Posteriormente se separaron los sólidos del líquido por centrifugación. Los sólidos se lavaron tres veces con agua destilada. El sólido obtenido se secó a 80 °C por 12 h y finalmente se calcinó a 550 °C en flujo de aire por 4 h.

La muestra H-Y se obtuvo de la calcinación de NH_4Y a 550 °C.

3.2 Caracterización estructural y textural

3.2.1 Difracción de rayos X

Se obtuvieron los patrones de difracción de la zeolita en un intervalo de 5° a 80°. Se utilizó un difractómetro Bruker-AXS D8 Advance acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre y contador por centelleo. La radiación K_α se seleccionó por medio de un filtro de níquel. El fabricante reporta incertidumbre dentro del 5%. La

identificación de los compuestos se hizo por comparación con las tarjetas JCPDS (por sus siglas en inglés de Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.2.2 Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si

Los espectros de RMN del ^{27}Al y del ^{29}Si se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Avance-300 operando a una frecuencia de resonancia de 78.21 y 59.63 MHz respectivamente, las muestras de ^{27}Al se colocaron en rotores de ZrO_2 de 4mm de diámetro externo, se usó un solo pulso de $\frac{\pi}{12}$, en intervalos de 0.5 s, los rotores se giraron a 10 kHz y los desplazamientos químicos se refirieron a una solución 0.1 N de cloruro de aluminio (AlCl_3).

Los espectros de ^{29}Si se adquirieron con un pulso de $3\mu\text{s}$ y un tiempo entre pulsos de 8s. Los rotores se giraron a 5 kHz y el desplazamiento químico se referenció a tetra metil silano [$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$]. La incertidumbre del equipo esta reportada como variable dependiendo de las condiciones del laboratorio, pero habitualmente no es mayor al 5%.

3.2.3 Espectroscopia infrarroja

Las muestras se analizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de fourier en la ventana de 4000 a 400 cm^{-1} , en su modalidad de reflectancia atenuada, en donde no fue necesario diluir las muestras. Se utilizó un equipo Nicolet 6700 de Thermo Electro corporation, con una resolución de 2 cm^{-1} .

3.2.4 Adsorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 fueron medidas a 77 K en un aparato volumétrico de adsorción, Mini Sorp II de BEL Japan. Previo a las adsorciones las muestras se activaron a 400°C durante 12h. El equipo opera en un intervalo de presiones entre los $0\sim 123\text{ KPa}$ y una incertidumbre de $\pm 1\text{ Pa}$.

3.3 RMN de xenón

3.3.1 Construcción de una línea de vacío

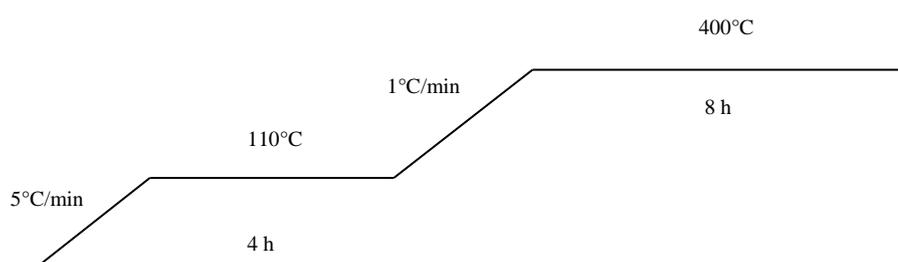
Se acondicionó una línea de vacío ya existente corrigiendo los problemas de fugas y montando un sistema que incluye un medidor de presión y un tanque de Xe, se acondicionaron dos puertos donde se podrían conectar fácilmente las muestras.



Imagen 4.1 Línea de vacío acondicionada

3.3.2 Desgasificación de las zeolitas

Las muestras fueron calcinadas, para eliminar el agua contenida, con la siguiente rampa de calentamiento.



Se desgasaron entonces las 3 zeolitas M-Y dentro de tubos de RMN de diámetro de 10 mm, equipados con válvulas para ultra alto vacío del tipo J. Young. Este proceso duró alrededor de una semana. Además las muestras fueron calentadas a aproximadamente 60°C, por intervalos regulares de 10 min, para desorber los gases que pudieran haberse mantenido en equilibrio entre los espacios de las partículas. La zeolita H-Y se desgasó en un tubo de 5 mm.



Imagen 4.2 Tubos, donde se desgasaron las muestras, conectados a la rampa de vacío.

3.3.3 La referencia para resonancia magnética nuclear de xenón

Se construyeron varias ampollas de xenón que servirían como referencia de los desplazamientos químicos en los espectros de xenón RMN. Se usaron tubos de vidrio de 3 mm de diámetro externo, en donde se condensó, con ayuda de nitrógeno líquido, mezclas de aire y xenón (tabla 3.1). Posteriormente los tubos fueron sellados y las cápsulas introducidas en un tubo de RMN de 5 mm que contenía agua deuterada.

Cápsula	Relación Aire/Xe	Presión
1	5/100	50 Torr
2	5/100	50 Torr
3	10/90	70 Torr
4	5/90	60 Torr

Tabla 3.1. Composición de las cápsulas para referencia de RMN de xenón.



Imagen 4.3 Muestra de la forma en se sellaron las cápsulas de xenón

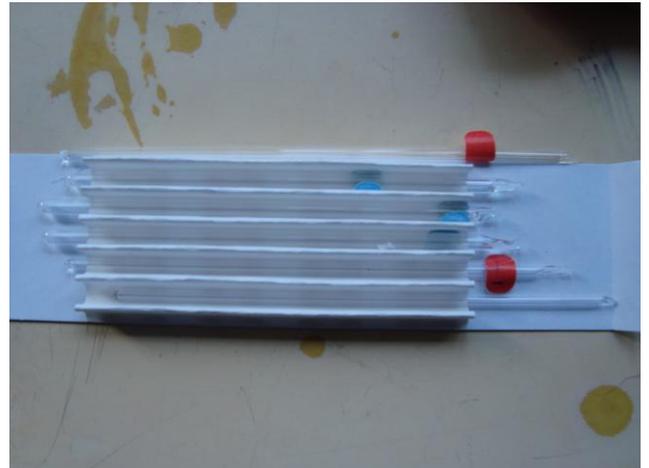


Imagen 4.4 Cápsulas construidas que contenían xenón.

3.3.4 Adsorción de xenón y espectroscopia RMN de ^{129}Xe y ^{131}Xe .

Las muestras desgasadas se pusieron en contacto con una presión de alrededor de 400 Torr \pm 10 Torr de xenón y se esperó a que se alcanzara el equilibrio. La cantidad de xenón se cuantificó por volumetría, las muestras fueron aisladas del medio ambiente.



Imagen 4.5 Tanque que contenía el xenón.



Imagen 4.6 Muestras adsorbiendo xenón

Los espectros de ^{129}Xe se adquirieron en un espectrofotómetro Bruker, Avance III, con un campo magnético de 11.74 Teslas. Para la adquisición se usaron los siguientes parámetros: frecuencia de Larmor de 139 MHz, pulsos de excitación de 8 microsegundos, tiempo entre pulsos de 0.5 segundos. En el caso de la espectroscopia ^{131}Xe se presenta un problema técnico: la frecuencia de resonancia es muy baja (41.2 MHz en un campo de 11.74 Teslas) y debido a esto la línea de base del espectro se deforma significativamente (efecto “ringing”). Así, fue necesario implementar una secuencia de pulsos que disminuya este efecto. La secuencia se incluye en el apéndice A [28].

Los parámetros de adquisición de los espectros de ^{131}Xe fueron: Pulso de 12 μs , intervalo entre pulsos de 20 μs , número de acumulación de al menos 4000. Los espectros se presentan más adelante.

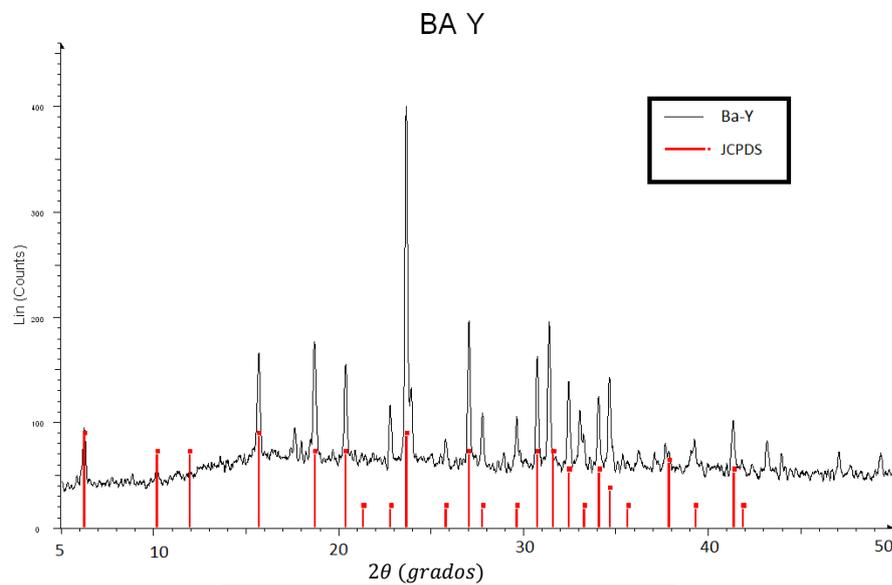
4. Resultados y discusión

4.1 Difracción de rayos X.

4.1.1 Fases cristalinas

- Ba-Y

En la figura 4.1 se muestra el difractograma para la muestra Ba-Y. El patrón se indexa perfectamente a la tarjeta JCPDS de la zeolita Y (11-0672), no se observan picos adicionales ni tampoco un levantamiento considerable de la línea de base, por lo que debe concluirse que la zeolita no se desaluminó y no se formaron ni óxidos de aluminio ni de bario.



- Ag-Y

En la figura 4.2 se muestra el patrón de difracción de Ag-Y. El patrón corresponde a una zeolita Y. La posición de los picos en esta muestra no corresponde exactamente con la obtenida para Ba-Y. Es decir que ocurre un ensanchamiento o compactación de los planos debido a la presencia de iones dentro de los poros, lo cual se confirmó más adelante con la medición del parámetro de red de las muestras. No se detectaron picos de otros compuestos que se hayan formado por la inclusión de la plata.

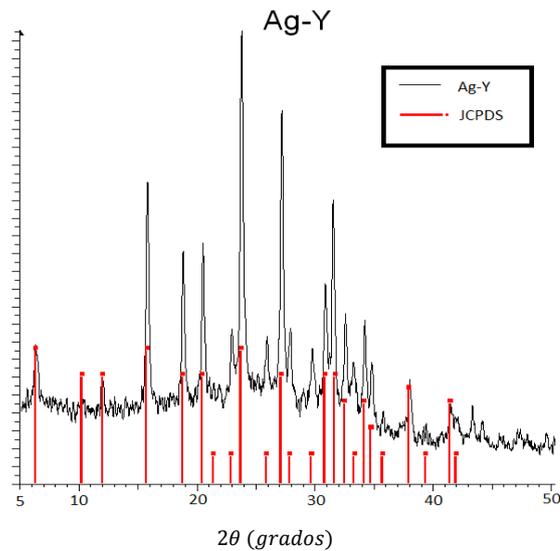


Figura 4.2. Difractograma-RX de zeolita Ag-Y

- Cu-Y

Esta muestra también presenta un difractograma (figura 4.3) que corresponde a la ficha de una zeolita Y. Se observa un ligero corrimiento de algunos picos, que se explica por la presencia de los iones de cobre dentro de los poros. No fueron halladas otras fases cristalinas provenientes de la deposición del cobre.

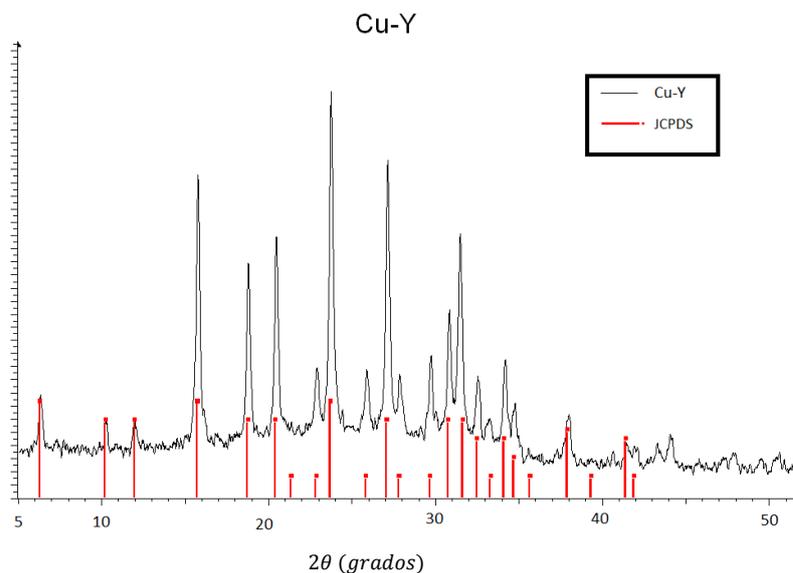


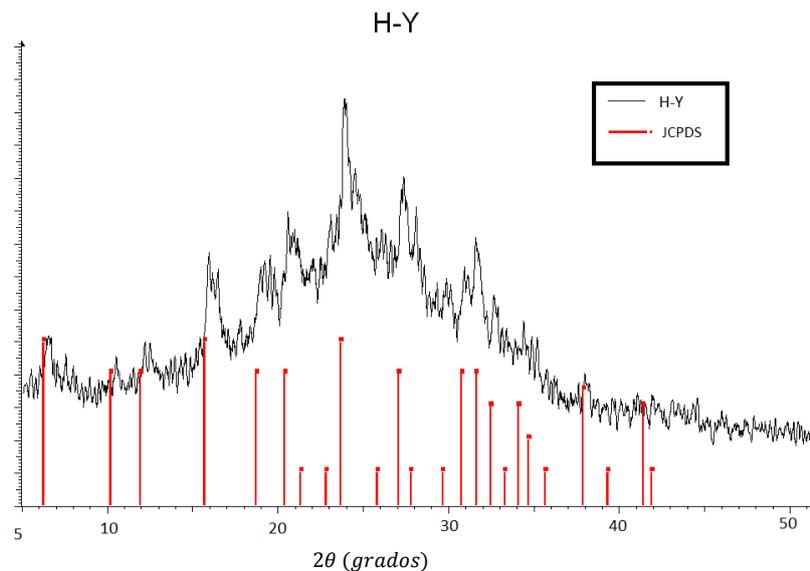
Figura 4.3. Difractograma-RX de zeolita Cu-Y

Cabe mencionar que la línea de base de los difractogramas para esta serie MY, no es del todo horizontal, esto se puede deber a que las muestras se prepararon sobre un vidrio esmerilado o que no son 100 % cristalinas. No obstante, ellas son comparables

entre sí y no hay una que sea mucho menos cristalina que la otra. Ahora, el corrimiento mencionado de algunos picos está referenciado a la posición del pico reportado en la tarjeta 11-0672, que corresponde a una zeolita NaY que se muestra en los difractogramas.

- H-Y

Esta muestra, como se mencionó, se obtuvo a partir de la calcinación de NH_4Y . Del difractograma de rayos X se concluye que la muestra HY presenta una parte importante de material amorfo por un levantamiento abrupto de la línea base y la reducción de definición en sus picos, es decir que la zeolita se desaluminó debido al tratamiento térmico. La relación Si/Al sigue siendo 2.5 para el material pero no en los restos de la zeolita, en donde disminuyó seguramente. La relación Si/Al se evaluó por espectroscopia FTIR y los resultados se presentarán más adelante.



4.1.2 Parámetros de red.

El desplazamiento de algunos picos de difracción en la serie de zeolitas, sugiere que el parámetro de red cambió. La posición de los picos entre 26 y 27 grados (plano 642) en las muestras se midió con mayor precisión, utilizando como estándar externo el plano (002) del grafito.

Los parámetros de red se calcularon usando el siguiente método.

La ley de Bragg es la forma en la cual se puede medir por medio de los rayos X, la ley dice:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Donde θ es el ángulo de incidencia con respecto a la horizontal, d_{hkl} es la distancia entre planos con índices de Miller h,k,l, n es un numero entero y λ es la longitud de onda de los rayos X. En la figura 4.4 se muestra un esquema del ángulo y la distancia.

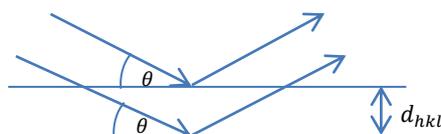


Figura4.5 Diagrama que ilustra algunas variables de la ley de bragg

La estructura de la zeolita Y es cubica, y posee un solo parámetro de red, que se relaciona con la distancia interplanar de la siguiente manera:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Así, para cada muestra se obtenía el ángulo y se calculaba la distancia interplanar. Los índices de Miller del plano son conocidos y entonces se calculó, para cada muestra, el parámetro de red como se refirió antes.

La variación en la posición del pico se confirma con la figura 4.6. Así los parámetros de red son:

- 24.49 Å para H-Y
- 24.71 Å para Ba-Y
- 24.64 Å para Cu-Y
- 24.66 Å para Ag-Y

Los parámetros de red medidos sugieren que para las zeolitas en las cuales se incorporó metal (Ba^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+), los iones se colocaron en posiciones de

intercambio, expandiendo la red cristalina. Como era de esperarse la muestra a la que se añadió Ba presenta el más grande parámetro de red, lo cual está de acuerdo con el tamaño del ion y la teoría de que se encuentra dentro de la red de la zeolita. La muestra de H-Y tiene el parámetro más pequeño, de lo cual se infiere que los compuestos probables que emergen de la desaluminización se encuentran, tal vez, fuera de las cavidades.

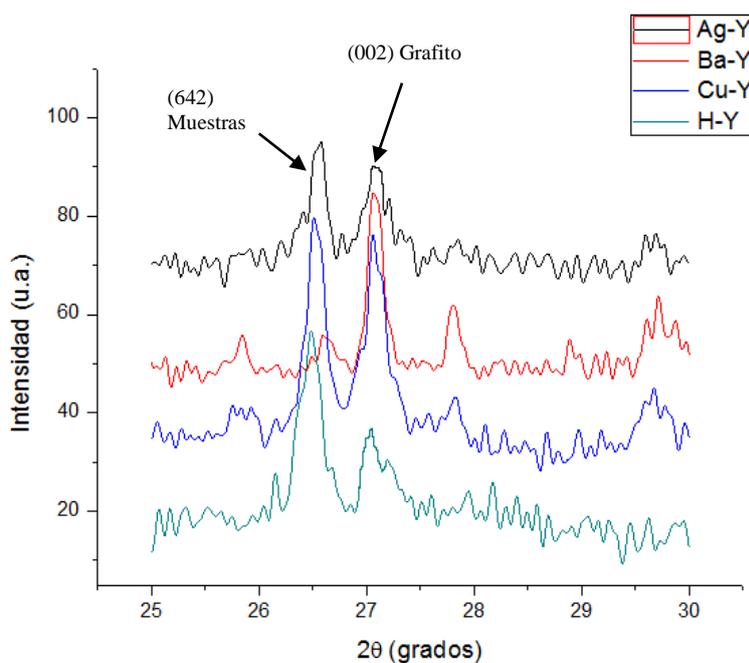


Figura 4.6 Pico de difracción RX del plano (642) en las muestras MY y plano (002) de grafito

4.2 Espectroscopia infraroja

Para todas las muestras, los espectros (figura 4.7) presentan las bandas de absorción características de una zeolita Y [29]:

- 1) La banda ($\approx 3500 - 2900 \text{ cm}^{-1}$) debida a las elongaciones de los enlaces O-H
- 2) la banda debida a la deformación en el plano de H_2O ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$)
- 3) la banda alrededor de 600 cm^{-1} proviene de vibraciones de los dobles anillos.
- 4 y 5) las banda entre $790 - 650 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a elongaciones asimétricas y simétricas T-O en el tetraedro respectivamente.
- 6) La banda correspondiente a los grupos T-O-T ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) que proviene de las cadenas de Si-O-Al.

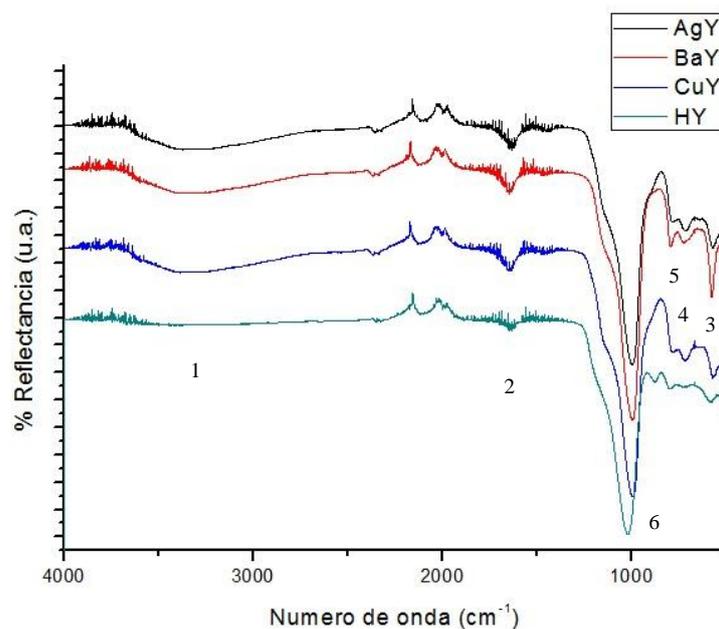


Figura 4.7. Espectro infrarrojo de las muestras

Se observan además dos bandas que no pertenecen a la zeolita. La primera, alrededor de 2200 cm^{-1} , se debe al CO_2 del aire y la segunda, alrededor de 2000 cm^{-1} , se debe a una contaminación del portamuestra usado.

Mientras que las bandas 1 a 5 son muy similares para las 4 muestras, ya que corresponden a estructuras primarias de la zeolita. Hay una diferencia con respecto a las bandas 1 y 2 en la muestra Ag-Y, esto se debe a que la muestra probablemente estaba más hidratada que las demás. La banda debida a T-O-T se encuentra al mismo número de onda para las muestras con metal (993 cm^{-1}) y a un número de onda mayor para la zeolita HY (1018 cm^{-1}) [29]. Así, según Flanigen [30], estos números de onda corresponden para una relación Si/Al de 2.5 y 3.3 para las zeolitas con metal y HY, respectivamente, lo cual confirma la teoría de que la muestra H-Y se desaluminó en el proceso de preparación.

4.3 Adsorción de nitrógeno

Las figuras 4.8-4.10 muestran las isotermas de adsorción y desorción de N_2 para las zeolitas con Cu^{2+} , Ag^+ y Ba^{2+} , como cationes de compensación, respectivamente. La mayor parte del nitrógeno se adsorbe en el intervalo de bajas presiones relativas (antes de 0.2) además se observa una meseta casi horizontal en el intervalo de 0.2 a 0.9, en la

escala de presiones relativas. Estas isotermas se clasifican según la IUPAC como de tipo I y son características de materiales microporosos [31]. Las curvas de desorción se superponen en todo el intervalo de presiones a las de adsorción de donde se concluye que no hay mesoporos presentes.

En la figura 4.11 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N₂ para la muestra H-Y. Se observa un comportamiento diferente a las otras muestras, en ésta no se encuentra presente una meseta en cambio se presenta un aumento lineal más notorio de la adsorción, no obstante el material sigue alcanzando una saturación en la región de bajas presiones relativas lo cual sigue caracterizándolo como poseedor de microporos. Otra de las diferencias respecto a las muestras M-Y es que se presenta una histéresis. Este comportamiento es típico de una isoterma tipo IV según la IUPAC. La adsorción a altas presiones y la histéresis observada sugiere que la muestra contiene mesoporos.

A partir de los datos de adsorción de N₂ y por medio de la ecuación BET [32] (Apéndice B) y el método MP [33] se midieron las áreas superficiales de las muestras y los diámetros de poro, respectivamente. En la siguiente tabla (4.1) se condensa la información obtenida:

Muestra	Área superficial	Diámetro de poro promedio (peak)
Cu-Y	510.71 m ² /g	0.6 nm
Ag-Y	472.7 m ² /g	0.6 nm
Ba-Y	684.88 m ² /g	0.6 nm
H-Y	112.1 m ² /g	0.6 nm

Tabla 4.1 Área superficial y diámetro de poro de las zeolitas

La información de la tabla concuerda con los resultados de DRX ya que la muestra que contiene Ba presenta la mayor área superficial lo cual indica que los iones, efectivamente, se encuentran dentro de la red, expandiéndola, como se mostró con la evaluación de los parámetros de red.

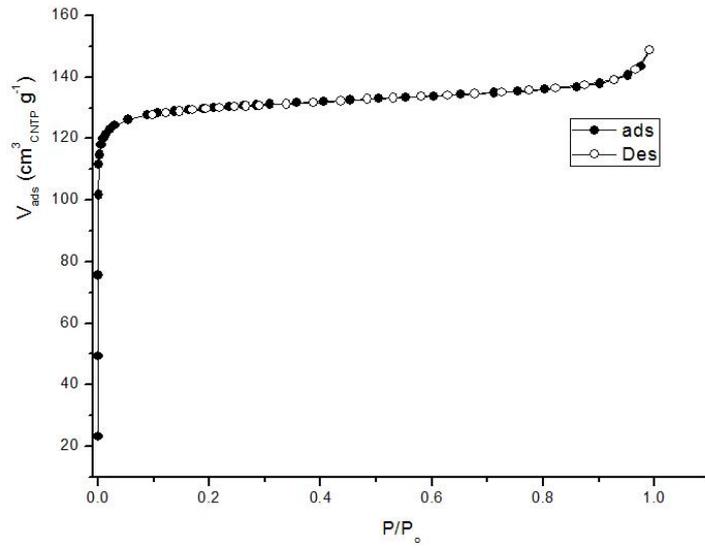


Figura 4.8. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ en Cu-Y

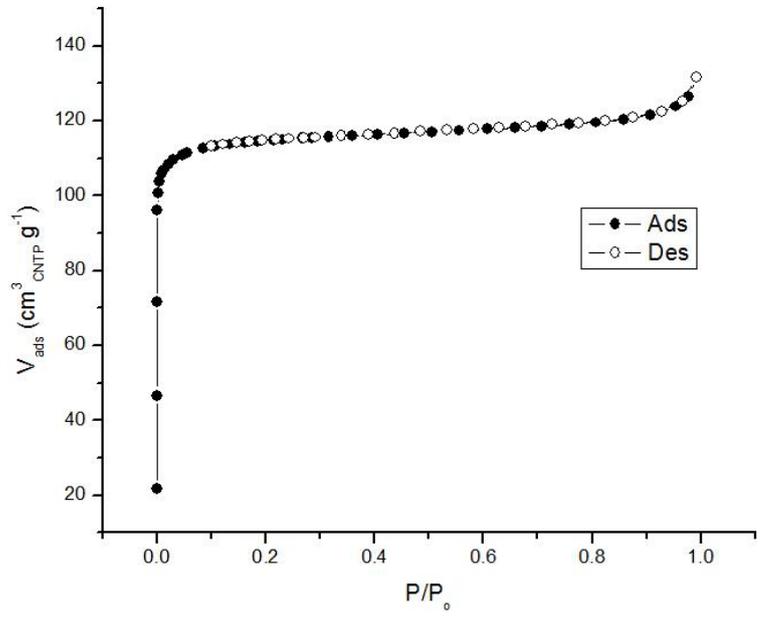


Figura 4.9. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ en Ag-Y

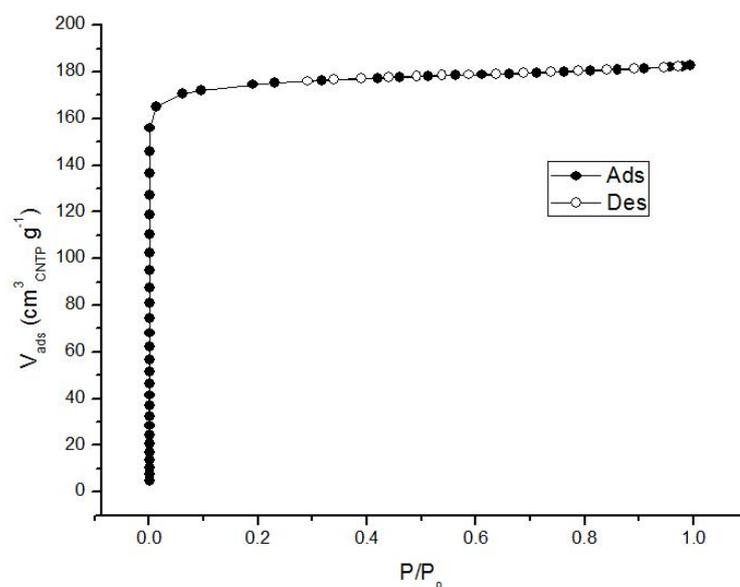


Figura 4.10. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ en Ba-Y

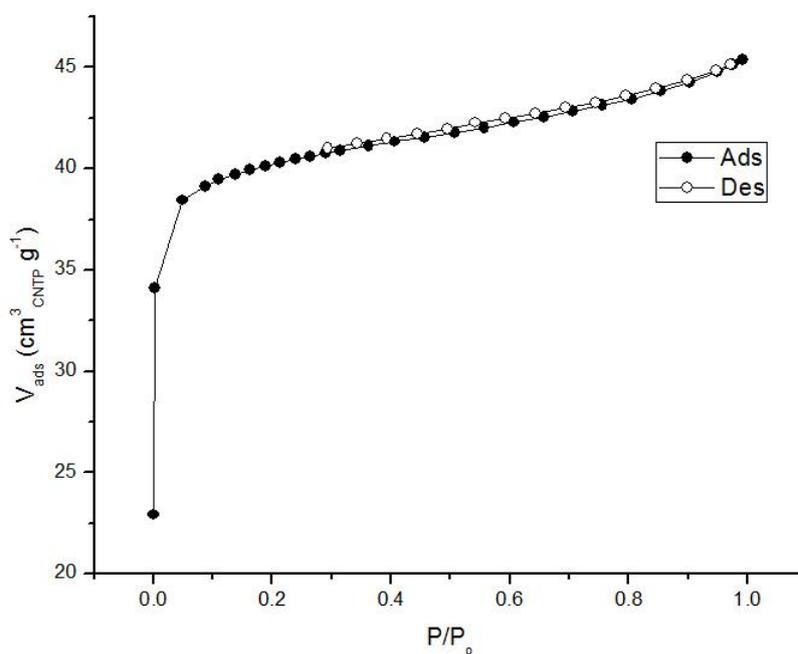


Figura 4.11. Curvas de adsorción y desorción de N₂ en H-Y

A continuación se presentan las distribuciones de tamaños de poro para las 4 muestras estudiadas.

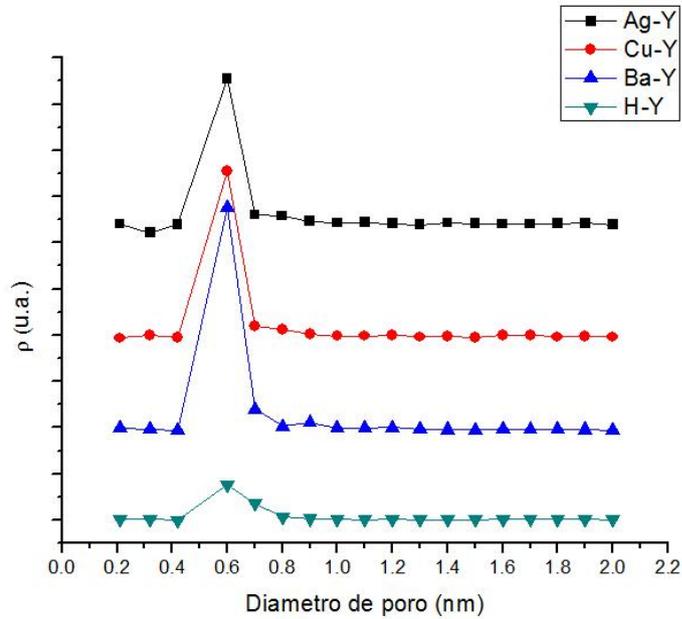


Figura 4.12 Distribución de diámetros de poros en las muestras

La figura 4.12 muestra que la muestra H-Y tiene un diámetro de poro similar a aquel en las muestras con iones metálicos. Este resultado muestra que la desaluminización sólo provoca que algunas partículas de alúmina bloqueen los poros, inhibiendo entonces la accesibilidad del nitrógeno y reduciendo el área superficial microporosa. Para las muestras M-Y se tiene una distribución de poro más regular, todas al parecer con un mismo diámetro aunque en las poblaciones se puede observar que la muestra Ba-Y presenta una mayor densidad con lo que se entiende que esta muestra presente una mayor área superficial. En esta misma línea de ideas se puede apreciar que la muestra Cu-Y tiene una mayor densidad que Ag-Y.

4.4 Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si

La figura 4.13 compara los espectros de ^{27}Al RMN MAS de las zeolitas.

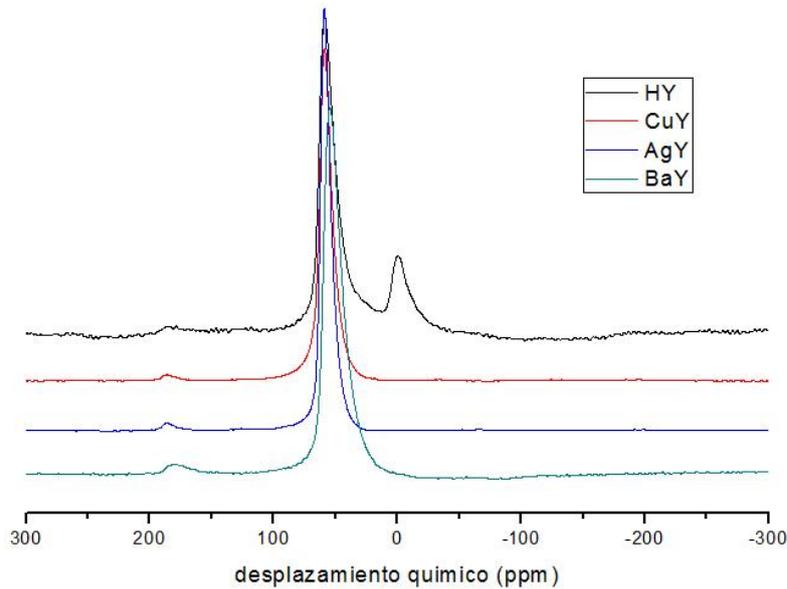


Figura 4.13 Espectro RMN MAS de ^{27}Al

Todos los espectros tienen un pico alrededor de 59 ppm, relacionado con aluminios coordinados con 4 oxígenos [34], es decir, la unidad básica en la zeolita. Pequeñas diferencias se pueden apreciar en la muestra Ba-Y donde el pico es más ancho, esto se debe a una posible interacción cuadrupolar por parte del ion. Esta diferencia en la anchura de los picos de resonancia de las especies tetraédricas es el primer indicio de que la interacción cuadrupolar puede cambiar por el solo hecho de cambiar el catión de compensación.

La muestra H-Y presenta una diferencia significativa: la aparición de una señal a 0 ppm, esta está relacionada con una coordinación octaédrica del aluminio, lo cual complementa el resultado de DRX de que al desaluminizarse la muestra se formó material amorfo, muy posiblemente Al_2O_3 .

En la figura 4.14 se presentan los espectros de ^{29}Si RMN MAS. Las señales para las zeolitas con metal se encuentran entre -90 y -112 ppm.

En este intervalo, una separación regular (5 ppm) se relaciona con el número de aluminios vecinos rodeando a un tetraedro de silicio [35]. Los picos a -93, -98, -103.5 y en -109 ppm se asignan a unidades Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) y Si(0Al), respectivamente. En las tres zeolitas MY éstas son las únicas señales y están bien definidas. Sin embargo, en la zeolita HY los picos no se definen precisamente y además la señal comprende hasta aproximadamente -85 ppm, lo que sugiere que en esta zeolita también están presentes tetraedros de Si rodeados por 4 Al, Si(4Al). Este resultado confirma que la estructura de H-Y es mucho más heterogénea que aquella de M-Y. El enriquecimiento de algunas zonas de zeolita en Al pudiera provocar un cambio significativo en la distribución de carga.

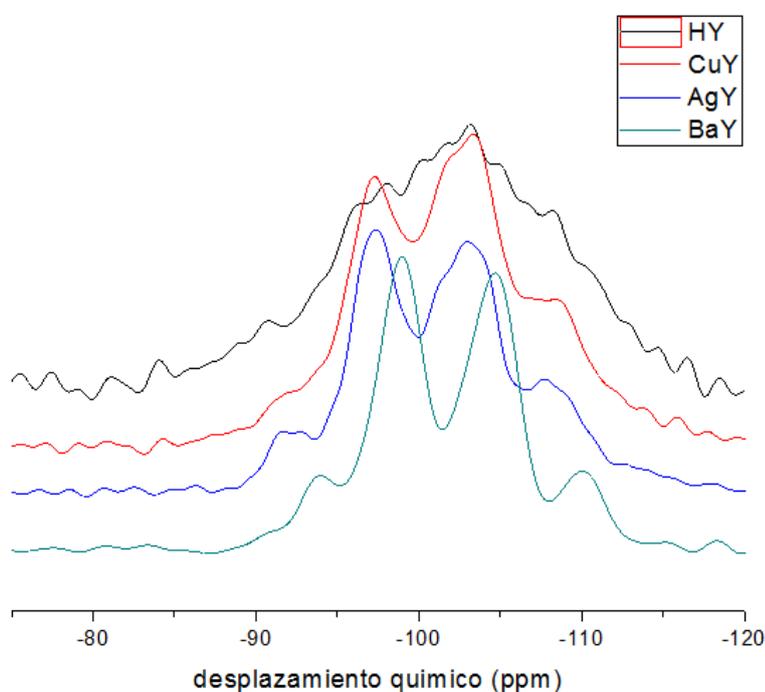


Figura4.14 Espectro RMN MAS de ²⁹Si.

4.5 Resonancia magnética nuclear de xenón.

4.5.1 Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{129}Xe .

Las cápsulas que se construyeron se utilizaron como referencia para el desplazamiento químico del xenón. En la figura 4.15 se pueden ver los espectros de las diferentes cápsulas. El espectro de la cápsula con 10/90 relación aire/xenón se tomó como referencia. El desplazamiento químico del xenón depende de la composición en las cápsulas.

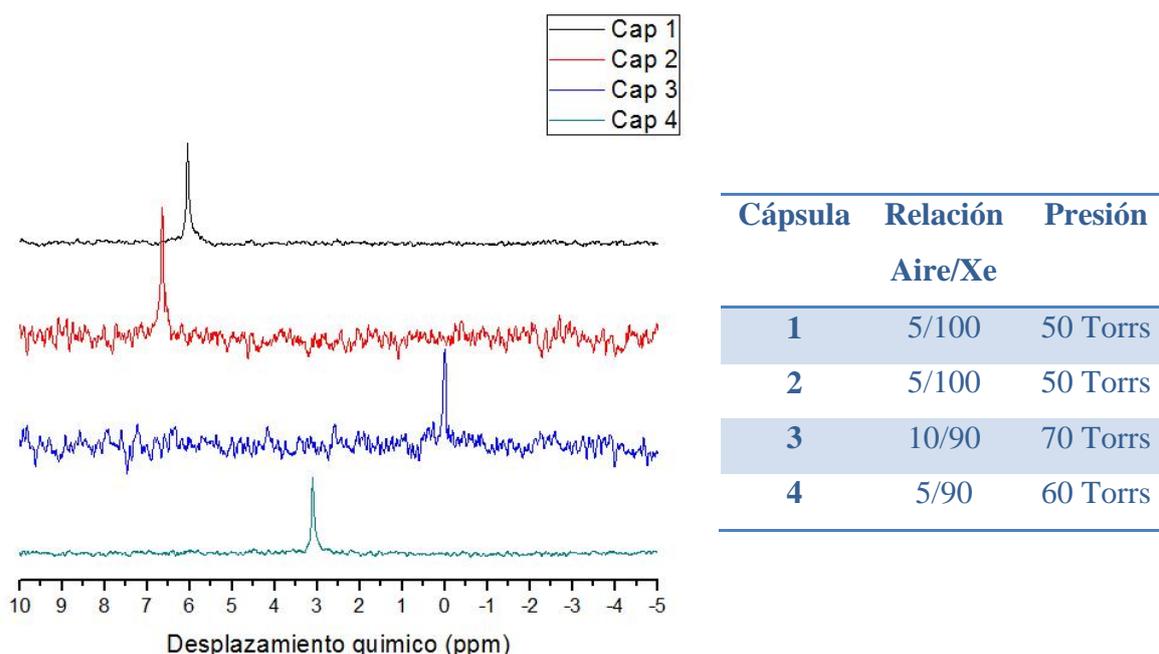


Figura 4.15 Espectro RMN de ^{129}Xe de mezclas gaseosas xenón/aire

Las cápsulas 1 y 2 presentan un diferente desplazamiento químico esto se debe al error experimental a la hora de crear las cápsulas y las relaciones Aire/Xe.

En la figura 4.16 se muestran los espectros de ^{129}Xe . En todos los espectros para MY, se observa un solo pico, consistente con el sistema estudiado. Esta señal se debe al xenón adsorbido en la gran cavidad de la zeolita. Por su tamaño, el xenón no puede acceder a las cavidades sodalita (diámetro de ventana de 2.2 Å).

El espectro para la muestra H-Y (figura 4.16) presenta un solo pico, muy estrecho y cercano a 0 ppm. Este pico debe asignarse a xenón gas que no está adsorbido en las grandes cavidades α , sino que se mueve libremente entre las partículas de zeolita.

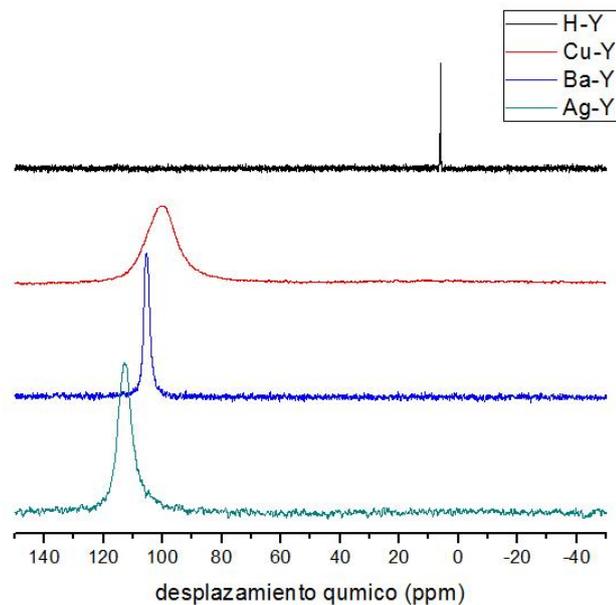


Figura4.16 Espectro RMN de ¹²⁹Xe adsorbido en las muestras

La inaccesibilidad del xenón a los poros se debe, como ya se había propuesto, a un posible bloqueo por partículas de alúmina y dada la baja presión de xenón que se tuvo no fue posible hacer entrar a las partículas en la mayoría de los poros. Por esta razón la muestra H-Y no sera considerada desde aquí en adelante para el espectro de RMN de ¹³¹Xe y tampoco para obtener conclusiones de la misma.

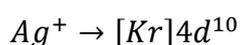
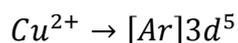
Volviendo a los espectros de las muestras MY, donde el xenón sí se adsorbió en los poros intracristalinos, se observan diferencias en cuanto a posición y anchura del pico.

La posición de los picos de cada muestra se debe principalmente a dos factores:

1) La cantidad de xenón que fue adsorbida en las muestras. A cantidades mayores de xenón adsorbido se espera que las colisiones Xe-Xe sean más numerosas y que en consecuencia el desplazamiento químico sea mayor, como lo sugiere la ecuación 36. No obstante, la muestra con mayor área superficial no es la que presenta el mayor desplazamiento. Esto se puede deber a que la presión de Xe usada en la preparación de las muestras (alrededor de 400 Torr \pm 10 Torr) fue insuficiente para llenar los poros y así no hubo una contribución determinante de este efecto.

2) La presencia de sitios de adsorción fuertes. Pueden existir sitios de adsorción donde haya un gran déficit de carga, con lo cual el Xe estaría más tiempo en

ese lugar, esto cambiaría la nube electrónica del mismo haciendo que el desplazamiento químico aumente. En la serie MY parece que el catión determina el δ . Comparando los espectros para Cu-Y y Ag-Y, Cu-Y presenta el pico más ancho y el menor desplazamiento químico, es decir que su frecuencia de resonancia se presenta a campos más altos. Esto se puede explicar tomando en cuenta la configuración electrónica de los iones de compensación [25]:



Tanto Cu^{2+} como Ag^+ tiene electrones en orbitales d que en principio provocarían un desplazamiento a δ mayores (comparado con un metal que no tiene electrones d). No obstante, el Cu^{2+} tiene electrones desapareados, provocando el desplazamiento de la señal RMN a campos mayores. En cambio, la configuración electrónica de Ba^{2+} es la de un gas noble (Xe), su peso atómico es muy grande (56 u.m.a.) y, no se espera que sea muy móvil. Así la señal más fina en el espectro ^{129}Xe es la correspondiente a Ba-Y.

Cabe mencionar que la anchura del pico de RMN puede deberse a diferencias electrónicas del metal de compensación. Estas diferencias electrónicas inducen cambios en el GCE dentro de la gran cavidad.

De estos resultados se obtiene la siguiente tabla sobre el ancho de los picos, ésta se midió a media altura, la muestra H-Y no se consideró por no tener señal debida a xenón adsorbido. La tabla se presenta en Hz ya que permite una mayor resolución numérica.

Muestra	Anchura de Pico [Hz]
Ba-Y	307
Ag-Y	714
Cu-Y	1355

Tabla 4.2 Anchura de pico en RMN ^{129}Xe

4.5.2 Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{131}Xe

En la figura 4.17 se presentan los espectros RMN de ^{131}Xe de las muestras M-Y. Sólo se observa una señal siendo consistente con el sistema de xenón adsorbido en la superficie. No obstante, se encuentran diferencias significativas tanto en la posición como en el ancho de los picos. Lo cual era de esperarse debido a los ambientes químicos diferentes que sondea el xenón. Si se comparan estos espectros con aquellos del ^{129}Xe las diferencias son significativas. Como se esperaba, hay un desplazamiento de la señal a deltas mayores debido a la contribución de δ_{SOQS} . En la anchura del pico, sin embargo, la diferencia entre los espectros de los dos isótopos llega a ser dramática. Por ejemplo, para la muestra BaY, la anchura del pico es más de 10 veces mayor en el espectro ^{131}Xe que en el espectro ^{129}Xe . En efecto, como se esperaba, hay un acoplamiento cuadrupolar entre el cuadrupolo del núcleo ^{131}Xe y el GCE de la gran cavidad. El xenón es capaz de sondear los diferentes GCE pero como consecuencia el pico se ensancha demasiado.

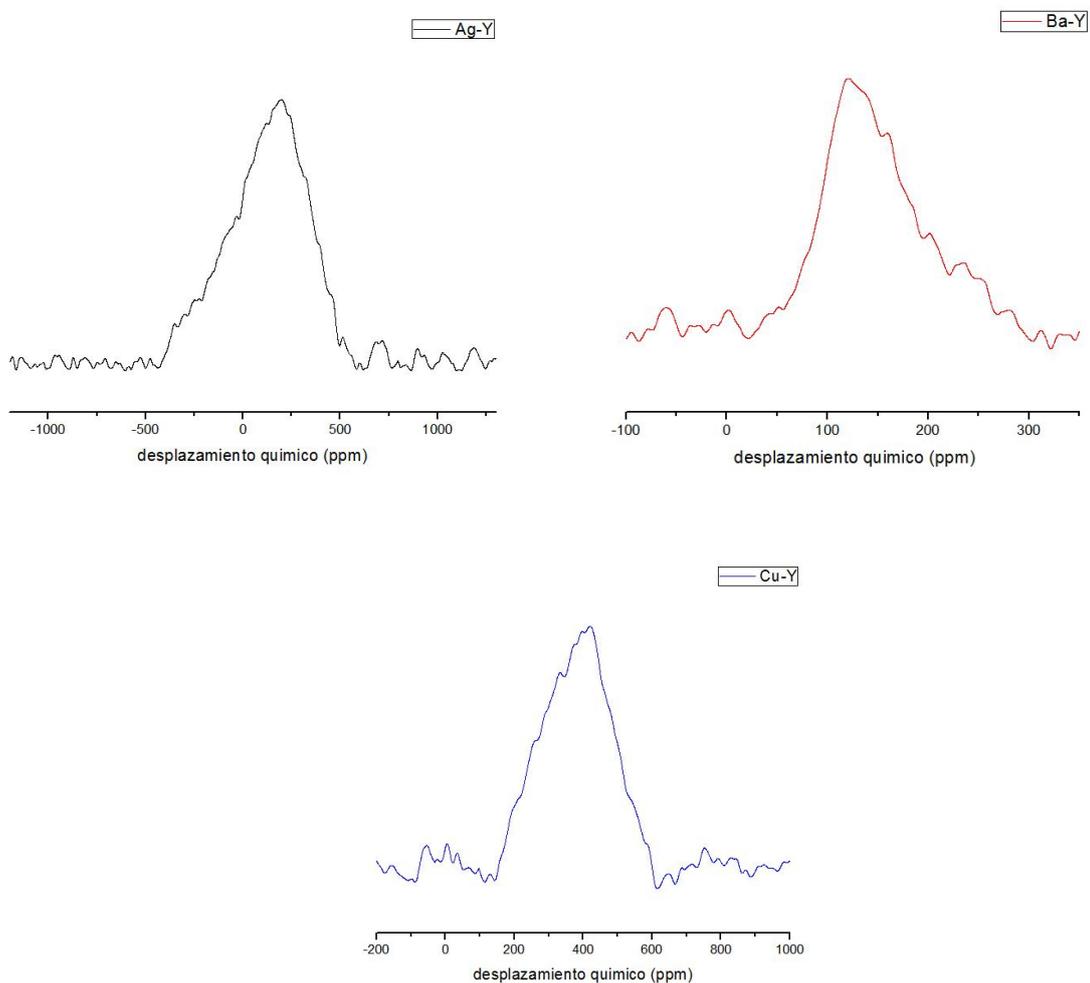


Figura 4.17 Espectro RMN de ^{131}Xe adsorbido en las muestras MY

En esta interacción también se pueden apreciar las diferencias provenientes del GCE, ya que debido al cambio de ion de compensación se tiene un diferente espectro. Resultando que el Ba^{2+} nuevamente es el que genera la señal más fina debido a su configuración, además como se mencionó en la sección 3.3.4 los espectros fueron difíciles de adquirir dada la baja frecuencia de resonancia, esto deriva en parte la poca definición de los picos.

Se presenta a continuación la información respectiva a los anchos de los picos:

Muestra	Anchura de Pico [Hz]
Ba-Y	3540
Cu-Y	4552
Ag-Y	5975

Tabla 4.2 Anchura de pico en RMN ^{131}Xe

4.5.3 Evaluación del gradiente de campo eléctrico

Como se mencionó en la sección 2.5, el δ_{soqs} puede ser evaluado por medio de la ecuación 39, ya que se conocen los desplazamientos químicos para ^{129}Xe y ^{131}Xe .

Se utilizaron como datos las siguientes constantes

$$h = 6.262 \times 10^{-34} Js$$

$$Q = -0.12 \times 10^{-28} m^2$$

$$I = \frac{3}{2}$$

$$V_L = 41.2 \times 10^6 Hz$$

$$q = 1.602 \times 10^{-19} C$$

Debido a que las señales de RMN son picos simétricos, con respecto al máximo de las señales, se puede tomar la aproximación

$$\eta = 0$$

De manera que utilizando y despejando de la ecuación 39 se obtiene lo siguiente:

$$|eq| = \frac{\sqrt{40\delta_{soqs}v_L^2 h^2}}{1000eQ}$$

Incluyendo los valores para h y v_L la expresión se reduce en:

$$|eq| = 8.98425435 \times 10^{19} \sqrt{\delta_{soqs}} [V/m^2]$$

Solo falta introducir los valores de los desplazamientos químicos en ppm. Los resultados del cálculo se presentan en la tabla 4.3.

Muestra	δ_{129Xe}	δ_{131Xe}	δ_{soqs}	$ eq $
Ba-Y	105	128	23	4.3087×10^{20}
Ag-Y	11	207	96	8.8027×10^{20}
Cu-Y	101	412	311	1.5844×10^{21}

Tabla 4.3 Evaluación del GCE para las muestras M-Y

Se hizo también el tratamiento de la incertidumbre (apéndice D) y los resultados se muestran en la tabla 4.4.

Muestra	$ eq \left[\frac{V}{m^2} \right]$	$d eq \left[\frac{V}{m^2} \right]$	$d eq \%$
Ba-y	4.3087×10^{20}	1.7305×10^{19}	4.01
Ag-Y	8.8027×10^{20}	3.8520×10^{19}	4.37
Cu-Y	1.5844×10^{21}	1.0879×10^{20}	6.86

Tabla 4.4 Valor del GCE con su respectiva incertidumbre

Los valores obtenidos para eq son consistentes con las observaciones en los espectros ^{129}Xe y ^{131}Xe . El Cu^{2+} es el que provoca un GCE mayor debido a que los sitios que ocupa en la gran cavidad y sus electrones en orbitales d inducen una distribución más heterogénea de la densidad de carga, al contrario del Ba que presenta el menor GCE por, como se había mencionado, su estructura electrónica.

5. Conclusiones

Se prepararon 4 muestras de zeolita Y con diferente composición química. Su caracterización convencional revela cambios estructurales y texturales entre ellas.

La RMN de xenón adsorbido (^{129}Xe) es una técnica que permite obtener información cualitativa de la densidad de carga en la gran cavidad α de la zeolita. Cuando se adquieren los espectros ^{131}Xe RMN, entonces los efectos cuadripolares se manifiestan y pueden evaluarse cualitativa y cuantitativamente en una serie de zeolitas. A partir de los dos espectros de xenón, ^{129}Xe y ^{131}Xe , se puede evaluar el desplazamiento cuadripolar de orden superior y a partir de este cuantificar el valor absoluto de la componente mayoritaria del gradiente de campo eléctrico en la gran cavidad de la zeolita Y, con un volumen aproximado de 1 nm^3 . Este valor varía dependiendo la composición química en la gran cavidad, los valores determinados para Ba-Y, Ag-Y y Cu-Y fueron $4.3087 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$, $8.8027 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$ y $1.5844 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ respectivamente, los valores se calcularon con una incertidumbre alrededor del 5%.

6. Referencias

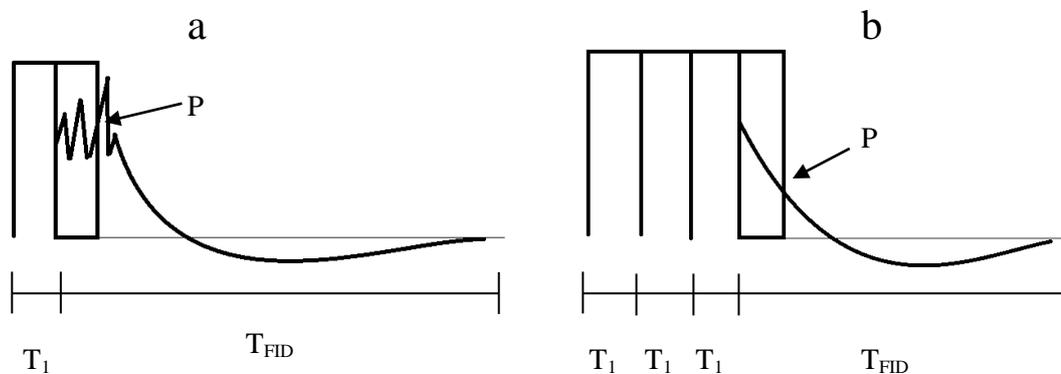
- [1] H. Goesmann, C. Feldmann, “Nanoparticulate Functional Materials”, Angew. Chem. Int. Ed. 2010.
- [2] E. Lima, J. Valente, P. Bosch, V. Lara, “Structural Evolution of Phosphated Alumina during Sol-Gel Synthesis”, J. Phys. Chem. B, 109, 17435-17439, 2005.
- [3] B. Stuart, “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications”, Wiley, 2004.
- [4] A.T. Bell, A. Pines, NRM Techniques in Catalysis, Berkeley California 1994.
- [5] S.E. Siporin, B.C. McClain, R. J. Davis “Adsorption of N₂ and CO₂ on Zeolite X Exchanged with potassium, Barium, or Lanthanum”, Langmuir, 4707-4713, 2003.
- [6] E. Lima, M. Lasperas, L.C. de Ménorval, D. Tichit, F. Fajula, “Characterization of the Acid-base Properties of Oxide Surface By ¹³C CP/MAS NMR Using Adsorption of Nitromethane” J. Phys. Chem. B., 4070-4073, 2003.
- [7] F.R. Chen, J.J. Fripiat, “Formation of Radical Pairs in Aniline Adsorption on Zeolites”, J. Phys. Chem., 819-823, 1992.
- [8] T.C. Sheng. I.D. Gay, “Measurement of Surface Acidity by ³¹P NRM of Adsorbed Trimethylphosphine”. J. Catal., 5225-5229, 1982.
- [9] D. W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and use”, New York, 1974.
- [10] T. Ito, J. Fraissard, “¹²⁹Xe NRM Study of Xenon Adsorbed on Y Zeolites” J. Chem. Phys, 5225-5229, 1982.
- [11] E. Lima, A. Guzmán, J. Méndez, H. Pfeiffer, J. Fraissard, “Fe-ZSM-5 Catalysts: Preparation in Organic Media, Fe-particle Morphology and NO_x Reduction Activity”, Catal Lett, 120:244–251, 2008.
- [12] E.B. Cornelius and J. E. Mc Evoy, U.S. Pat, 3,382,188, 1968.
- [13] Roskill. “Zeolites Economy”, 1st ed. Information Services Ltd. 1988
- [14] L. Thamzil. “Waste Treatment Immobilization Technologies Involving Inorganic Sorbents” International Atomic Energy Agency. Vienna 1997.
- [15] Web: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=FAU&-find. Último día de acceso 17/05/2010
- [16] A. Abragam, “Les Principes du Magnétisme Nucléaire” Instituto Nacional de Ciencias y Técnicas Nucleares, Saclay, 1961.

- [17] D. Freud, H. Ernst, T. Midner, I. Wolf. "NMR Studies Concerning the Acidity and Catalysis in Zeolites" *Studies in Surface Science and Catalysis, Acid-Base Catalysis II*, Vol. 90, 1994
- [18] T. Charpentier, "Resonance Magnetique Nucleaire Haute-Resolution sur les Noyaux Quadrupolaires dans les Solides", Universidad de Paris, 1998.
- [19] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaum, "Principles of Nuclear Magnetism Resonance in one and two dimensions", Oxford Science Publication, Clarendon Press Oxford, 1987.
- [20] M. A. Ruderman, C. Kittel, "Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons", *Phys. Rev.* 96, 99, 1954.
- [21] M. Hunger, "In situ NMR spectroscopy in heterogeneous catalysis", *Catal. Today* 97 3–12, 2004.
- [22] D. Freude, "Quadrupolar Nuclei in Solid –State Nuclear Magnetic Resonance" *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers pp. 12188 – 12224, 2000.
- [23] Y. Millot and P. Man, "Procedures for Labeling the High-Resolution Axis of Two-Dimensional MQ-MAS NMR Spectra of Half-Integer Quadrupole Spins", *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 21, 21–43, 2002.
- [24] P. Man, "Quadrupole Couplings in Nuclear Magnetic Resonance, General", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 12224-12265, 2000.
- [25] J. Huheey, "Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad", University of Maryland, 1981.
- [26] M. A. Springuel- Huet, J. L. Bonardet, J. Fraissard, "¹²⁹Xe-NMR of Physisorbed Xenon used as a probe for the Study of Microporous Solids", *J. Appl. Magn. Reson.*, 8, 427, 1995.
- [27] A. Guzmán, E. Lima, G. Delahay, B. Coq, V. Lara, "Complementary Physicochemical Characterization by SAXS and ¹²⁹Xe NMR Spectroscopy of Fe-ZSM-5: Influence of Morphology in the Selective Catalytic Reduction of NO" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4163-4158, 2006.
- [28] Y. Millot, P. Man, "Determination of Quadrupole Parameters With a Composite Pulse four Spurious Signal Suppression", *Journal of Magnetic Resonance*, 10-16, 2001.
- [29] A. Verberckmoes, B. M. Weckhuysen, J. Pelgrims, R. A. Schoonheydt, "Diffuse Reflectance Spectroscopy of Dehydrated Cobalt-Exchanged Faujasite-Type Zeolites: A New Method for Co²⁺ Siting" *J. Phys. Chem.*, 15222-15228, 1995.

- [30] E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymansk, "Molecular Sieves Zeolites", *Advan. Chem. Ser.* 101, American Chemical Society, Washington, D.C., p.201, 1971.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption: by Powders & Porous Solids", Universidad de Provence, Merseille France. 1999.
- [32] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in Multimolecular Layers". George Washington University, 1938
- [33] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and porosity", Academic Press, New york, 1982.
- [34] Lippmaa, E.; Samoson, A.; Mägi, M. J., "High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates", *Am. Chem. Soc.*, 108, 1730, 1986.
- [35] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, W. J. Murphy, R. S. Ozubko, D. A. Slack, "Investigation of the contributions to the Si-29 MAS NMR line widths of zeolites and the detection of crystallographically inequivalents sites by the study of highly siliceous zeolites." *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4435, 1984.

7. Anexo

Apéndice A



Comparación de una secuencia de pulso sencillo (a) y una de tres pulsos consecutivos con tiempo de retardo de adquisición (b).

Esta última secuencia se usó para la adquisición de los espectros ^{131}Xe RMN. Se usaron diferentes ciclaciones, obteniéndose los mejores resultados con la reportada por Pascal Man. [28]

Apéndice B

La técnica de medición de área superficial se basa principalmente en el trabajo de Brunauer-Emmett-Teller [31] y su ecuación BET.

Esta teoría supone primeramente que la superficie de un material posee N^s lugares de adsorción donde solo 1 molécula puede ocupar ese lugar, de manera que se define una medida de ocupación como

$$\theta = \frac{N^a}{N^s}$$

Donde N^a son los lugares ocupados. Cada molécula adsorbida tiene una energía de activación E , esta es la que determina el umbral para desorber la molécula. De la teoría cinética de los gases se tiene que la adsorción va a estar regulada por la presión y las vacancias $(1-\theta)$, de manera que el equilibrio en este sistema se da cuando hay la misma cantidad de adsorción que de desorción.

$$\frac{dN^a}{dt} = \alpha p(1 - \theta) - \beta \theta e^{-\frac{E}{RT}} = 0$$

Donde p es la presión, R la constante de los gases y T la temperatura. α y β son constantes que varían entre cada material.

Si se idealiza la situación suponiendo que no hay interacciones laterales entre las moléculas entonces la energía E sería constante. Bajo la condición de T constante se puede obtener una isoterma que es conocida como de Langmuir.

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

Donde

$$b = \frac{\alpha}{\beta} e^{\frac{E}{RT}}$$

Además bajo estas suposiciones se tiene que $\theta = \frac{n}{n_m}$ donde n_m es la capacidad de una monocapa de material de manera que lo más simple para utilizar esta ecuación es la forma

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{p}{n_m}$$

Esta es una forma de evaluar el área superficial ya que esta es una recta que se puede evaluar, por desgracia el modelo es matemáticamente muy débil para ser una buena aproximación.

La teoría BET propone que en vez de que solo se permitan N^S sitios de adsorción sobre el material se puede adsorber gas sobre un gas previamente adsorbido.

Entonces, de igual manera se tiene la misma ecuación para cada capa adsorbida, pero en lugar de una sola condición para adsorción y desorción, se tendrán una condición para cada capa, de manera que:

$$\alpha_1 p \theta_0 = \beta_1 \theta_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

Donde θ_0 es la porción ocupada de la primera capa y θ_1 es la de la segunda capa.

De igual manera α_i representa un factor de adsorción de la capa i , y β_i representa el factor de desorción de la capa i . E_i es la energía de activación de la capa i .

Como es fácil deducir para cada capa se tendrá una de estas ecuaciones y en general se puede escribir.

$$\alpha_i p \theta_{i-1} = \beta_i \theta_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

Para que la teoría BET funcione se recurren a dos hipótesis,

- 1) A partir de la segunda capa todas las energías de activación son las mismas. (i.e. $E_2 = E_i = E_L$)
- 2) La multicapa es infinitamente delgada, es decir que $\frac{p}{p^0} = 1$ donde p^0 es la presión de saturación de vapor.

Todas las constantes a partir de la segunda capa son las mismas ya que es el mismo gas, de manera que se simplifican las ecuaciones poniendo las θ_i en función de θ_{i-1} obteniendo, finalmente, la ecuación BET

$$\frac{p/p^0}{n(1 - P/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{c-1}{n_m C} \right) \frac{p}{p^0}$$

Donde $C = \frac{\alpha_1 \beta_i}{\beta_1 \alpha_i} e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$

De esta manera si se grafica $\frac{p/p^0}{n(1 - P/p^0)}$ contra p/p^0 se tiene una recta con pendiente $m = \left(\frac{c-1}{n_m C} \right)$ y que intercepta el eje en $y_0 = \frac{1}{n_m C}$ de manera que resolviendo un sistema de ecuaciones se obtiene que

$$n_m = \frac{1}{m + y_0} \qquad C = \frac{m}{y_0} + 1$$

De esta manera se puede conocer la cantidad de gas adsorbido en la monocapa n_m entonces la obtención del área sería simplemente

$$a(BET) = n_m L \sigma$$

Donde L es el número de Avogadro y σ es el promedio de área ocupado por la molécula.

Apéndice C

La expresión para el momento cuadrupolar puede se obtiene de una expansión en serie de un potencial arbitrario, mejor conocido como expansión multipolar.

Suponga que tiene una distribución de carga $\rho(\vec{r}')$ acotada dentro de un volumen V' como el de la figura C.1

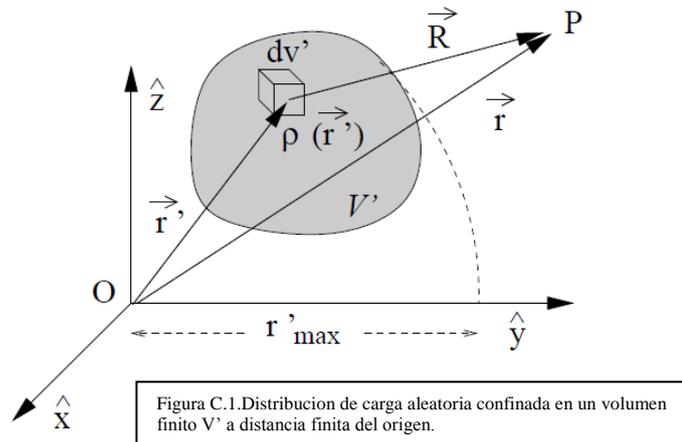


Figura C.1. Distribución de carga aleatoria confinada en un volumen finito V' a distancia finita del origen.

Se busca calcular el potencial debido a $\rho(\vec{r}')$ en el punto P, de manera que rigurosamente se debe calcular.

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V'} \frac{\rho(\vec{r}')}{R} dv'$$

El sistema se eligió de manera que $r > r'_{max}$, siendo r'_{max} la máxima distancia de la distribución al origen. Se utiliza una expansión de Taylor sobre la función $\frac{1}{R}$ alrededor del origen ($\vec{r}' = 0$). Por simplicidad se utiliza la convención de Einstein sobre los índices repetidos, además de que usa la notación donde x_i es una manera de escribir las coordenadas, así $x_1 = x$, $x_2 = y$ Y $x_3 = z$.

El desarrollo queda de la siguiente forma:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r} + x'_i \left[\frac{\partial}{\partial x'_i} \left(\frac{1}{R} \right) \right]_{\vec{r}'=0} + \frac{1}{2} x'_i x'_k \left[\frac{\partial^2}{\partial x'_j \partial x'_k} \left(\frac{1}{R} \right) \right]_{\vec{r}'=0} + \dots$$

Si se considera que $r = (R)_{\vec{r}'=0}$ y $\frac{\partial}{\partial x'_i} \left(\frac{1}{R} \right) = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{R} \right)$ se obtiene lo siguiente

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r} - x'_i \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{r} \right) \right] + \frac{1}{2} x'_j x'_k \left[\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \left(\frac{1}{r} \right) \right] + \dots$$

⏟
A

En este desarrollo cada termino se relaciona con un una parte del potencial, siendo el tercer término (A) el que define la parte cuadripolar.

Derivando explícitamente se encuentra:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \left(\frac{1}{r} \right) \right] = \frac{1}{r^5} (3x_j x_k - r^2 \delta_{jk})$$

De manera que separando la primer integral en partes se define el potencial cuadripolar como

$$V_Q = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V'} \frac{1}{2} x'_j x'_k \left[\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \left(\frac{1}{r} \right) \right] = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^5} P_{jk} (3x_j x_k - r^2 \delta_{jk})$$

Donde

$$P_{jk} = \int_{V'} x'_j x'_k \rho(\vec{r}') dv'$$

Los coeficientes pueden ser expresados de una manera más sencilla utilizando que $\frac{1}{r}$ es solución a la ecuación de Laplace para $r \neq 0$

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = \delta_{jk} \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \left(\frac{1}{r} \right) = 0$$

De manera que si se resta al término A de la expansión de Taylor

$$\frac{1}{6} r'^2 \delta_{jk} \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} \left(\frac{1}{r} \right) = 0$$

Se tiene en la expansión

$$\frac{1}{6r^5} (3x'_j x'_k - r'^2 \delta_{jk}) (3x_j x_k - r^2 \delta_{jk})$$

Y al sustituir en el potencial

$$V_Q = \frac{1}{24\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^5} (3x_j x_k - r^2 \delta_{jk}) Q_{jk}$$

El coeficiente Q_{jk} se denomina como el momento cuadripolar y se define como:

$$Q_{jk} = \int_{V'} (3x'_j x'_k - r'^2 \delta_{jk}) \rho(\vec{r}') dv'$$

Apéndice D

El tratamiento de la incertidumbre para el de la evaluación del GCE se hizo como se menciona a continuación:

La ecuación fundamental para el tratamiento de la incertidumbre es la 39 con la condición de que $\eta = 0$

$$\delta_{SOQS} = -\frac{3}{10v_L^2} \left[\frac{eqeQ}{2I(2I-1)h} \right]^2 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right]$$

Se considera que las únicas variables que poseen incertidumbre son δ_{SOQS} y v_L ambas se consideran del 5% debido a que es lo que usualmente se obtiene en el equipo.

Despejando eq se obtiene

$$|eq| = \frac{\sqrt{40\delta_{SOQS}v_L^2h^2}}{1000eQ}$$

Se puede ver como

$$|eq| = k \sqrt{\delta_{SOQS} v_L}$$

Si nombramos $A = \sqrt{\delta_{SOQS}}$ y $B = v_L$

La incertidumbre queda dada por:

$$d|eq| = k(AdB + BdA)$$

Solo fatal decir que:

$$dA = \frac{d\delta_{SOQS}}{2\sqrt{\delta_{SOQS}}}$$

$$dB = dv_L$$

De esta manera se calcula la incertidumbre.