

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**DEPARTAMENTO DE FISICA**

**Interacciones hiperfinas en sistemas catalíticos.**

**Aplicabilidad de la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas**

**Diferenciales en el Tiempo al campo de la Catálisis.**

**TESIS DOCTORAL**

**Félix G. Requejo**

**La Plata 1993**

---



**Interacciones hiperfinas en sistemas catalíticos.**

**Aplicabilidad de la técnica de las Correlaciones Angulares**

**Perturbadas Diferenciales en el Tiempo al Campo de la Catálisis.**

**Félix G. Requejo.**



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**DEPARTAMENTO DE FISICA**

Interacciones hiperfinas en sistemas catalíticos.

Aplicabilidad de la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas

Diferenciales en el Tiempo al campo de la Catálisis.

**TESIS DOCTORAL**

**Félix G. Requejo**

La Plata 1993

---









**TESIS**

realizada en el

**Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas del  
Departamento de Física, de la Facultad de Ciencias Exactas de la  
Universidad Nacional de La Plata.**

Presentada en la

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS DE LA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA.**

para aspirar al título de

**DOCTOR EN FISICA**

por

**Félix G. Requejo**

**TEMA: Interacciones hiperfinas en sistemas catalíticos. Aplicabilidad de la técnica de las  
Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en el Tiempo al campo de la Catálisis.**

**DIRECTOR: Prof. Dr. A.G.Bibiloni.**

**CODIRECTOR: Prof. Dra. C.P.Massolo.**

**Sostenida el 17 de diciembre de 1993, frente al siguiente Jurado de Tesis:**

**Prof. Ing. E. Lombardo**

**Prof. Dr. A.R. López García**

**Prof. Dr. A. Pasquevich**

**Prof. Dr. H. Thomas**

**Prof. Dr. H. Vucetich.**



## **INDICE.**

<b>INTRODUCCION.</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I: Teoría de las correlaciones angulares de la radiación gama.</b>	
I.1 Correlación angular en un núcleo aislado.	7
I.2 Efecto de una perturbación extranuclear.	8
I.3 Perturbaciones dependientes del tiempo.	15
Referencias.	24
<b>CAPITULO II: Condiciones experimentales.</b>	
II.1 Técnica experimental: obtención y tratamiento de los datos.	29
II.2 Sondas TDPAC utilizadas.	35
Referencias.	37
<b>CAPITULO III: Catálisis y aplicaciones TDPAC.</b>	
III.1 Catálisis.	41
III.2 Algunas aplicaciones de la técnica TDPAC.	51
III.3 Conclusiones. Análisis acerca de las características de las determinaciones experimentales de la técnica TDPAC en relación al estudio de la problemática catalítica.	59
Referencias.	59
Anexo III: algunas definiciones en Catálisis.	62
<b>CAPITULO IV: Compuestos estudiados, resultados experimentales y discusión.</b>	
IV.1 Medidas en óxidos máxicos.	67
IV.2 Medidas en óxidos soportados.	90
Referencias.	104
Anexo IV: caracterizaciones complementarias de los catalizadores de Mo-Al-O y de Mo-Ti-Al-O. Medidas de actividad para la oxidación de etanol a acetaldehído.	107
<b>CONCLUSIONES:</b>	<b>115</b>



## INTRODUCCION.

Las correlaciones angulares de la radiación gama fueron predichas teóricamente por Hamilton (1940)<sup>[1]</sup>. A fines de los años 40, luego de ser demostradas experimentalmente por Brady y Deutch<sup>[2]</sup>, la determinación de las correlaciones angulares de la radiación gama de núcleos radioactivos tuvo aplicación principalmente en el campo de la Física Nuclear. Sólo se destacaron algunos pocos trabajos en los que se investigaron sistemas con el propósito de obtener la interacción hiperfina entre el núcleo y los gradientes de campo eléctrico generados por el entorno cristalino. La primera sonda TDPAC, o núcleo de donde provienen las emisiones  $\gamma$ , que se utilizó en forma diferencial en el tiempo fue el  $^{111}\text{Cd}$  (Lehman y Miller, 1950<sup>[3]</sup>). Las características de algunos núcleos y la posibilidad de introducir una correlación adicional con el tiempo, entre la emisión sucesiva de dos radiaciones  $\gamma$  en cascada, permitió el surgimiento de la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en el Tiempo (TDPAC) como una técnica (no convencional) de aplicación a la Física del Estado Sólido. De esta forma, además de la técnica de resonancia magnética de spin y el efecto Mössbauer, es posible contar con una técnica experimental hiperfina adicional, que permite determinar el gradiente de campo eléctrico (GCE) local que existe en el sitio de la sonda TDPAC, producido fundamentalmente por la distribución de carga que surge de la configuración de los iones de su entorno y de los electrones de valencia del átomo al que pertenece la mencionada sonda. Dicho GCE interactúa con el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo radioactivo en el estado intermedio de la cascada dando lugar a una "interacción hiperfina". En su carácter de técnica hiperfina, las TDPAC también permiten la determinación de la interacción entre el momento dipolar magnético del nivel intermedio de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  y el campo magnético presente en el sitio de la sonda. En adelante sólo nos referiremos a las interacciones cuadrupolares eléctricas.

Los primeros estudios sistemáticos con TDPAC fueron realizados sobre compuestos metálicos (analizando numerosos aspectos de estos compuestos tales como la determinación del gradiente de campo eléctrico y su dependencia con la temperatura<sup>[4]</sup>). Posteriormente se realizaron trabajos que abarcaron numerosas cuestiones del Estado Sólido en: óxidos<sup>[5]</sup>, semiconductores<sup>[6]</sup>, aleaciones<sup>[7]</sup>, compuestos iónicos<sup>[8]</sup>, materiales cerámicos<sup>[9]</sup>, películas delgadas<sup>[10]</sup>; incursionando incluso en aspectos relacionados con la fisicoquímica<sup>[11]</sup>, la química<sup>[12]</sup>, la biología<sup>[13]</sup>, la tecnología de materiales<sup>[14]</sup>, etc. Sobre los últimos aportes, podemos destacar en particular los que contribuyeron a la determinación de una sistemática referida al comportamiento del GCE en óxidos binarios<sup>[15]</sup>. La problemática de defectos<sup>[16]</sup> y el estudio de superficies<sup>[17]</sup> también son cuestiones que se han podido "atacar" con la técnica hiperfina TDPAC.

Si hablamos de las ventajas que posee la técnica respecto a las demás técnicas experimentales convencionales podemos destacar algunos puntos importantes. La técnica TDPAC se presenta especialmente útil para estudiar fases muy dispersas. Esto surge de que sólo son necesarias concentraciones muy bajas (ppm) de sondas radioactivas en la muestra. Debido a que los gradientes de campo eléctrico poseen una dependencia con  $r^{-3}$  (donde  $r$  es la distancia entre la sonda y la carga responsable del GCE) la técnica es sumamente sensible a las modificaciones locales del entorno de la sonda (variaciones de simetrías y distancias). La alta energía de las radiaciones emitidas (de cientos de keV) es capaz de atravesar prácticamente cualquier portamuestras de manera de no modificar sus características (energía y dirección) hasta llegar al detector del equipo experimental. Esto resulta interesante ya que permite estudiar muestras en diversas condiciones de temperatura, presión, atmósfera, etc (condiciones "in situ"). En particular, si nos referimos a la problemática de defectos y superficies, existe en principio la posibilidad de caracterizar especies presentes en bajas concentraciones, como lo son las especies superficiales y las bajas concentraciones de defectos, siguiendo su evolución según diferentes condiciones "in situ".

La Catálisis es uno de los procesos fisicoquímicos más estrechamente vinculados a la problemática de defectos y superficies en sólidos. En efecto, los diferentes modelos que han sido propuestos para explicar por qué una dada configuración de elementos constituye un centro activo responsable del proceso catalítico que favorece una determinada reacción, siempre han estado asociados a los conceptos de defectos y de superficie del sólido. Estas diferentes propuestas se han ido sucediendo desde la que realizó Balandin<sup>[18]</sup> en la década del 50 con el concepto de "factor geométrico" hasta las más recientes de Somorjai y Falicov<sup>[19]</sup>, en los años 70, que involucran el

concepto de formación de "escalones" en la superficie del catalizador para explicar el fenómeno de la catálisis.

Cada una de las descripciones sugeridas sobre el origen de los centros activos resultó siempre, al menos, incompleta. Ninguna logró explicar el fenómeno de la catálisis en los diferentes y numerosos ejemplos existentes de reacciones catalíticas. Cada modelo pone énfasis en alguno de los siguientes aspectos: carga electrónica, coordinación, simetrías y geometría local de "corto" y de "largo alcance". Carga, simetría y coordinación son todos aspectos relacionados entre sí y resulta difícil pretender explicar el fenómeno de la catálisis si éstos no son atendidos simultáneamente a la hora de pretender establecer un modelo general.

Una idea muy general para tratar de comprender las reacciones catalíticas consiste en interpretar estos fenómenos como originados por la necesidad de un sistema (el catalizador) de minimizar su energía interactuando con el medio (reactantes y reactivos). De esta manera, los átomos de una superficie y/o relacionados con un defecto del material tendrán entonces características peculiares (comparados con los del resto de la muestra), que permitirán que dicho elemento se constituya en un potencial centro activo para alguna dada reacción catalítica.

Otro aspecto de interés en catálisis está vinculado a los catalizadores en sí. La elección de los elementos para el diseño de los catalizadores constituye un aspecto fundamental de la problemática catalítica. En este sentido aquellos elementos con diferente valencia son particularmente útiles, ya que pueden "ajustarse" con menos dificultad a los requerimientos exigidos para producir una reacción catalítica. En particular, los catalizadores soportados que incluyen óxidos (ya sea como soportes o formando parte de fases catalíticamente activas) aparecen cubriendo una amplia gama de reacciones.

Repasemos algunas de las cuestiones importantes de catálisis en relación a la técnica que emplearemos en esta Tesis. De entre las características que hacen activo catalíticamente a un determinado sitio (o configuración de sitios) su simetría y su coordinación están directamente asociadas a los parámetros hiperfinos que se miden con la técnica TDPAC. Con respecto a la carga de un dado elemento para una dada configuración, diremos que si bien no es posible determinarla directamente con la técnica, a veces puede ser obtenida indirectamente de los espectros TDPAC o a través de medidas complementarias con otras técnicas experimentales (ESR por ejemplo). En cuanto a los compuestos de interés en catálisis, podemos decir que los óxidos (en particular los binarios) han sido ampliamente estudiados con éxito en los últimos años mediante el empleo de la técnica TDPAC.

De lo expuesto antes sobre las características que posee la técnica TDPAC y algunos aspectos básicos de la problemática catalítica, surge el objeto del presente Trabajo de Tesis: la evaluación, a través de nuestros experimentos, del alcance del empleo de la técnica TDPAC al campo de la Catálisis. Las determinaciones ya hechas con la técnica TDPAC en óxidos binarios como así también las que se encuentran en el campo de la Física de Superficies y la problemática de defectos (cuestiones fundamentales de la problemática catalítica) constituyen importantes antecedentes que alientan la realización de este trabajo.

Con el objeto de analizar nuestros resultados experimentales para evaluar las posibilidades que la técnica TDPAC posee para ser aplicada al campo de la Catálisis, presentamos a manera de Tesis este estudio que se encuentra organizado de la siguiente forma.

En el Capítulo I se describen los aspectos relevantes de la teoría de las correlaciones angulares de la radiación gama. Nos restringimos al caso de las interacciones eléctricas entre el momento cuadrupolar del núcleo radioactivo y el GCE producido por la distribución de carga del entorno de la sonda para configuraciones estáticas. Para aquellas que varían con el tiempo incluiremos también las de carácter magnético.

En el Capítulo II describiremos el equipo experimental. Se presenta aquí un arreglo con tres detectores, describiendo el papel que desempeñan los módulos electrónicos que componen el equipo. Posteriormente se describe de qué manera se adquieren los datos experimentales y cómo se extrae de ellos la información referida a los parámetros hiperfinos que caracterizan al GCE que experimentan las sondas TDPAC. Finalmente se describen en forma resumida las características nucleares de las sondas radioactivas utilizadas en los experimentos involucrados para el desarrollo de la presente Tesis.

En el Capítulo III mencionaremos las aplicaciones de la técnica TDPAC en el estudio de

Superficies y Defectos en el Estado Sólido. También se mencionarán aquí algunas nociones básicas de Catálisis y el interés tecnológico de los procesos catalíticos. Se presentarán además los diferentes modelos establecidos con el objeto de describir el origen de los centros activos que dan lugar a determinadas reacciones (catalíticas) en un catalizador. En este capítulo aparece también una clasificación de los diferentes sistemas catalíticos que se pueden encontrar en la catálisis heterogénea, destacando el papel de los catalizadores oxídicos.

En el Capítulo IV se presentan los resultados obtenidos con la técnica TDPAC sobre diversos compuestos de aplicación en Catálisis. En una primera parte se describen los resultados obtenidos sobre compuestos máxicos con y sin defectos. Posteriormente se presentarán los resultados obtenidos en óxidos soportados, en función de los diferentes soportes empleados en cada caso.

Finalmente se extraerán las Conclusiones del presente trabajo de Tesis, que constituye el primer intento para establecer una sistemática entre el gradiente de campo eléctrico (medido con TDPAC) y algunas de las características del sólido responsables de que puedan tener lugar determinados procesos catalíticos.

## REFERENCIAS.

- [1] - *D.R.Hamilton*,  
Phys.Rev. **58** (1940) 122.
- [2] - *E.L.Brady y M.Deutsch*,  
Phys.Rev. **72** (1947) 870;  
Phys.Rev. **78** (1950) 559.
- [3] - *P.Lehmann y J.Miller*,  
J.Phys. et Rad. **17** (1956) 526.
- [4] - *R.S.Raghavan, P.Raghavan y E.N.Kaufmann*,  
Phys.Rev. **C12** (1975) 2022.
- [5] - *W.Bolse, M.Uhrmacher y J.Kesten*,  
Hyp.Int. **35** (1987) 931.
- [6] - *A.F.Pasquevich, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, F.H.Sánchez y A.R.López García*,  
Phys.Lett. **A82** (1981) 34.
- [7] - *A.F.Pasquevich, F.H.Sánchez, A.G.Bibiloni, J.Desimoni y A.R.López García*,  
Phys.Rev. **B27** (1983) 963.
- [8] - *A.R.López García*,  
Mag.Res.Rev. **15** (1990) 119.
- [9] - *A.Baudry, P.Boyer y A.L. de Oliveira*,  
Hyp.Int. **10** (1981) 1003.
- [10] - *M.S.Moreno, J.Desimoni, F.G.Requejo, M.Rentería y A.G.Bibiloni*.  
Hyp.Int. **62** (1990) 353.
- [11] - *L.Thomé, H.Bernas, P.Heubes, M.Deicher y E.Recknagel*,  
Nucl.Instrum. Methods **199** (1982) 431.
- [12] - *R.Schöllhorn*,  
Angew.Chem. **92** (1980) 1015;  
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **19** (1980) 983.
- [13] - *R.Bauer*,  
Q.Rev.Biophys. **18** (1985) 1.
- [14] - *Y.Yeshurum, S.Havlin, Y.Schesinger*, (o uno de hormigón del Guille)  
Solid State Commun. **27** (1978) 181.
- [15] - *M.Rentería, C.P.Massolo y A.G.bibiloni*,  
Mod.Phys.Lett. **B6** (1992) 1819.
- [16] - *F.G.Requejo, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, J.Desimoni y M.Rentería*.  
Phys.Stat.Sol(a) **116** (1989) 503.

- [17] - *W.Körner, W.Keppner, B.Lehndorff-Junges y G.Schatz,*  
Phys.Rev.Lett. **49** (1982) 1735.
- [18] - *A.A.Balandin,*  
Problems of Chemical Kinetics, Catalysis and Reactivity, Academy of Sciences of USSR,  
1955, p.461.
- [19] - *L.M.Falicov y G.A.Somorjai.*  
Proc.Natl.Acad.Sci. USA **82** (1985) 2207.



## CAPITULO I.

### - TEORIA DE LAS CORRELACIONES ANGULARES DE LA RADIACION GAMA.

#### INDICE DEL CAPITULO.

<i>1.1 - Correlación Angular en un núcleo aislado.</i>	7
<i>1.2 - Efecto de una perturbación extranuclear.</i>	8
1.2.1 - Perturbaciones estáticas.	9
1.2.2 - Interacción cuadrupolar eléctrica.	11
<i>1.3 - Perturbaciones dependientes del tiempo.</i>	15
1.3.1 - Relajaciones rápidas (Modelo de Abragam y Pound).	16
1.3.2 - Relajaciones lentas (Aproximación adiabática).	17
1.3.3 - Modelo de Scherer-Blume (Aproximación de fases al azar).	18
1.3.4 - Modelo de Blume (Teoría estocástica para un número finito de estados estocásticos).	19
1.3.5 - Aproximación del modelo estocástico de Blume por modelos adiabáticos para análisis de experimentos TDPAC.	21
<i>Referencias.</i>	24



## I - TEORIA DE LAS CORRELACIONES ANGULARES DE LA RADIACION GAMA.

La radiación emitida por núcleos radioactivos posee una distribución angular determinada respecto a un dado eje de cuantificación. En una muestra macroscópica policristalina, los núcleos están orientados al azar, lo que deviene en una distribución isótropa de la radiación emitida.

Para poder medir distribuciones anisótropas de radiación se debe escoger un conjunto de núcleos orientados en la misma dirección. Esto es posible mediante la presencia de altos campos magnéticos o eléctricos a bajas temperaturas; o a través de reacciones nucleares, produciendo haces de núcleos orientados (implicando siempre altos costos). En ambos casos, los núcleos deben ser "físicamente alineados" a lo largo de una dada dirección, lo que a menudo puede modificar considerablemente el estado de la muestra.

Un método alternativo lo constituye el escoger de entre un conjunto de núcleos, tomados al azar, sólo aquellos que preferencialmente están orientados a lo largo de una dada dirección. Para esto se requiere que los núcleos posean un decaimiento a través de dos emisiones sucesivas de radiación (emisiones gama). La primera puede entonces ser usada para establecer el eje de cuantificación que será empleado como referencia para determinar la dirección de la segunda radiación. Este proceso permite seleccionar núcleos sin la necesidad de orientar la muestra por interacción con medios externos (por ejemplo intensos campos magnéticos) evitando eventuales modificaciones físicas sobre el sistema original.

En este capítulo discutiremos el formalismo teórico describiendo la correlación angular de la radiación gama. Nos ocuparemos de la función de correlación para dos emisiones gama cuando no existen perturbaciones (sección I.1). En la sección siguiente trataremos las modificaciones que introducen las perturbaciones extranucleares estáticas de carácter eléctrico, y finalmente, en la sección I.3, aquellas que resultan de las dependientes del tiempo, donde incluiremos un análisis de los modelos teóricos orientado a los experimentos de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC). Sólo en el caso de interacciones dependientes del tiempo haremos alguna mención, también, a aquellas de carácter magnético.

### I.1 - CORRELACION ANGULAR EN UN NUCLEO AISLADO.

Consideremos un núcleo que se desexcita a través de una emisión sucesiva de rayos gama, pasando así de un estado inicial de spin  $I_i$  a otro final de spin  $I_f$ , a través de un estado intermedio con spin  $I$ . Llamaremos  $\gamma_1$  a aquel rayo emitido entre los estados caracterizados por  $I_i$  e  $I$ , y  $\gamma_2$  al que se emite entre los estados  $I$  e  $I_f$ . La probabilidad de que  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  sean emitidas en las direcciones  $k_1$  y  $k_2$ , en los ángulos sólidos  $d\Omega_1$  y  $d\Omega_2$  respectivamente, está dada por  $W(k_1, k_2, t) d\Omega_1 d\Omega_2^{(1)}$ . La función  $W(k_1, k_2, t)$  se denomina *función de correlación angular*. Cuando no se observa polarización en la radiación emitida la función de correlación toma una forma más sencilla,  $W(\theta)$ , que depende sólo del ángulo  $\theta$  entre las radiaciones emitidas.

Empleando el formalismo de la matriz densidad, la correlación angular toma la forma,

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \text{Tr} [\rho(\vec{k}_1) \rho(\vec{k}_2)] \quad , \quad (1)$$

donde  $\rho(k_1)$  y  $\rho(k_2)$  son los operadores de densidad que describen el conjunto de núcleos inmediatamente después de la emisión de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ . Cuando el núcleo no está sujeto a campos externos dichos operadores no dependen del tiempo.

Luego de calcular los elementos de matriz, considerando las condiciones de ortonormalización y de conservación de la paridad, la expresión que obtenemos para la función de correlación en ausencia de campos externos es:

$$W(\theta) = \sum_{k=0, \text{ par}}^{k_{\text{max}}} A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (2)$$

La suma sobre el índice  $k$  resulta finita debido a la conservación del momento angular. Los detalles de la evaluación de los coeficientes  $A_{kk}$  se pueden encontrar en la literatura<sup>121</sup>.  $P_k$  es el polinomio de Legendre de orden  $k$ .

## 1.2 - EFECTO DE UNA PERTURBACION EXTRANUCLEAR.

En presencia de un campo externo, el estado intermedio de una cascada  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  puede cambiar la población de su estado  $m$  debido a la interacción con éste. Esto significa que la matriz densidad  $\rho(k_1)$  aparece en la función de correlación como:

$$W(k_1, k_2, t) = \text{Tr} [\rho(k_1, t) \rho(k_2, 0)] \quad (3)$$

Calculando la evolución temporal de los elementos de matriz y escribiendo las matrices de rotación como armónicos esféricos se obtiene:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1 k_2} \sum_{N_1 N_2} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{\frac{1}{2}} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \times Y_{k_1 N_1}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{k_2 N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (4)$$

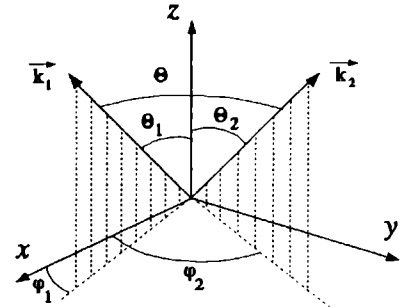


Figura 1: ángulos  $\theta_i$  y  $\varphi_i$  de las emisiones  $\gamma_i$ .

donde  $Y_{k_i N_i}$  son los armónicos esféricos,  $\theta_i$  y  $\varphi_i$  son los ángulos que forma  $k_i$  con el eje  $z$  (Fig.1), y  $G(t)$  está definido por:

$$\langle bb' | \hat{G}(t) | aa' \rangle = \langle a | \hat{\Lambda}(t) | b \rangle \langle a' | \hat{\Lambda}(t) | b' \rangle \quad (5)$$

donde  $\hat{\Lambda}(t)$  es el operador evolución dado por:

$$\hat{\Lambda}(t) = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t') dt' \right] \quad (6)$$

para una interacción descrita por el Hamiltoniano  $H(t)$ .

La expresión explícita del factor  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}$  resulta:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{aa', bb'} (-1)^{2I+a+b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ a' & -a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ b' & -b & N_2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

El factor de perturbación contiene los efectos de la perturbación extranuclear. Si no existe perturbación  $G(t)$  es igual a la unidad, y empleando las condiciones de ortonormalidad, el factor de perturbación que se obtiene es:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \delta_{k_1 k_2} \delta_{N_1 N_2} \quad , \quad (8)$$

y la función de correlación angular se reduce al caso sin perturbar.

### 1.2.1 - Perturbaciones estáticas.

Si durante la vida media,  $\tau$ , del estado intermedio / los campos extranucleares se mantienen constantes en magnitud y dirección entonces el entorno del núcleo no ha cambiado. Consideremos un cristal simple donde todos los núcleos están ubicados en sitios regulares y equivalentes de la red. Sea  $K$  el Hamiltoniano que describe la interacción independiente del tiempo. El operador evolución puede ser escrito como:

$$\hat{\Lambda}(t) = e^{-\frac{iK}{\hbar}t} \quad (9)$$

Luego de diagonalizar el Hamiltoniano de la interacción, cuyos autovalores designaremos como  $E_n$ , expandiendo en serie de potencias la expresión del operador evolución, la expresión para los elementos de matriz de  $G(t)$  resulta:

$$\begin{aligned} \langle bb' | \hat{G}(t) | aa' \rangle &= \sum_{nn'} \langle a | n \rangle \langle a' | n' \rangle^* \langle b | n \rangle^* \times \\ &\langle b' | n' \rangle \exp[-i(n-n')t] \quad , \end{aligned} \quad (10)$$

donde  $\langle a | n \rangle$  y  $\langle b | n \rangle$  son los elementos de matriz de  $U$ , siendo  $U$  el operador unitario que diagonaliza el Hamiltoniano de la interacción:  $UKU^{-1} = E$ , con  $E$  tal que sus autovalores resultan los  $E_n$  que hemos mencionado más arriba.

Para el factor de perturbación obtenemos entonces:

$$\begin{aligned} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) &= \sum_{aa', bb'} \sum_{nn'} (-1)^{2I+a+b} [(2k_1+1)(2K_2+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ a' & -a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ b' & -b & N_2 \end{pmatrix} \times \\ &e^{-i(n-n')t} \langle a | n \rangle \langle a' | n' \rangle^* \langle b | n \rangle^* \langle b' | n' \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

Si la interacción es axialmente simétrica, el eje de simetría puede ser elegido como eje de cuantificación.  $K$  y  $\lambda$  resultan diagonales en la representación  $|lm\rangle$  y se cumple que  $\langle a | n \rangle = \delta_{an}$ ,  $\langle b | n \rangle = \delta_{bn}$ , etc; así la ec.(11) se reduce a:

$$\begin{aligned} G_{k_1 k_2}^{NN}(t) &= \sum_{nn'} [(2k_1+1)(2K_2+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ n' & -n & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ n' & -n & N \end{pmatrix} \times \\ &\exp[-i(n-n')t] \end{aligned} \quad (12)$$

Si además una de las radiaciones es emitida en forma paralela al eje de simetría del campo externo (axial), las expresiones de los armónicos esféricos  $Y_{kn}$  (ec. (4)) toman la forma

$$Y_{kN} = \delta_{N0} \left( \frac{2k+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Considerando la regla de suma y las condiciones de ortonormalización, el factor de perturbación finalmente toma la forma:

$$G_{k_1 k_2}^{NN} = \delta_{k_1 k_2} \quad , \quad (14)$$

que corresponde a una correlación angular sin perturbar.

Experimentalmente, se suelen emplear muestras en polvo para observar las correlaciones angulares, es decir un número muy grande de microcristales orientados al azar. Así, el problema debe ser reformulado en términos de un par de ejes fijos  $k_1$  y  $k_2$  (sistema de laboratorio), donde generalmente se toma  $k_1$  paralelo al eje z de cuantificación, e incorporando las transformaciones de rotación adecuadas que transforman al Hamiltoniano K desde el sistema de laboratorio, cuyo eje principal es z, al del microcristal particular, que tiene a  $z'$  como eje principal. Operando de manera semejante que para el caso de una muestra monocristalina, teniendo en cuenta las condiciones de ortonormalización de las matrices de rotación se obtiene:

$$\int G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) d\bar{\omega} = \delta_{k_1 k_2} \delta_{N_1 N_2} \sum_{nn'} S_{nn'}^{k_1 k_2} e^{-i(n-n')t} \equiv G_{kk}(t) \quad , \quad (15)$$

donde los coeficientes S están definidos por:

$$S_{nn'}^{k_1 k_2} = \sum_{m_1 m_1'} \sum_{m_2 m_2'} (-1)^{2I+m_1+m_2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_1' & m_1 & p_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_2 & -m_2 & p_2 \end{pmatrix} \times \quad (16)$$

$$< m_1 | n > < m_1' | n' >^* < m_2 | n > < m_2' | n' >$$

Como los  $p_i = m_i - m_i'$  satisfacen las reglas de suma de  $\delta_{ij}$ , las sumas sobre  $m_1 m_1'$  y  $m_2 m_2'$  pueden ser reemplazadas por una suma sobre  $p_i$ . Introduciendo la expresión (16) en la (15) y comparando con el resultado obtenido para la expresión de G(t) para un cristal simple (ec.(11)) se puede notar que el factor de perturbación para una muestra policristalina resulta un promedio del factor de perturbación para un monocristal sobre el índice  $\rho$ , es decir:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{p=-k}^k G_{kk}^{pp}(t) \quad (17)$$

Reordenando la suma en (15) y en (17) podemos obtener la siguiente expresión para el factor de perturbación de una muestra en polvo:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{nn}^{kk} + \sum_{n \neq n'} S_{nn'}^{kk} \cos \left[ \frac{(E_n - E_{n'}) t}{\hbar} \right] \quad (18)$$

Insertando esta última expresión en la correspondiente a la función de correlación (ec.(4)), sumando sobre N, y aplicando el teorema de adición sobre los armónicos esféricos, la función de correlación

angular para una muestra en polvo obtiene la forma:

$$W(\theta, t) = \sum_{k=0, \text{ par}}^{k_{\text{max}}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad . \quad (19)$$

Una característica importante de la función de perturbación (o factor de perturbación) para una muestra policristalina (ec. (18)) es el término  $\sum_n S_n^{kk}$ , llamado de "hard-core". Dicho término conserva siempre (independientemente del valor de  $t$ ) la información sobre la correlación angular. En el caso de una perturbación axialmente simétrica, el término de "hard-core" está originado por aquellos núcleos que han emitido las radiaciones  $\gamma$  a lo largo del eje de simetría. Los núcleos responsables de estas emisiones no están afectados por la perturbación. En términos semiclásicos, el spin nuclear tiene un movimiento de precesión en torno al eje de simetría y su proyección según el eje  $z$  no cambia en el tiempo. Si la perturbación no posee eje de simetría, el hard-core aún existe, pero ya no es posible una interpretación semiclásica para describir el evento.

### 1.2.2 - Interacción Cuadrupolar Eléctrica:

El momento cuadrupolar de un núcleo interactúa con el gradiente de campo eléctrico que es causado por la distribución de carga que rodea a dicho núcleo. El Hamiltoniano de la interacción tiene la forma:

$$H_{QI} = \frac{4\pi}{5} \sum_{\mu=-2}^2 (-1)^\mu q_\mu^{(2)} V_{-\mu}^{(2)} \quad , \quad (20)$$

donde  $q^{(2)}$  es el operador tensorial de segundo rango del momento cuadrupolar nuclear y  $V^{(2)}$  el operador gradiente de campo eléctrico (GCE) debido a la distribución extranuclear de carga.

Las componentes esféricas  $V_\mu^{(2)}$  del operador GCE pueden ser expresadas en términos de las derivadas en coordenadas cartesianas  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ , etc. Si se escojen como ejes coordenados a los ejes principales del sistema, las componentes del GCE están caracterizadas por dos parámetros:

$$\begin{aligned} V_0^{(2)} &= \left( \frac{5}{16\pi} \right)^{\frac{1}{2}} V_{zz} \\ V_{\pm 1}^{(2)} &= 0 \\ \text{y} \quad V_{\pm 2}^{(2)} &= \left( \frac{5}{96\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \eta V_{zz} \quad . \end{aligned} \quad (21)$$

La magnitud  $V_{zz}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  están definidos como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (22)$$

De esta forma se cumple que  $0 \leq \eta \leq 1$ , por otro lado, los ejes principales son elegidos de manera que  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ .  $\eta=0$  representa una situación donde se verifica una simetría axial ( $V_{xx}=V_{yy}$ ) con eje de simetría según la dirección del eje  $z$ .

Los elementos de matriz del Hamiltoniano descrito en la ec.(20), empleando el teorema

de Wigner-Eckart y la definición convencional del momento cuadrupolar nuclear, resultan:

$$\langle I m \pm 2 | H_{QI} | I m \rangle = \hbar \omega_Q \frac{\eta}{2} \frac{[(I \pm m + 1)(I \pm m + 2) \times (I \mp m - 1)(I \mp m - 1)(I \mp m)]^{\frac{1}{2}}}{(I \mp m - 1)(I \mp m - 1)(I \mp m)} \quad (23)$$

$$\langle I m | H_{QI} | I m \rangle = \hbar \omega_Q [3m^2 - I(I+1)] \quad ,$$

donde:

$$\omega_Q = \frac{eQV_z}{4I(2I-1)\hbar} \quad (24)$$

Para el caso de simetría axial ( $\eta=0$ ), el Hamiltoniano es diagonal. Los autovalores de energía son para este caso:

$$E_n = \hbar \omega_Q [3m^2 - I(I+1)] \quad (25)$$

El factor de perturbación para una interacción con simetría axial puede ser escrito como:

$$G_{kk}(t) = S_{k0} + \sum_{n>0} S_{kn} \cos(n\omega_1 t) \quad , \quad (26)$$

donde se ha introducido en la sumatoria un nuevo índice de suma  $n = (m^2 - m'^2)/2$  para  $I$  semientero y  $n = m^2 - m'^2$  para  $I$  entero y los coeficientes  $S_{kn}$  están definidos por:

$$S_{kn} = \sum_{mm'} S_{mm'}^{kk} = \sum_{mm'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & p \end{pmatrix}^2 \quad , \quad (27)$$

y con  $\omega_1 = 6\omega_Q$  para  $I$  semientero y  $\omega_1 = 3\omega_Q$  para  $I$  entero. Los factores  $S_{kn}$  están normalizados ( $\sum S_{kn} = 1$ ) y sus valores para  $I = 5/2$  y  $k = 2, 4$  figuran en la Tabla.1).

Si el Hamiltoniano de interacción no posee simetría axial, los autovalores para el caso de un estado intermedio con  $I = 5/2$  resultan:

$$E_{\pm 5/2} = 2\alpha \hbar \omega_Q \cos\left[\frac{1}{3} \cos^{-1} \beta\right] \quad ,$$

$$E_{\pm 3/2} = -2\alpha \hbar \omega_Q \cos\left[\frac{1}{3} (\pi + \cos^{-1} \beta)\right] \quad , \quad (28)$$

$$y \quad E_{\pm 1/2} = -2\alpha \hbar \omega_Q \cos\left[\frac{1}{3} (\pi - \cos^{-1} \beta)\right] \quad ,$$

donde,

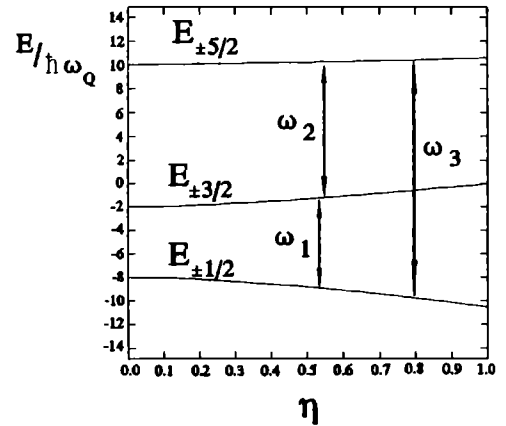


Figura 2: autovalores de energía ( $I = 5/2$ ) en función de  $\eta$ . Las frecuencias  $\omega_i$  están en unidades de  $\omega_Q$ .



$$\alpha = \sqrt{28\left(\frac{\eta^2}{3}+1\right)} \quad y \quad \beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3} \quad . \quad (29)$$

k	$S_{k0}$	$S_{k1}$	$S_{k2}$	$S_{k3}$
2	0,2000	0,3714	0,2857	0,1429
4	0,1111	0,2381	0,2857	0,3651

Tabla.1: coeficientes  $S_{kn}$  para el caso de una interacción cuadrupolar axialmente simétrica con spin 5/2 para el estado intermedio de la cascada.

Para el caso de  $\eta=0$  la expresión (28) se reduce a la expresión (25). En la Fig.2 se muestran los autovalores del Hamiltoniano  $H_{0l}$  para el caso  $l=5/2$  en función del parámetro de asimetría.

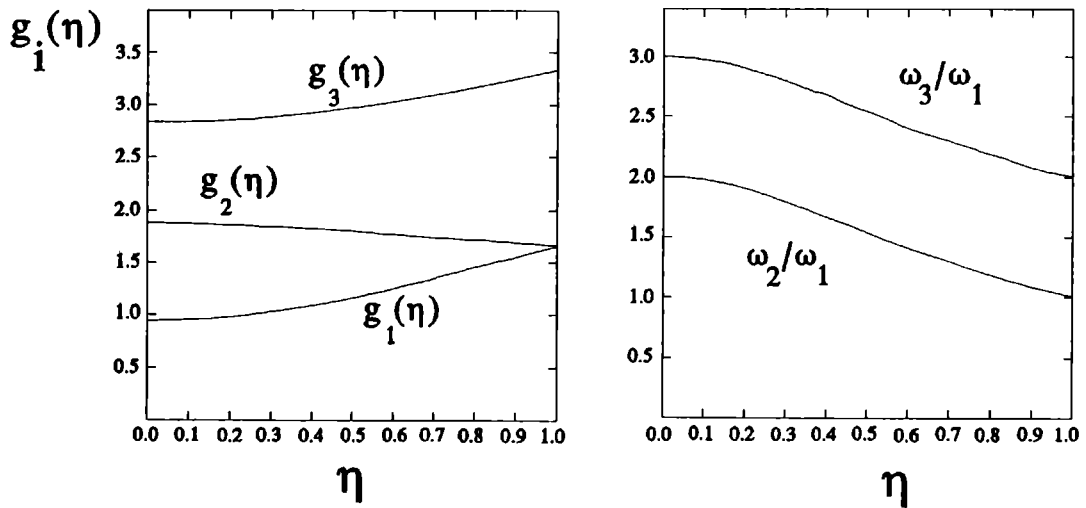


Figura 3: funciones  $g_n(\eta)$  y cociente de las frecuencias  $\omega_2/\omega_1$  y  $\omega_3/\omega_1$  en función de  $\eta$ .

Como para el caso de simetría axial, la introducción del índice  $n = (m^2 - m'^2)/2$  en la suma, simplifica la expresión de la función de correlación angular. Así, se obtiene:

$$G_{kk}(t) = S_{k0}(\eta) + \sum_{n=1}^3 S_{kn}(\eta) \cos[\omega_n(\eta)t] \quad , \quad (30)$$

donde los valores  $\omega_n$  representan la diferencia entre los autovalores para la energía de la ec.(28):

$$\begin{aligned}\omega_1 = |E_{3/2} - E_{1/2}| &= \frac{2}{3} \alpha \omega_Q \operatorname{sen} \left( \frac{1}{3} \cos^{-1} \beta \right) , \\ \omega_2 = |E_{5/2} - E_{3/2}| &= \frac{2}{3} \alpha \omega_Q \operatorname{sen} \left[ \frac{1}{3} (\pi - \cos^{-1} \beta) \right] , \\ \text{y } \omega_3 = |E_{5/2} - E_{1/2}| &= \frac{2}{3} \alpha \omega_Q \operatorname{sen} \left[ \frac{1}{3} (\pi + \cos^{-1} \beta) \right] ,\end{aligned}\tag{31}$$

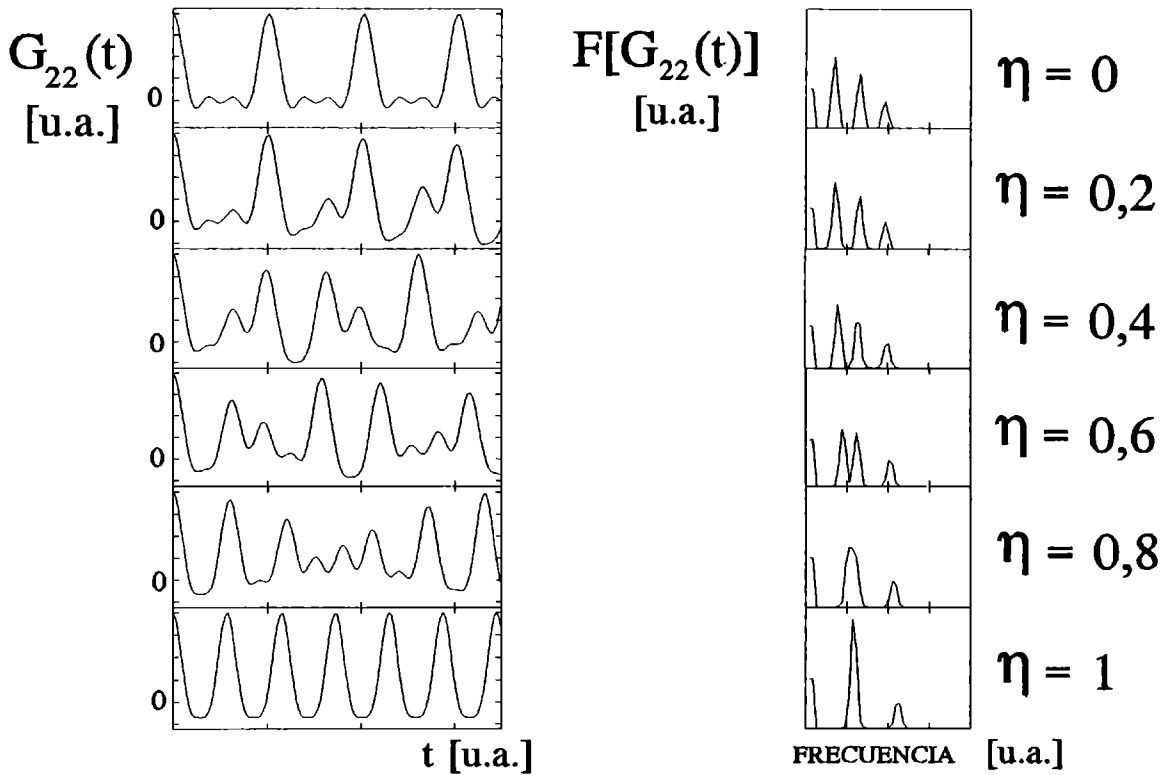


Figura 4: factor de perturbación en función del parámetro  $\eta$  (izquierda). A la derecha aparecen las transformadas de Fourier para cada caso.

con la regla de suma  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ . En la Fig.3 se puede observar que el cociente  $\omega_1/\omega_2 = 2$  para el caso de simetría axial y que  $\omega_2/\omega_1 < 2$  para interacciones sin esta simetría.

Las diferentes frecuencias  $\omega_n$  de la interacción se pueden expresar en función de  $\omega_0$  a través de un factor que depende de  $\eta$ ,  $g(\eta)$ , de la siguiente forma:

$$\omega_n = \frac{4l(2l-1)}{2\pi} g_n(\eta) \omega_Q\tag{32}$$

En el caso particular de  $l=5/2$  la relación se reduce a:

$$\omega_n = \frac{20}{\pi} g_n(\eta) \omega_Q \quad . \quad (33)$$

La dependencia de  $g_n$  con  $\eta$  aparece en la Fig.3. En la Fig.4 se muestra la dependencia del factor de perturbación (ec.(28)) para  $k=2$ ,  $G_{22}(t)$ , con el parámetro de asimetría  $\eta$ .

Los coeficientes  $S_{kn}$  definidos en la ec.(27) también dependen de  $\eta$ .

El factor de perturbación  $G_{22}(t)$  (ec.(30)) para diversos valores de  $\eta$  se muestra en la Fig.4. Nótese que en los casos extremos ( $\eta=1$  y  $\eta=0$ ) las figuras exhiben una característica regular, pues las frecuencias son múltiplos enteros unas de otras.

### I.3 - PERTURBACIONES DEPENDIENTES DEL TIEMPO.

Debido a colisiones atómicas en gases, al movimiento de las moléculas en un líquido o a la difusión de vacancias en un sólido, el gradiente de campo eléctrico o el campo magnético (CM) que interactúa con el momento cuadrupolar eléctrico o dipolar magnético de un estado nuclear respectivamente, puede experimentar fluctuaciones. Estas fluctuaciones producen variaciones en el número de ocupación de los subniveles magnéticos  $m$  correspondientes al spin nuclear del estado intermedio (de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$ ) con la consiguiente perturbación de la correlación angular. En adelante supondremos: que las fluctuaciones corresponden a un proceso estacionario y que el valor promedio de las mismas es nulo. Existen dos modelos límites para las distribuciones al azar de las moléculas en un líquido, o más generalmente, para la reorientación del GCE y del CM en el núcleo, i.e. los modelos de difusión y de colisiones fuertes.

El modelo difusivo supone que la reorientación del eje de la molécula se realiza a través de una ecuación difusiva, es decir que la reorientación tiene lugar a través de numerosas y pequeñas variaciones angulares (saltos angulares). Existe una fuerte correlación entre las orientaciones del eje de la molécula antes y después de una colisión. Por el contrario, en el modelo de colisión fuerte, no existe correlación entre la orientación inicial y final, sino que todas las orientaciones alcanzadas por una colisión son igualmente probables. Esta situación se conoce como "aproximación de orientación al azar" (random phase approximation).

Para los movimientos de una molécula en un líquido la situación es intermedia entre los dos límites mencionados, dependiendo del tamaño de la molécula y de su masa comparadas con las del solvente. En un sólido, mientras tanto, el proceso de difusión de vacancias, por ejemplo, conduce a reorientaciones del GCE a través de ángulos grandes.

La perturbación de la correlación angular depende del valor relativo de tres características temporales:

- el tiempo entre dos fluctuaciones consecutivas (tiempo de correlación),  $\tau_c$
- la inversa del promedio de la frecuencia de interacción,  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$
- el tiempo de observación, es decir: el tiempo  $t$  diferencial y el tiempo integral,  $\tau_N$ , para experimentos PAC.

Los casos límite para relajaciones rápidas y lentas está caracterizado por las relaciones  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c \ll 1$  y  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c \gg 1$  respectivamente, donde  $\langle \omega^2 \rangle = \langle \omega_Q^2 \rangle$  para interacciones cuadrupolares puras y  $\langle \omega^2 \rangle = \langle \omega_L^2 \rangle$  para una relajación magnética.

En sólidos, la perturbación diferencial o integral en el tiempo puede ser calculada exactamente, al menos en principio, usando la teoría estocástica de Blume [1] para todos los valores del tiempo de correlación  $\tau_c$ , o sea para todos los valores de  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c$ , proporcionando el número (finito) de diferentes estados estocásticos del entorno fluctuante. Los cálculos requieren la diagonalización de matrices de  $n(2I+1)^2$ , siendo  $n$  el número de estados estocásticos diferentes e  $I$  el spin nuclear del estado intermedio.

En gases y líquidos, se deben realizar aproximaciones por el gran número de estados estocásticos, es decir por las posibles orientaciones para un campo eléctrico o magnético hiperfino

fluctuante. Si suponemos que el modelo de difusión es válido para las reorientaciones, el factor de perturbación puede ser calculado para  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c \ll 1$  y  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c \gg 1$  usando la teoría de perturbaciones. Así encontramos la teoría de Abragam y Pound [1] en la región de relajaciones rápidas y la relajación cuadrupolar de un movimiento lento de moléculas en el límite de relajaciones lentas (límite adiabático).

Por otro lado, suponiendo una interacción isotropa, el modelo de Scherer-Blume [1], que a su vez emplea el modelo de colisiones fuertes (aproximación de fases al azar), permite que los factores de perturbación sean calculados para tiempos arbitrarios de correlación  $\tau_c$  independientemente del valor de  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ . Esto puede ser usado como una interpolación entre las regiones de relajaciones rápidas y lentas, en las cuales la aproximación de distribuciones de fases al azar puede no valer estrictamente.

### 1.3.1 - Relajaciones Rápidas (Modelo de Abragam y Pound).

Para tiempos de correlación  $\tau_c$  mucho más pequeños que los tiempos de observación, i.e.  $\tau_c \ll t$  y  $\tau_c \ll T_N$  para tiempos diferenciales y tiempos integrales de medición, respectivamente, y para perturbaciones lo suficientemente débiles como para que se cumpla que  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c \ll 1$  ( $\langle \omega^2 \rangle$  representa al promedio de todas las frecuencias posibles), el factor de perturbación está dado por la expresión exponencial<sup>[31]</sup>:

$$G_{kk} = e^{-\lambda_k t} \quad (34)$$

Para el factor de perturbación integrado se obtiene:

$$\overline{G_{kk}(\infty)} = \frac{1}{1 + \lambda_k \tau_N} \quad (35)$$

La constante de relajación  $\lambda_k$  depende del tipo de interacción. Para fluctuaciones al azar, clásicas, con un GCE axialmente simétrico,  $\lambda_k$  está dado por:

$$\lambda_k = \frac{3}{5} \langle \omega_Q^2 \rangle \tau_c k(k+1)[4I(I+1) - k(k+1) - 1] \quad , \quad (36)$$

donde:

$$\langle \omega_Q^2 \rangle = \frac{e^2 Q^2}{\hbar^2 16 I^2 (2I-1)^2} \langle V_z^2 \rangle \quad , \quad (37)$$

y para fluctuaciones clásicas de un campo magnético por:

$$\lambda_k = \frac{1}{3} k(k+1) \langle \omega_L^2 \rangle \tau_c \quad , \quad (38)$$

con:

$$\langle \omega_L \rangle = \frac{g_N^2 \beta_N^2}{\hbar^2} \langle H^2 \rangle \quad (39)$$

En el modelo de Abragam y Pound la función de distribución de los campos eléctrico y magnético fluctuantes,  $W(\omega)$ , no se conoce. Sólo su segundo momento

$$\langle \omega^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} W(\omega) \omega^2 d\omega \quad (40)$$

aparece en las ecuaciones (36) y (38).

### 1.3.2 - Relajaciones Lentas (Aproximación adiabática).

Para movimientos rápidos de moléculas en un líquido o para pequeñas moléculas en soluciones viscosas, puede cumplirse la condición  $\langle \omega_0^2 \rangle^{1/2} \tau_c \gg 1$ . Suponiendo un modelo de difusión aplicable a moléculas que registran movimientos lentos con una simetría axial bien definida en su gradiente de campo ( $W(\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$ ), los factores de perturbación diferencial e integral obtenidos despreciando contribuciones no seculares son:

$$G_{kk} = e^{-\lambda_k t} G_{kk}^{estat}(t) \quad (41)$$

es decir:

$$G_{kk} = e^{-\lambda_k t} \sum_{n=0}^{n_{max}} S_{kn} \cos(n\omega_0 t) \quad (42)$$

Como era de esperar, el factor de perturbación diferencial es igual al que se tiene para soluciones congeladas ( $G_{kk}^{estat}(t)$ ) modificado por un factor exponencial. La constante de relajación  $\lambda_k$  está dada por:

$$\lambda_k = \frac{1}{\tau_k} = k(k+1) D \quad , \quad (43)$$

donde D es la constante rotacional de difusión. Suponiendo una molécula esférica de radio  $a$  en una solución de viscosidad  $\eta$ ,  $\tau_2$  está dado por:

$$\tau_2 = \frac{4\pi}{3} \frac{a^3 \eta}{kT} \quad (44)$$

El factor de perturbación integral está dado por:

$$\overline{G_{kk}(\infty)} = \frac{\tau_{eff}}{\tau_N} \sum_{n=0}^{n_{max}} S_{kn} \frac{1}{1 + (n\omega_0 \tau_{eff})^2} \quad , \quad (45)$$

con  $(1/\tau_{eff}) = (1/\tau_k) + (1/\tau_N)$  y  $\omega_1 = 3\omega_0$  o  $\omega_1 = 6\omega_0$  para spines enteros y semienteros respectivamente.

### 1.3.3 - Modelo de Scherer-Blume (Aproximación de fases al azar).

Para una interacción dinámica pura e isótropa, empleando la aproximación de fases al azar, los factores de perturbación pueden ser calculados exactamente para todos los tiempos de correlación  $\tau_c$  y para todos los valores de  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c$ .

Las perturbaciones diferenciales e integrales son expresadas en términos de los correspondientes factores de perturbación  $G_{kk}^{estat}(t)$  y  $G_{kk}^{estat}(\infty)$  en el límite estático ( $\tau_c \rightarrow \infty$ ). El factor de perturbación diferencial está dado por la ec.(47)<sup>14</sup>, la cual puede ser resuelta por iteraciones por una integral del tipo de Volterra:

$$G_{kk}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_c}} G_{kk}^{estat}(t) + \frac{1}{\tau_c} \int_0^t G_{kk}(t') G_{kk}^{estat}(t-t') e^{-\frac{(t-t')}{\tau_c}} dt' \quad (46)$$

para el factor de perturbación integral se tiene:

$$\overline{G_{kk}(\infty)} = \frac{\overline{G_{kk}^{estat}(\infty, \tau_{eff})}}{1 + \frac{\tau_N}{\tau_c} \overline{(1 - G_{kk}^{estat}(\infty, \tau_{eff}))}} \quad (47)$$

con  $(1/\tau_{eff}) = (1/\tau_c) + (1/\tau_N)$ .

Para obtener los factores de perturbación diferenciales e integrales de las ecuaciones (46) y (47) se deben calcular los factores de perturbación en el límite estático. Suponiendo fluctuaciones clásicas del gradiente de campo magnético o del campo eléctrico axial, se obtiene:

$$G_{kk}^{estat}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(\omega_{mm'}) d\omega \sum_{mm'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & m-m' \end{pmatrix} e^{-i\omega_{mm'} t} \quad (48)$$

donde:

$$\omega_{mm'} = \frac{E_m - E_{m'}}{\hbar} \quad (49)$$

Vimos que en la teoría de Abragam y Pound sólo el segundo momento de la distribución de frecuencias  $\langle \omega^2 \rangle$  debe ser especificado (ec. 40). Aquí, por el contrario, la distribución de frecuencias  $W(\omega)$  causadas por el proceso estocástico debe ser conocida. El factor de perturbación  $G_{kk}(t)$  (ec.(44)) depende fuertemente del valor de  $W(\omega)$  escogido. Bosch y Spehl<sup>16</sup> han calculado el factor de perturbación para un campo magnético clásico fluctuante suponiendo distribuciones tipo  $\delta$ , Gaussiana y uniforme. Para un mismo valor de  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c$  la variación temporal de los factores de perturbación calculados puede variar desde un comportamiento oscilatorio a otro exponencial puro, dependiendo de la distribución  $W(\omega)$ . En situaciones experimentales donde  $W(\omega)$

no es conocido se deben realizar aproximaciones. Bosch y Spehl<sup>61</sup> han determinado también que para tiempos suficientemente grandes ( $t \gg \tau_c$ ) pero independientes de las condiciones de la interacción, i.e. para valores arbitrarios de  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c$  los factores de perturbación diferenciales en el tiempo siguen siempre un comportamiento exponencial simple:

$$G_{kk}(t) = (1 - \lambda_k \tau_c) e^{\lambda_k t} \quad \text{para } t > \tau_c, \quad (50)$$

donde  $\lambda_k = (1 - C_k(\infty)) / \omega_c$ , y  $C_k(\infty)$  depende del tipo de interacción. Para una relajación cuadrupolar isótropa debida a gradientes de campo eléctrico axialmente simétricos tenemos:

$$C_k(\infty) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} S_{kn} e^{[-(3n)^2 \langle \omega_Q^2 \rangle \tau_c^2]} \quad \text{para } I \text{ entero} \quad (51)$$

y

$$C_k(\infty) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} S_{kn} e^{[-(6n)^2 \langle \omega_Q^2 \rangle \tau_c^2]} \quad \text{para } I \text{ semientero},$$

donde  $\langle \omega_Q^2 \rangle$  está definido en la ec.(37). Para relajaciones debidas a campos magnéticos clásicos se obtiene de forma similar:

$$C_k(\infty) = \frac{1}{2k+1} \left( 1 + 2 \sum_{N=1}^k e^{-N^2 \langle \omega_L^2 \rangle \tau_c^2} \right), \quad (52)$$

donde  $\langle \omega_L^2 \rangle$  está dada por la ec.(37).

Los factores de perturbación integrales están dados, aproximadamente, por:

$$\overline{G_{kk}(\infty)} \approx \frac{C_k(\infty)}{1 + \frac{\tau_N}{\tau_c} (1 - C_k(\infty))} \quad (53)$$

Las ecuaciones (50) a (54) representan una extensión de la teoría de Abragam y Pound. El decaimiento exponencial hallado para el factor de perturbación diferencial surge como consecuencia de la condición  $\tau_c \ll t$ . Las ecuaciones (50) a (54) se reducen a lo mismo para  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c \ll 1$ . La restricción que implica la condición  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \tau_c \ll 1$ , por lo tanto, sólo determina la expresión para la constante de relajación pero no necesariamente para la forma exponencial del factor de perturbación diferencial. Por otro lado, la expresión general dada en la ec.(44), válida para todos los tiempos de correlación y valores de la interacción, puede ser usada para extender el límite de Abragam y Pound a valores mayores de  $\tau_c$  ( $\tau_c \approx \tau_N$ ) pero la condición sobre la interacción  $\omega_{\text{off}} \tau_c \ll 1$  debe mantenerse:

$$G_{kk}(\infty) = \left( 1 + \frac{\omega_{\text{off}}^2 \tau_N \tau_c}{1 + \frac{\tau_c}{\tau_N}} \right)^{-1}, \quad (54)$$

donde:

$$\omega_{\text{eff}}^2 = \frac{3}{5} k(k+1) [4I(I+1) - k(k+1) - 1] \langle \omega_Q^2 \rangle \quad (55)$$

y

$$\omega_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{3} k(k+1) \langle \omega_L^2 \rangle \quad (56)$$

para fluctuaciones de GCE y CM axialmente simétricos respectivamente.

### 1.3.4 - Teoría estocástica para un número finito de estados estocásticos (Teoría de Blume).

La teoría estocástica permite el cálculo de factores de perturbación para tiempos de correlación e interacciones arbitrarios. El hamiltoniano estocástico  $\hat{H}_{st}(t)$ , que describe la interacción entre el núcleo en el estado intermedio y su entorno, quien está modificando sus características al azar entre un número finito de posibles estados  $V_1, V_2, \dots, V_n$ , puede ser escrito como:

$$\hat{H}_{st} = \sum_j V_j f_j(t) \quad , \quad (57)$$

donde  $f_j(t)$  son las funciones estocásticas definidas de manera que para un dado tiempo  $\tau$  sólo una de ellas sea no nula, i.e.

$$\begin{aligned} f_j =_a(\tau) &= 1 \\ f_j \neq_a(\tau) &= 0 \end{aligned} \quad (58)$$

El subíndice  $a$  representa el estado del entorno a ese tiempo. Los operadores  $V_j$  generalmente no conmutan y así, aplicando el mismo hamiltoniano estocástico a diferentes tiempos  $t$  y  $t'$ :

$$[\hat{H}_{st}, \hat{H}_{st'}] \neq 0$$

El factor de perturbación diferencial para núcleos orientados al azar está dado entonces por<sup>(7)</sup>:

$$\begin{aligned} G_{kk} &= \sum_{m_1, m_2, N} (-1)^{2I+m_1+m_2} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_1 & m_1 & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_2 & -m_2 & N \end{pmatrix} \times \\ &\sum_{a,b} p_a \langle b \ m_2 \ m_2 | \exp \left[ \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{st}^x + \hat{R} \right) t \right] | a \ m_1 \ m_1 \rangle \end{aligned} \quad (60)$$

Aquí  $p_a$  es la probabilidad estacionaria a priori de encontrar un entorno extranuclear en el estado  $|a\rangle$ ,  $H_{st}^x$  es el operador de Liouville adjunto al hamiltoniano  $H_{st}$ . La matriz  $R$  contiene las probabilidades de transición por unidad de tiempo  $w_{a \rightarrow b}$  para que el sistema "salte" de un estado  $|a\rangle$  a otro  $|b\rangle$ . Los elementos de matriz de  $H_{st}^x + R$  están dados por:



$$\begin{aligned}
\langle b \ m_2 \ m_2 | \hat{R} | a \ m_1 \ m_1 \rangle &= \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_1 m_2} w_{a-b} \\
\langle a \ m_2 \ m_2 | \hat{R} | a \ m_1 \ m_1 \rangle &= -\delta_{m_1 m_2} \delta_{m_1 m_2} \sum_{b \neq a} w_{a-b}
\end{aligned} \tag{61}$$

$$\begin{aligned}
\langle b \ m_2 \ m_2 | \hat{H}_n^x | a \ m_1 \ m_1 \rangle &= \delta_{ab} \langle m_2 \ m_2 | \hat{V}_a^x | m_1 \ m_1 \rangle \\
&= \delta_{ab} [\delta_{m_1 m_2} \langle m_2 | \hat{V}_a | m_1 \rangle - \delta_{m_1 m_2} \langle m_1 | \hat{V}_a | m_2 \rangle]
\end{aligned}$$

Para la probabilidad de transición la regla de suma,

$$\sum_a w_{a-b} = 1 \quad , \tag{62}$$

y el principio de balance detallado, i.e.

$$P_a w_{a-b} = P_b w_{a-b} \quad , \tag{63}$$

son fijos. La matriz R contiene toda la información acerca de las propiedades estocásticas del entorno. En general, la probabilidad de transición por unidad de tiempo desde un estado  $|a\rangle$  a diferentes estados  $|b\rangle$ ,  $|c\rangle$  puede ser diferente ( $w_{a-b} \neq w_{a-c}$ ). En la aproximación de fases orientadas al azar todas las probabilidades de transición son iguales ( $w_{a-b} = w_{a-c} = w$ ). Adoptando la hipótesis, el tiempo de correlación  $\tau_c$  viene dado por:

$$\tau_c = \frac{1}{n w} \quad , \tag{64}$$

siendo  $n$  el número de estados estocásticos diferentes que puede alcanzar el sistema.

Como se ha visto, la teoría estocástica llega a cubrir un amplio rango de situaciones físicas realistas que se pueden presentar. No obstante, las matrices de correlaciones angulares perturbadas incrementan rápidamente su argumento con el spin  $l$  del estado intermedio (la dimensión de las mismas es  $n(2l+1)^2$ ) y su diagonalización resulta, en la práctica, dificultosa en numerosos casos. Por ejemplo, el factor de perturbación causado por un GCE axialmente simétrico, con igual probabilidad de salto a través de los vértices de un cubo en cuyo centro existe un núcleo radioactivo, se puede calcular como una función de la probabilidad de transición  $w$  por período de precesión  $T_0 = 20h/(3e^2qQ)$  para un spin  $l = 5/2$  (como para el caso del  $^{111}\text{In}$ ,  $^{181}\text{Hf}$  y  $^{89}\text{Mo}$  empleados en nuestros experimentos). En estas condiciones nos encontramos con matrices de 144 por 144 para diagonalizar. Usualmente estos cálculos son realizados por métodos computacionales. Como se puede observar en la Fig.5, el comportamiento periódico del factor de perturbación de la muestra policristalina desaparece para  $\tau_c = T_0/8$ , i.e.  $\omega_0 \tau_c = \pi/24$ , donde el espectro se aproxima a un decaimiento exponencial simple para  $\tau_c = T_0/80$ , i.e.  $\omega_0 \tau_c = \pi/240$  (límite de Abragam y Pound).

### 1.3.5 - Aproximación del modelo estocástico de Blume por modelos adiabáticos para el análisis de experimentos TDPAC.

A raíz de las dificultades que se presentan en la práctica para la diagonalización de las matrices de los factores de perturbación, y que fueron expuestas al final del punto anterior, Baudry y Boyer<sup>(61)</sup> desarrollaron un procedimiento para calcular los factores de perturbación diferenciales

para el caso de un spin  $I=5/2$  para el estado intermedio de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$ , cuyo momento cuadrupolar está acoplado con un GCE axialmente simétrico. El mismo consiste en ajustar dichos factores con expresiones relativamente sencillas obtenidas a partir de los llamados "modelos de relajación isótropa" desarrollados por Abragam y Pound<sup>[3]</sup> y Marshall y Meares<sup>[9]</sup> en el límite de fluctuaciones rápidas y lentas respectivamente.

Los modelos considerados resultan capaces de describir los fenómenos de relajación a través de la constante de relajación  $\lambda$ . Esta constante describe las relajaciones de los spines en los modelos isótropos y aparece relacionada con la frecuencia de saltos introducida en el tratamiento estocástico del problema (teoría de Blume). En cuanto al procedimiento de cálculo, Baudry y Boyer comenzaron por considerar la situación en la cual un nivel intermedio de un núcleo radioactivo experimenta un GCE no nulo (lo que en la práctica está representado por un entorno no cúbico del núcleo sonda) superpuesto a un GCE fluctuante axialmente simétrico. Las direcciones en las cuales están permitidos los "saltos" de las orientaciones discretas están definidas por los vértices y/o los centros de las caras de un cubo centrado en la sonda. Para una muestra policristalina sin textura se obtiene la siguiente expresión para el factor de perturbación:

$$G_{kk}(t) = \sum_{m_1, m_2, n} (-1)^{2I+m_1+m_2} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_1 & m_2 & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_2 & -m_2 & n \end{pmatrix} \times \sum_{a,b} \langle b \ m_2 \ m_2 \mid \exp(\hat{B}t) \mid a \ m_1 \ m_2 \rangle \quad (65)$$

donde  $B$  es el operador de Liouville que incluye a los operadores de Liouville contruidos a partir de los Hamiltonianos de los diferentes estados estocásticos y la matriz de relajación describe las transiciones entre dichos estados. La existencia de un campo estático puede ser considerada incorporando una contribución estática adicional a la parte del Hamiltoniano de  $B$ .

Siguiendo a Winkler y Gerdau<sup>[10]</sup>, Baudry y Boyer<sup>[8]</sup> calcularon los elementos de matriz introduciendo en la ec.(65) una expansión en serie de potencias del operador exponencial  $\exp(Bt)$ . En este caso determinaron que la serie converge lentamente y que el radio de convergencia es algo pequeño, i.e. del mismo orden que el período de la frecuencia cuadrupolar. En el mismo sentido, se encontró que el método de Jacobi propuesto por Eberlein [ ] para la diagonalización de matrices no hermíticas es de una convergencia muy lenta. Frente a esta situación se realizaron cálculos empleando un método eficiente de triangularización Q-R incluido en la subrutina COMQR2 de EISPACK System<sup>[11]</sup>. Esta subrutina fue modificada para la obtención de los autovalores y autovectores. Se emplearon máquinas PRIME 9955 y CRAY-XMP. El factor de perturbación se ajustó a la ec.(41) (para  $k=2$ ), válida estrictamente sólo bajo condiciones asintóticas.  $G^{estat}$  está dado por la expresión usualmente empleada para el factor de perturbación correspondiente al GCE en muestras policristalinas (ec.(32)).

Para pasar a describir los resultados obtenidos, previamente debemos especificar algunas notaciones. De aquí en más designaremos como  $\omega_1^s$  y  $\omega_1^f$  a las frecuencias cuadrupolares fundamentales asociadas con las componentes estática y fluctuante respectivamente. La frecuencia de salto  $w$  del tensor GCE fluctuante entre dos orientaciones diferentes y la constante de relajación del spin,  $\lambda$ , son expresadas en las mismas unidades que las frecuencias cuadrupolares fundamentales. La orientación de la componente  $V_{zz}$  del GCE axial fluctuante puede variar entre los ejes que van del centro de un cubo a los centros de las caras del mismo ( $n=3$ ) o a sus vértices ( $n=4$ ). El caso con  $n=7$  se presenta cuando la componente  $V_{zz}$  puede variar de orientación de acuerdo a ambas posibilidades simultáneamente.

Consideremos primero el caso donde el GCE es nulo ( $\omega_1^s = 0$ ). Aquí las relaciones asintóticas entre la constante de relajación  $\lambda$  y la frecuencia de salto  $w$  resultan válidas en una buena aproximación dentro de un rango amplio de valores. Así, es posible afirmar que la relación:

$$\lambda = (N-1) w \quad (66)$$

es válida para aquella región donde se verifica que:

$$w < \omega_0^f, \quad (67)$$

y que vale la aproximación:

$$\lambda = 100 \left( \frac{\omega}{6} \right)^2 \frac{1}{n w} \quad (68)$$

donde se cumple que:

$$w > 20 \omega_0^f \quad (69)$$

La Fig.6 ilustra como esta aproximación mejora a medida que el valor de  $n$  aumenta<sup>[8]</sup>. Este efecto es más pronunciado en aquella región donde la frecuencia de salto  $w$  es alta.

Para  $\omega_1^f < w < 20\omega_1^f$ , el factor de perturbación no puede ser reproducido en forma apropiada con un factor de atenuación exponencial simple. En esta región, la descripción de la relajación del spin nuclear con una simple dependencia exponencial con el tiempo resulta una pobre aproximación. De todas formas es importante notar que en este caso la relajación es máxima cuando el tiempo de residencia  $\tau_R = 1/(n-1)w$  sobre un dado estado estocástico es del orden de  $1/10(\omega_0^f)^{-1}$ . Además, se cumple que  $\lambda_{m\acute{a}x} \approx 1/2\omega_0^f$  independientemente del valor de  $n$ . Esta relación provee una estimación de la frecuencia cuadrupolar, lo cual puede ser interesante cuando regímenes de relajaciones lentas escapan a nuestra observación, como en el caso que se presenta para los líquidos.

En la práctica, en las mejores condiciones, el valor confiable más bajo de  $\lambda$  medible mediante un experimento TDPAC es  $\lambda_{min} \approx 1/10(2\pi/T)$ , el cual corresponde a una atenuación del 10% en la amplitud del factor de perturbación experimental ( $T \approx 10^7$ s para experimentos con  $^{181}\text{Ta}$ ). Combinando las dos estimaciones sobre los valores máximo y mínimo de  $\lambda$  podemos concluir en que un fenómeno de relajación es detectable sólo si  $\omega_1^f > 1/T$ .

La situación es esencialmente similar cuando se adiciona un GCE estático en el entorno de la sonda. A través del método de calculo descrito se puede determinar que la relación

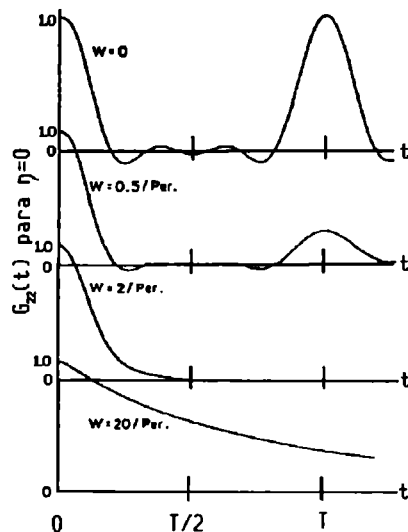


Figura 5:  $G_{zz}(t)$  de un GCE axial en una muestra policristalina. El GCE fluctúa al azar con  $\tau_c = 1/4w$  entre los cuatro ejes trigonales de un cubo [8].

$$\lambda = (n-1) \omega \quad (70)$$

resulta una buena aproximación en aquella región (de frecuencias bajas de salto) donde se cumple que:

$$\omega_0^f > \omega_0^s, \quad (71)$$

y también que la presencia de una interacción estática adicional no modifica las relaciones  $\lambda = \lambda(\omega)$  a ambos lados de la región de alta relajación.

Para

$$\omega_0^f < \omega_0^s, \quad (72)$$

en el régimen de relajaciones bajas, se cumple que:

$$\lambda = \alpha (n-1) \omega, \quad (73)$$

con  $\alpha < 1$ , disminuyendo conforme el cociente  $\omega_1^f/\omega_1^s$  también lo hace.

La relación  $\lambda_{\text{máx}} = 1/2\omega_1^f$  se verifica aproximadamente para  $\omega_1^f > \omega_1^s$ , pero el máximo de la curva  $\lambda(\omega)$  disminuye rápidamente para  $\omega_1^f < \omega_1^s$ .

Concluyendo, podemos decir que los efectos de relajación en experimentos PAC producidos por difusión atómica en sólidos puede ser analizado apropiadamente en amplios dominios de frecuencias de salto mediante la incorporación de un factor exponencial simple. La constante de relajación así introducida guarda una sencilla relación con la frecuencia de salto. Concretamente, en la presente tesis, se determina la energía de activación de las vacancias de oxígeno en  $\text{CeO}_2$  mediante un sencillo ajuste del factor de perturbación empleando la igualdad (68) determinando el valor de  $\lambda$ . Posteriormente se obtiene la frecuencia de salto del mencionado defecto, y a partir de allí, conociendo el valor del factor preexponencial, la energía de activación  $E_0$  del mismo.

## REFERENCIAS.

- [1] - *H.Frauenfelder y R.M.Steffen*, "Angular Correlations, en Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy", ed. K.Siegbahn, North Holland (1965).
- [2] - *K.Alder y R.M.Steffen*, "Emission and Absorption of Electromagnetic Radiation" en "The electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy", ed. W.D.Hamilton, North Holland (1975).
- [3] - *A.Abragam y R.V.Pound*, Phys.Rev. 92 (1953) 943.
- [4] - (Scherer-Blume)

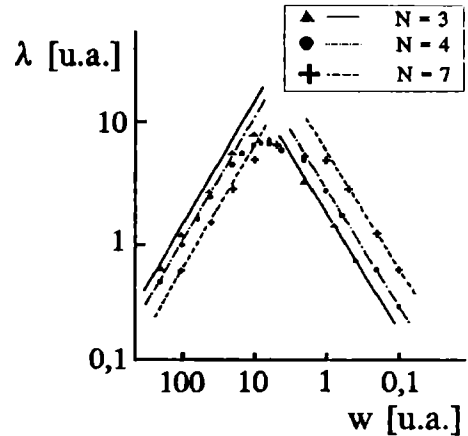


Figura 6: Constante de relajación  $\lambda$  (para  $l=5/2$ ) en función de la frecuencia de salto  $w$  para diferentes números de estados estocásticos ( $N$ ) [8].

- [5] - Bosch-Spell
- [6] - "
- [7] - *M. Blume*,  
Phys.Rev **174** (1968) 351.
- [8] - *A. Baudry y P. Boyer*,  
Hyp.Int. **35** (1987) 803.
- [9] - *A.G. Marshall y C.F. Mears*,  
J.Chem.Phys. **56** (1972) 1226.
- [10] - *H. Winkler y E. Gerdau*,  
Z.Physik **262** (1973) 363.
- [11] - *B.T. Smith*,  
Matrix eigensystem routines-EISPAK Guide Lectures notes in Computers Science, 6,  
Springer Verlag (1974).



## CAPITULO II.

### - CONDICIONES EXPERIMENTALES.

#### INDICE DEL CAPITULO.

<i>II.1 - Técnica experimental: obtención y tratamiento de los datos.</i>	29
II.1.1 - Medida de la correlación angular: equipo experimental.	29
II.1.2 - Tratamiento de los datos y determinación de los parámetros hiperfinos experimentales. Correcciones debidas a factores geométricos. Correcciones debidas a la resolución temporal finita del equipo. Efectos producidos por inhomogeneidades en el gradiente de campo eléctrico: distribución de frecuencias. Expresión de la relación de asimetría: obtención de los parámetros hiperfinos.	31
<i>II.2 - Sondas TDPAC utilizadas.</i>	35
II.2.1 - Sondas producidas "in situ" por irradiación con neutrones térmicos: el <sup>99</sup> Mo.	35
II.2.2 - Sondas introducidas por implantación iónica: el <sup>181</sup> Hf.	36
II.2.3 - Sondas introducidas químicamente o por difusión: el <sup>111</sup> In.	36
<i>Referencias.</i>	37





## II.1 - TECNICA EXPERIMENTAL: OBTENCION Y TRATAMIENTO DE LOS DATOS.

### II.1.1 - Medida de la correlación angular: equipo experimental.

#### Introducción.

Describiremos a continuación el arreglo experimental destinado a obtener los parámetros hiperfinos  $V_{zz}$  y  $\eta$  del GCE que interactúa con el momento cuadrupolar eléctrico de un estado nuclear determinado de un dado conjunto de núcleos radioactivos inmersos en la muestra. Este conjunto está caracterizado por tener una dirección preferencial de emisión para la primera radiación de una cascada. Para ello, en la práctica, se debe determinar el número de emisiones sucesivas  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  (coincidencias) desde dichos núcleos, en función del tiempo entre las mismas y del ángulo entre las direcciones de las mencionadas emisiones. A partir de las coincidencias experimentales es posible obtener el factor de perturbación experimental (sección II.1.1). De este factor experimentalmente obtenido se obtendrán los parámetros hiperfinos experimentales, tratando de reproducir la función de perturbación experimental proponiendo aquellos valores para los parámetros que maximicen el acuerdo (sección I.1.2).

#### El equipo experimental.

El equipo experimental está destinado a determinar el número de emisiones sucesivas  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  provenientes del mismo núcleo, llamadas coincidencias, en función del ángulo entre las direcciones de emisión ( $\theta$ ) y de la diferencia de tiempo entre ambas emisiones ( $t$ ). Para ello se debe contar con un arreglo tal que sea capaz de detectar la radiación gama, determinando su energía y el instante en que se produce la detección. También debe ser posible determinar si dos radiaciones detectadas, una con energía  $\gamma_1$  y otra con energía  $\gamma_2$ , provienen del mismo núcleo y acumular el número de estos eventos en función de  $\theta$  y  $t$  con una resolución temporal tal que pueda distinguir entre diferencias de tiempo del orden de las décimas de ns (la vida media del nivel intermedio de una cascada  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  puede ser de unos pocos ns).

En la Fig.1 se muestra un arreglo típico provisto de tres *detectores*<sup>1</sup>. La radiación proveniente de la muestra incide sobre los cristales centelladores de los detectores (Rojo (R), Azul (A) y Verde (V) en la Fig.1) que se hallan acoplados ópticamente a fotomultiplicadores. Cada detector provee dos pulsos eléctricos, uno de ánodo (pulso rápido) que lleva información referida al instante en que se produce la detección, y otro de dinodo (pulso lento) que contiene información sobre la energía del fotón detectado (más precisamente se trata de la energía que libera el cristal luego de interactuar con el fotón, ya sea cuando éste entrega toda su energía -efecto fotoeléctrico o parte de ella -efecto Compton- luego de interactuar con la materia). Para procesar esta información (tiempo y energía de la emisión) ambos pulsos son dirigidos por diferentes "ramas" electrónicas (rápida y lenta respectivamente) las cuales poseen características propias que a continuación se detallan.

#### Rama rápida.

El pulso de ánodo resulta un pulso saturado, de rápido crecimiento inicial (rise-time) para favorecer la determinación del instante de detección del fotón. Todos estos pulsos son introducidos

---

<sup>1</sup>Los resultados de la presente tesis se han obtenido con equipos de dos, tres y cuatro detectores, pero la descripción de un equipo con tres que hacemos aquí es ilustrativa de las características de un equipo de correlaciones angulares y no resta generalidad al posterior tratamiento de los datos que se describe en este capítulo (sección II.1.1). Una descripción de un equipo con dos y con cuatro detectores puede ser encontrada en las refs. [1] y [2] respectivamente.

desde cada detector a una unidad denominada *Discriminador a Fracción Constante* (CFD), donde se eliminan, mediante un nivel variable de discriminación, las señales espurias. El CFD genera pulsos lógicos triangulares a la salida (uno por cada pulso proveniente del ánodo que supere el umbral establecido en el CFD). Del par de detectores que interviene en la coincidencia, el que detecta  $\gamma_1$  genera un pulso lógico que se utiliza como comienzo ("start") y el que hace lo propio con  $\gamma_2$  genera otro que se usa como finalización ("stop"). Ambos pulsos alimentan a un módulo denominado *Convertidor de Tiempo en Amplitud* (TAC) que genera a la salida un nuevo pulso rectangular de altura proporcional a la diferencia de tiempo entre los pulsos "start" y "stop". Antes de llegar al TAC, los pulsos de salida de los CFD (en el arreglo que ilustra la Fig.1 sólo para los detectores fijos -verde y azul-) pasan por una *Unidad de Coincidencias* (CO) encargada de duplicar el ancho de los pulsos de salida de las unidades CFD. Las salidas del módulo CO se introducen a un *Mezclador* (Mixer), el cual funciona como una compuerta OR (acepta pulsos de uno u otro detector) para los pulsos "stop". A la salida del mezclador se encuentra un *retardo fijo* (Delay) que permite ajustar la diferencia de tiempos entre los pulsos "start" y "stop". Por cada pulso "start" que llega al TAC, éste produce un pulso de validación llamado "true start" que ingresa a la

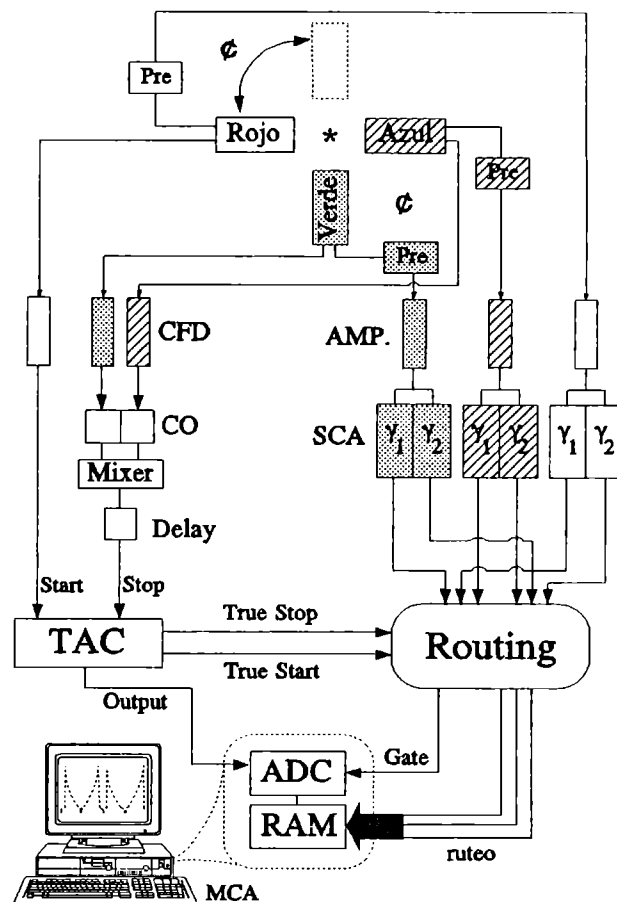


Figura 1: diagrama del equipo experimental TDPAC descrito en la sección III.1 (recreación de [3]).

Unidad de Direccionamiento o Circuito de Coincidencias Lentas ("Routing") para convalidar en este módulo los pulsos provenientes de la "rama lenta" (lo mismo sucede con los pulsos "stop": el TAC los recibe en su entrada y genera un pulso "true stop" a la salida).

### Rama lenta.

El pulso de dinodo posee una altura proporcional a la energía detectada, el mismo es conformado en el *Preamplificador* (Pre) y amplificado en el *Amplificador* (AMP). Un *Analizador Mono Canal* (SCA) se encarga de seleccionar, para cada detector, aquellos pulsos cuya altura corresponda a la energía de los fotones que participan en la correlación  $\gamma_1\text{-}\gamma_2$  de interés (una por cada SCA). Las salidas de los SCA resultan pulsos lógicos que ingresan luego al Routing.

Hasta ahora hemos analizado las ramas rápida y lenta del circuito que posee el equipo; los pulsos originados en el ánodo y en el dinodo del detector han generado nuevos pulsos que, proviniendo de ambas ramas, han ingresado en la Unidad de Direccionamiento (para detalles sobre la puesta a punto del equipo el lector interesado podrá consultar la referencia [3] y las que allí se citan). Veamos a continuación como son analizados y direccionados los pulsos a partir de la unidad de Routing (ilustrado en la Fig.2).

La salida de la Unidad de Direccionamiento está conectada a un *Analizador Multicanal*

(MCA). Cuando se registra una coincidencia en el Routing, este entrega un pulso de compuerta ("gate") al MCA para habilitar la entrada de los pulsos provenientes del TAC que contienen la información referida a la diferencia de tiempo entre las emisiones sucesivas. En MCA está compuesto esencialmente por un *Convertidor Analógico a Digital* (ADC) y por una *memoria RAM* (random access memory)<sup>2</sup>. Los pulsos digitalizados en el ADC, mientras la compuerta permanece abierta, son almacenados y enviados al sector de memoria RAM correspondiente en función de la información enviada desde el Routing.

De esta forma se obtienen finalmente, en el MCA, cuatro espectros de coincidencias correspondientes a las cuatro combinaciones  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  posibles (R-V, V-R, R-A y A-R) que es capaz de analizar la unidad de Routing para cada posición entre los detectores. En la práctica, este proceso se realiza a intervalos de tiempo iguales para el detector móvil en dos posiciones diferentes (formando ángulos de 90° y 180° con cada detector fijo). Así, por ejemplo, para un ciclo completo de 24 horas de adquisición tendremos cuatro espectros para cuando el detector rojo y el azul formen un ángulo de 180°, con un tiempo de acumulación de 12 horas, y lo mismo para aquel conjunto de espectros obtenidos cuando el ángulo entre dichos detectores sea 90°. En las secciones siguientes veremos como determinar los parámetros hiperfinos experimentales a partir de estos ocho espectros de coincidencias finalmente obtenidos.

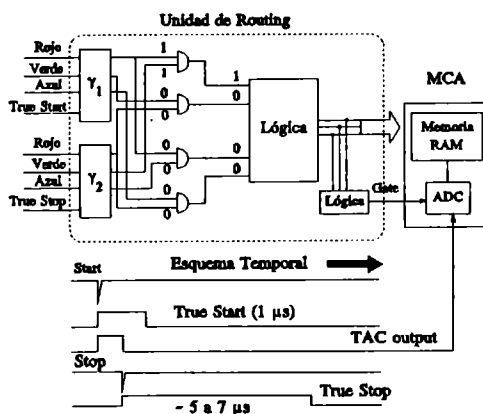


Figura 2: esquema de direccionamiento y validación de las coincidencias electrónicas  $\gamma$ - $\gamma$  (recreación de [3]).

## II.1.2 - Tratamiento de los datos: factor de perturbación experimental.

### Introducción.

Veremos en esta sección que para determinar experimentalmente los parámetros hiperfinos que caracterizan al GCE,  $V_{zz}$  y  $\eta$ , es necesario determinar las coincidencias experimentales, con las que se obtiene el factor de perturbación  $G_{22}(t)$  experimental. En la sección anterior de este capítulo mostramos como se determina el número de coincidencias  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  en función del tiempo  $t$  que transcurre entre ambas emisiones y el ángulo  $\theta$  entre las direcciones en que ambos fotones son emitidos. En síntesis, una coincidencia  $C(\theta, t)$  es el resultado de la detección de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  provenientes del mismo núcleo, en dos detectores (uno para cada emisión) separados un ángulo  $\theta$  y puede expresarse como:

$$C(\theta, t)^{Exp} = A P_1 P_2 \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_C W(\theta, t)^{Exp} e^{-t/\tau} + C^A \quad , \quad (1)$$

donde  $W(\theta, t)$  es la función de correlación angular perturbada teórica definida en la ec.(19) del Cap.I para muestras policristalinas (la que posteriormente será modificada para considerar la influencia de factores experimentales en la correlación);  $A$  es la actividad de la fuente radioactiva;  $P_1$  es la probabilidad de emisión de  $\gamma_1$  por cada desintegración del padre radioactivo de la sonda y  $P_2$  la de

<sup>2</sup>Para el caso del arreglo de tres detectores empleado en las medidas realizadas para la presente Tesis se utilizó una plaqueta PCA de 1024 canales de memoria, correspondiendo 256 canales a cada uno de los cuatro espectros de coincidencias adquiridos simultáneamente.

$\gamma_2$ , respecto de la emisión de  $\gamma_1$ ;  $\epsilon_{1,2}$  son las eficiencias absolutas de los cristales que detectan la radiación  $\gamma_{1,2}$  y  $\epsilon_C$  la del circuito de coincidencias experimental;  $C^A$  es el número de coincidencias accidentales, es decir aquellas en las que las emisiones  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  provienen de distintos núcleos, finalmente  $\tau$  es la vida media del nivel intermedio de la cascada  $\gamma_1-\gamma_2$ .

En la Fig.3 se muestra un espectro típico de coincidencias. El máximo corresponde al número de coincidencias para  $t=0$ . A partir de dicho instante las coincidencias disminuyen siguiendo una comportamiento exponencial, modulado por la frecuencia de la interacción hiperfina. Para tiempos menores que  $t=0$  corresponden coincidencias no causales, por lo tanto aquí las cuentas se acumulan al azar ( $C^A$  en la expresión (1)) y constituyen el número de coincidencias accidentales (provenientes de diferente núcleos) que debe ser restado al número total de coincidencias para obtener un espectro de coincidencias "reales".

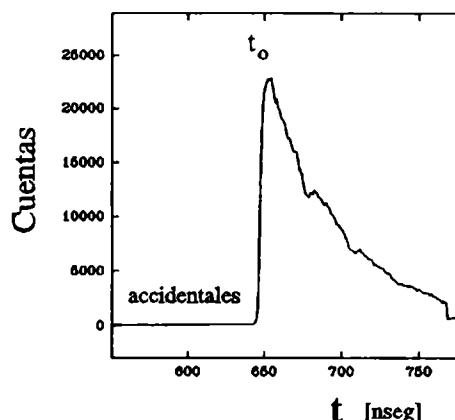


Figura 3: espectro típico de coincidencias experimentales.

#### Correcciones debidas a factores geométricos.

La imposibilidad de trabajar con muestras y detectores puntuales conduce a que la amplitud de la función  $W(\theta, t)$  medida sea inferior a la prevista teóricamente, lo que se traduce en una atenuación de los factores  $A_{kk}$  (ver ec.(19) del Cap.I), no así en el factor de perturbación que resulta independiente de este tipo de efectos. Los cálculos para estas atenuaciones deben ser realizados para cada caso particular de detectores y muestras reales [].

Los efectos del tamaño de la muestra son difíciles de evaluar. En los casos de muestras con simetría axial, coincidente con el eje de rotación de los detectores, las atenuaciones debidas a efectos geométricos disminuyen [].

En la práctica se procura el empleo de muestras homogéneas del menor volumen y de la mayor simetría posibles. En trabajos con  $^{181}\text{Ta}$  [], empleando muestras cilíndricas de un centímetro de altura y dos milímetros de diámetro, el coeficiente  $A_{22}$  de la función de correlación es del orden del 10% para una distancia entre la fuente y cada detector de unos 6 cm.

#### Correcciones debidas a la resolución temporal finita del equipo experimental.

Un experimento de correlaciones angulares consiste esencialmente en la determinación para diferentes valores del ángulo  $\theta$  del valor de la función de correlación  $W(\theta, t)$  entre los dos rayos  $\gamma$  emitidos en cascada por la sonda. Un circuito de coincidencias posee una resolución temporal finita que se traduce por una probabilidad  $r(t', t)$  para que el segundo fotón, emitido a un tiempo  $t$  posterior del instante de la primera emisión, sea detectado como si hubiese transcurrido un tiempo  $t' > t$ . Si admitimos una distribución gaussiana para la función  $r(t', t)$ , su determinación puede llevarse a cabo midiendo emisiones  $\gamma_1-\gamma_2$  simultáneas (por ejemplo los dos fotones provenientes de la aniquilación de un positrón). De esta manera, la función de correlación angular medida tiene la forma<sup>3</sup>:

<sup>3</sup>Sólo consideraremos el término con  $k=2$  (ec.(30) del Cap.I), pues para todas las sondas empleadas en este trabajo el término  $A_{44}$  resulta mucho menor que  $A_{22}$ , lo que justifica la aproximación realizada. En la presentación de las características de cada sonda aparecen los valores de  $A_{kk}$  para  $k=2,4$ .

$$W(\theta, t)^{Exp} = \frac{\int_0^{\infty} W(\theta, t') r(t, t') dt'}{\int_0^{\infty} e^{t'/\tau_N} r(t', t) dt'} = 1 + A_{22}^{Exp} G_{22}^{Exp}(t) P_2(\cos\theta) \quad (2)$$

Y reemplazando  $W(\theta, t)$  en la ec.(2) resulta:

$$G_{22}(t)^{Exp} = \frac{\int_0^{\infty} G_{22}(t') r(t', t) dt'}{\int_0^{\infty} e^{t'/\tau_N} r(t', t) dt'} \quad (3)$$

La resolución en tiempos del equipo experimental se determina por el ancho total a mitad de altura,  $\tau_R$ , de la respuesta temporal obtenida a una excitación tipo delta (emisiones simultáneas). Esta resolución finita se traduce al factor de perturbación experimental  $G_{22}(t)$  como una atenuación de los términos oscilantes del mismo ( $\omega_n$  en las ecs.(30) y (32) del Cap.I). El valor de la resolución del equipo representa una cota para las frecuencias cuadrupolares,  $\omega_Q$ , que se pueden medir, en efecto, se cumple que dichas cotas están dadas por las igualdades:

$$\omega_{MAX} \approx \frac{1}{\tau_R} \quad (4)$$

$$\omega_{MIN} \approx \frac{10^{-3}}{\tau_R}$$

En la Fig.4 se ilustra la respuesta obtenida para un arreglo con detectores de CsF empleando la sonda  $^{111}\text{In}$ . La resolución en este caso es de 0,8 ns.

#### Influencia de las inhomogeneidades del GCE: distribución de frecuencias.

Generalmente se observa en las oscilaciones del factor de perturbación que la amplitud experimental resulta inferior a la calculada. Este fenómeno está ligado al hecho que las correlaciones angulares perturbadas  $\gamma\text{-}\gamma$  no constituyen un método de resonancia y cada cascada  $\gamma_1\text{-}\gamma_2$  detectada contribuye al espectro de coincidencias (no a la amplitud de la señal) de acuerdo a la perturbación que experimenta. En un sólido, las variaciones del entorno de la sonda pueden deberse a la presencia de defectos y/o impurezas. Dichas variaciones se traducen en una distribución adicional de las frecuencias cuadrupolares alrededor de su valor medio  $\omega_Q$ . Si bien la forma de la distribución no resulta conocida a priori, se supone generalmente que ésta es gaussiana o lorentziana. En nuestro caso designaremos con  $\delta$  al ancho a mitad de altura de una distribución lorentziana. El efecto sobre el factor de perturbación  $G_{22}(t)$  es una atenuación de los términos oscilantes. Finalmente el factor de perturbación medido para una

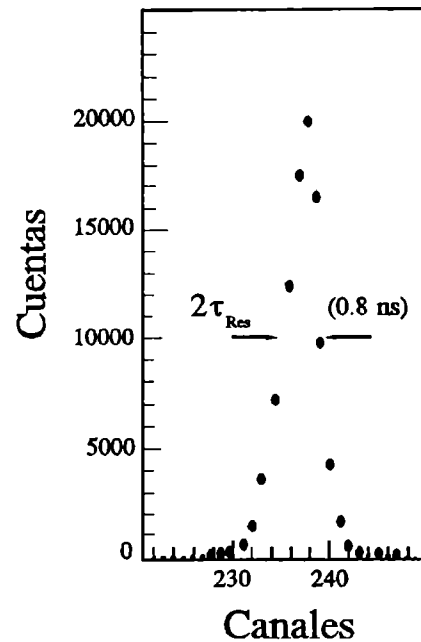


Figura 4: respuesta temporal del equipo experimental a una excitación instantánea ("tipo  $\delta$ ").

determinada cascada  $\gamma$ - $\gamma$  resulta:

$$G_{22}(t)^{Exp} = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n}(\eta) \exp[-\delta \omega_n(\eta) t] \cos(\omega_n(\eta) t) \quad (5)$$

Cuando la sonda no ocupa sitios equivalentes en cuanto al valor del GCE, el factor de perturbación resultante estará dado por:

$$G_{22}(t)^{Exp} = \sum_i f_i G_{22}^i(t)^{Exp} \quad (6)$$

con:  $\sum_i f_i = 1$

donde  $f_i$  es la población de  $i$ ésimo sitio.

Relación de asimetría: obtención de los valores de los parámetros hiperfinos experimentales.

De las expresiones (2) y (3) se nota que construyendo un sistema de dos ecuaciones para cada valor de  $t$  es posible obtener las expresiones experimentales de  $G_{22}(t)$  y  $A_{22}$ . En efecto, tomando los valores de las coincidencias en función del tiempo para dos ángulos  $\theta$  distintos, es posible construir la "relación de asimetría"  $R(t)$  e independizarse de todas las constantes y del decaimiento exponencial que aparecen en la ec.(1):

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} = A_{22}^{Exp} G_{22}^{Exp}(t) \quad (7)$$

Con el objeto de determinar los parámetros hiperfinos que caracterizan al CGE de cada sitio en que se halla alojada la sonda se efectúa un ajuste por cuadrados mínimos de la ec.(5) a los datos experimentales. Para ello se permite que los parámetros  $\omega_i$ ,  $\eta_i$ ,  $\delta_i$ ,  $f_i$  y  $\lambda_i$  (para el caso en que existan interacciones dependientes del tiempo que respondan el modelo de Abragam y Pound, Cap.I.3). Se determina de esta forma aquel conjunto de valores que permite el mejor ajuste al espectro experimental. Para ello se utiliza el criterio del test  $\chi^2$ . La "bondad" del ajuste lo marca la proximidad del valor de este parámetro a la unidad. Cuando es superado este valor dicho criterio nos indica que o bien el número de parámetros resulta insuficiente o bien que los valores ajustados no son aquellos que minimizan el acuerdo. Por el contrario, si  $\chi^2 < 1$ , el test indica que el número de parámetros introducidos es lo suficientemente grande como para que los valores ajustados no resulten enteramente confiables. El origen de este último caso lo podemos encontrar en espectros experimentales con considerables errores en la determinación de el valor de  $R(t)$ , de manera que al aumentar el número de parámetros en la ec.(7), el ajuste se torna cada vez menos sensible a las variaciones de éstos. En otras palabras, existe más de un conjunto de valores que pueden tomar los parámetros ajustados de manera que la curva teórica "pase" siempre por las barras de error del espectro.

Una ayuda importante para determinar las interacciones presentes en un espectro TDPAC es provista por el espectro de la transformada de Fourier de la función  $R(t)$ . En efecto, cuando las características de la sonda, en particular la vida media de su nivel intermedio, resultan lo suficientemente grandes como para poder obtener un espectro  $R(t)$  en un amplio rango para  $t$  (de varias decenas de ns), los picos correspondientes a las frecuencias  $\omega_i$  (con  $i = 1, 2, \text{ y } 3$ , ver ec.(21) del Cap.I) aparecen claramente resueltos y la determinación de la interacción hiperfina es prácticamente unívoca. Cuando esto no sucede, y la función  $R(t)$  sólo queda definida en un corto intervalo para  $t$  (de algunas decenas de ns) la evidencia que brinda la transformada de Fourier debe

contrastarse con los ajustes por cuadrados mínimos y de manera de mantener la coherencia en un conjunto mayor de espectros TDPAC. Con el objeto de arrojar luz sobre esta última cuestión se muestran las transformadas de Fourier de dos espectros TDPAC, uno obtenido con la sonda  $^{181}\text{Hf}$  (con la que es posible determinar la función  $R(t)$  en un amplio rango de  $t$ ) y otro correspondiente a un espectro TDPAC tomado con la sonda  $^{99}\text{Mo}$ , la que ofrece dificultades para obtener información más allá de de los 15 ns para la función  $R(t)$ .

## II.2 - SONDAS TDPAC UTILIZADAS.

Las sondas radioactivas que se utilizan en un experimento TDPAC pueden ser producidas tanto en reactores nucleares (por captura de neutrones) o en aceleradores o ciclotrones (por reacciones nucleares a partir del bombardeo de partículas). Como ejemplo de las primeras reacciones se pueden producir las sondas  $^{99}\text{Mo}$  y  $^{181}\text{Hf}$ , mientras que para el segundo tipo de reacciones podemos encontrar el  $^{99}\text{Rh}$  y el  $^{111}\text{In}$ .

Generalmente se busca el reemplazo sustitucional de la sonda en el compuesto que se desea estudiar. Esta situación es relativamente sencilla de alcanzar cuando el isótopo resulta un elemento constitutivo de la muestra (compuesto isomorfo) o cuando el isótopo es completamente miscible en la muestra. Se pueden distinguir, en principio, dos procedimientos para la preparación de las muestras TDPAC. (1) Cuando la sonda es introducida durante la preparación de la sustancia que se desea estudiar. (2) Cuando la sonda es producida sobre la muestra que va a ser analizada, ya sea por irradiación con neutrones o iones. En este último caso a veces se producen otros isótopos además del deseado. También para este caso se pueden producir defectos en el compuesto, producto de la irradiación, los cuales se pueden remover fácilmente (en general) a través de tratamientos térmicos en condiciones de temperatura y presión adecuadas durante períodos cortos de tiempo (de algunas horas o menos).

Implantaciones de entre  $10^{10}$  y  $10^{12}$  átomos sonda por  $\text{cm}^2$  resultan suficientes para realizar una medida. Estas cantidades casi siempre resultan de algunas ppm en las muestras que se utilizan, las cuales suelen pesar décimas de gramo para muestras livianas.

### II.2.1 - Sondas introducidas por irradiación con neutrones térmicos: el $^{99}\text{Mo}$ .

Algunas de nuestras medidas en  $\text{MoO}_3$  másico y todas las de especies de Mo-O soportadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  fueron realizadas empleando la sonda  $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ . Un esquema simplificado del decaimiento de esta sonda se muestra en la Fig.5.

El núcleo  $^{99}\text{Mo}$  se desexcita por decaimiento  $\beta^-$ , con una vida media de 65,94 h, al nivel excitado de 921 keV del  $^{99}\text{Tc}$ , decayendo posteriormente al estado fundamental de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  739-181 keV.

El nivel intermedio de 181 keV tiene una vida media  $\tau$  de 3,6 ns, spin 5/2 y paridad positiva.

El coeficiente de anisotropía para la cascada 739-181 keV calculado teóricamente de acuerdo a la literatura<sup>[4-6]</sup> resulta del 10%.

Las características de la sonda muestran que ésta

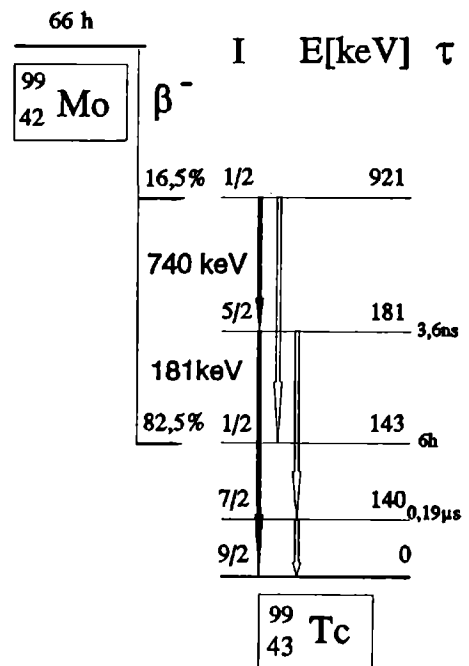


Figura 5: esquema simplificado del decaimiento del  $^{99}\text{Mo}$ .

puede ser utilizada para realizar medidas TDPAC, ya que la vida media del padre ( $^{99}\text{Mo}$ ) es suficientemente larga como para preparar y transportar las muestras. El factor  $A_{22}$  es aproximadamente del 10% (positivo), siendo  $A_{44}$  unas 10 veces menor<sup>[6-8]</sup>. La vida media del estado intermedio satisface la condición  $\tau > \tau_R$ , donde  $\tau_R$  es la resolución temporal del equipo (el cual resultó de 2,4 ns para las medidas de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y menores que 1 ns para el resto de las realizadas con  $^{99}\text{Mo}$ ). Para el caso de frecuencias cuadrupolares altas ( $\geq 100\text{MRad/s}$  aproximadamente) la determinación de los parámetros hiperfinos se puede realizar con suficiente precisión, mientras que para valores bajos de  $\omega_Q$  surgen dificultades en dicha determinación (se introducen grandes errores estadísticos para períodos completos de oscilación). El desconocer el momento cuadrupolar  $Q$  del estado intermedio (el cual no está medido) nos impide conocer exactamente el GCE a partir de la determinación de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$ , no obstante, esto no representa un obstáculo para efectuar determinaciones relativas entre GCE, así como la determinación en forma absoluta del parámetro de asimetría.

### II.2.2 - Sondas introducidas por implantación iónica: el $^{181}\text{Hf}$ .

La sonda  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  fue utilizada en las medidas TDPAC realizadas sobre  $\text{CeO}_2$  másico. Un esquema simplificado del decaimiento de este isótopo se ilustra en la Fig.6.

La cascada empleada para la correlación está formada por los rayos 133-482 keV. Entre las características de esta cascada, alimentada por el padre radioactivo  $^{181}\text{Hf}$ , se destacan el valor elevado del momento cuadrupolar  $Q$  del estado intermedio (2,5 b), el cual asegura un intenso acoplamiento con los GCE. La duración de la vida media de este nivel (10,8 ns) permite observar con una precisión razonable las coincidencias que se producen hasta intervalos de tiempo de varias decenas de ns. La anisotropía de rayos  $\gamma$  de la cascada utilizada es negativa con  $A_{22} = 29,5\%$  y  $A_{44} = 6,9\%$ . La resolución del equipo para las medidas realizadas con esta sonda fueron levemente inferiores al ns.

### II.2.3 - Sondas introducidas químicamente o por difusión: el $^{111}\text{In}$ .

La sonda  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  fue empleada para realizar medidas TDPAC en  $\text{CeO}_2$  y  $\text{MoO}_3$  másicos. En ambos

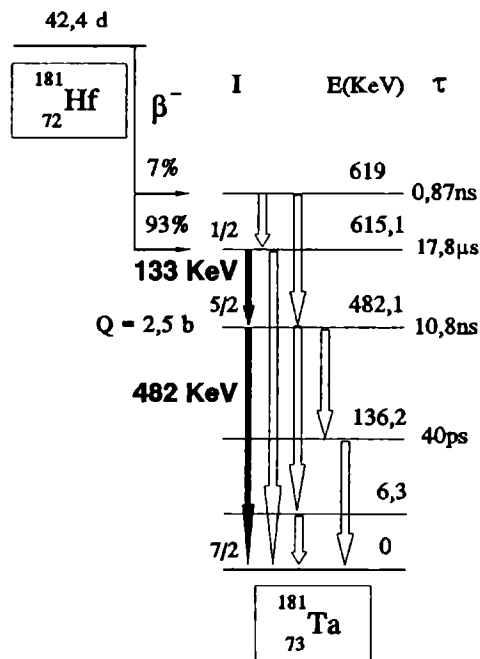


Figura 6: esquema simplificado de desexcitación del  $^{181}\text{Hf}$ .

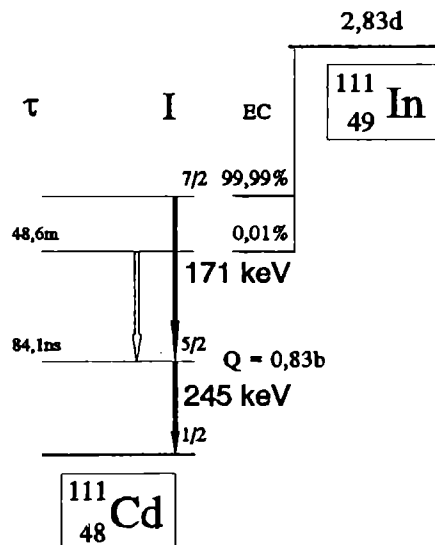


Figura 7: esquema simplificado de decaimiento del  $^{111}\text{In}$ .



casos la sonda se obtuvo a partir de los portadores libres de  $^{111}\text{InCl}_3$ , adquirido comercialmente en una solución 0,04M de HCl. En el primer caso la actividad fue introducida en el  $\text{CeO}_2$  mediante el coprecipitado de nitrato de cerio y nitrato de indio (obtenido a partir del cloruro de indio con actividad), calentando la solución así formada a 673 K. Para el caso del  $\text{MoO}_3$  se difundió  $^{111}\text{In}$  por goteo de  $\text{MoO}_3$  en polvo con  $\text{InCl}_3$  (que contenía la actividad) en solución acuosa y con el calentamiento posterior de la muestra a la temperatura de 773 K. Un esquema simplificado del decaimiento de la sonda  $^{111}\text{In}$  se muestra en la Fig.7.

La cascada más utilizada es la de 171-245 keV que se produce en la desexcitación del  $^{111}\text{Cd}$  cuando éste se genera a partir del decaimiento por captura electrónica (EC) del  $^{111}\text{In}$ . El isótopo padre  $^{111}\text{In}$  constituye una excelente sonda TDPAC pues posee una larga vida media (3,6 d). La anisotropía de la cascada es negativa y del 18%<sup>[10]</sup> ( $A_{22}$ ), siendo  $A_{44}=0,2\%^{[11]}$ . El valor del momento cuadrupolar eléctrico (0,83 b) y la vida media del estado intermedio de 84,1 ns hacen que se puedan obtener "buenos" espectros TDPAC durante algunos cientos de ns para los valores típicos de GCE.

## REFERENCIAS.

- [1] - *F.G.Requejo*,  
Trabajo de Diploma, Universidad Nacional de La Plata, 1988. Sin publicar.
- [2] - *A.Lerf y T.Butz*,  
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **26** (1987) 110.
- [3] - *M.Rentería*,  
Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 1992. Sin publicar.
- [4] - Nuclear Data Sheets,  
**V48**, nro.4, (1986), p.675.
- [5] - "Table of isotopes". C.M.Lederer and V.S.Shirley Eds.  
J.Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
- [6] - *P.L.Gorduski y M.L.Wiedembeck*,  
Phys.Rev. **C9**, (1974) 431.
- [7] - *H.Gfirtner, H.R.Neman y H.Schneider*,  
Z.Phys. **235** (1970) 431.
- [8] - *K.Sing y H.S.Sahota*,  
J.Phys.Soc.Jap. **51** (1982) 3766.
- [9] - *R.P.Sharma, M.B.Kurup and K.G.Prasad*,  
Hyp.Int. **4** (1978) 622.
- [10] - *T.Butz y A.Lerf*,  
Phys.Lett. **A97** (1983) 217.
- [11] - *W.Segeth*,  
Tesis Doctoral, Rijksuniversiteit Groningen, Países Bajos, 1987.



## CAPITULO III.

### - CATALISIS Y APLICACIONES TDPAC.

#### INDICE DEL CAPITULO.

<i>III.1 - Catálisis.</i>	41
III.1.1 - Catálisis: conceptos básicos e interés tecnológico de los procesos catalíticos.	41
III.1.2 - Centros activos: diferentes modelos para determinar su naturaleza. Ejemplos.	43
III.1.3 - Compuestos catalíticos: óxidos en catálisis.	46
<i>III.2 - Algunas aplicaciones de la técnica TDPAC.</i>	51
III.2.1 - La técnica TDPAC y la problemática de los óxidos. Oxidos binarios.	51
III.2.2 - Aplicación de la técnica TDPAC a la problemática de defectos y superficies.	54
<i>III.3 - Conclusiones. Análisis acerca de las características de las determinaciones experimentales de la técnica TDPAC en relación al estudio de la problemática catalítica.</i>	59
<i>Referencias.</i>	59
<i>Anexo III: algunas definiciones en catálisis.</i>	62



### III.1 - CATALISIS.

#### III.1.1 - Catálisis: conceptos básicos e interés tecnológico de los procesos catalíticos.

Los catalizadores son considerados, básicamente, compuestos con características físicas y químicas tales que resultan capaces de dirigir y acelerar reacciones termodinámicamente posibles, y que al final de estas reacciones permanecen inalterados.

Hablamos de catálisis homogénea cuando el catalizador es soluble en el medio donde se produce la reacción, y de catálisis heterogénea cuando el catalizador permanece siempre en una fase distinguible diferente de la del medio de la reacción. Los catalizadores heterogéneos son, en la mayoría de los casos, sólidos que puestos en contacto con reactantes gases o líquidos producen la transformación química. Por este motivo, la expresión "catálisis de contacto" se suele emplear para designar a la catálisis heterogénea. Por otro lado aparecen las enzimas, cuya importancia se puede resumir en dos puntos: no existiría ninguna forma de vida sin enzimas, y la sociedad moderna no hubiera alcanzado su industrialización sin la existencia de estos catalizadores. Para algunos autores, aquellas transformaciones catalizadas por enzimas tiene una especial clasificación, independientemente de su naturaleza homogénea o heterogénea, otros las identifican como reacciones homogéneas.

Los catalizadores heterogéneos, entre los que se incluyen los que estudiaremos en la presente Tesis, son de especial importancia en la industria<sup>[1]</sup>. En 1962, por ejemplo, países desarrollados como los Estados Unidos de América empleaban procesos catalíticos heterogéneos para producir el 18% de sus productos manufacturados. La tendencia a este empleo ha crecido con el correr de los años en todo el mundo. Así, más del 80% de las moléculas de los millones de toneladas de petróleo crudo son procesados anualmente a través del contacto con catalizadores sólidos. En la tabla III.1 se muestran las reacciones catalíticas más importantes empleadas hoy día en la industria.

En catálisis heterogénea las reacciones químicas ocurren entre compuestos adsorbidos sobre la superficie del catalizador sólido. El ciclo completo del proceso catalítico comprende cinco pasos consecutivos, cada uno de los cuales puede tener mayor o menos influencia en las características finales de la reacción, dependiendo de su relación con las otras. Los pasos mencionados son:

- (1) Difusión de las sustancias reactantes sobre el catalizador.
- (2) Adsorción de las sustancias reactantes sobre el catalizador.
- (3) Interacción de las sustancias reactantes en la superficie del catalizador.
- (4) Desorción de los productos de reacción del catalizador.
- (5) Difusión de los productos de reacción en el medio circundante.

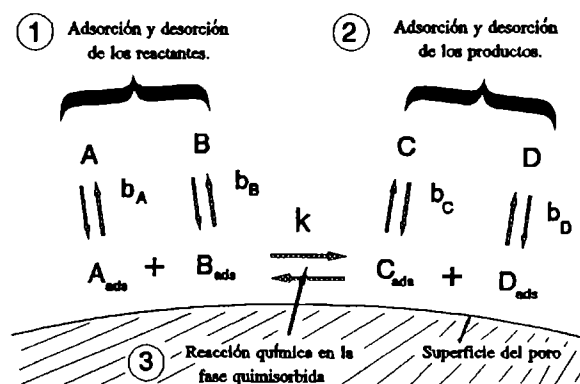


Figura 1: esquema de las reacciones químicas que se producen en la superficie de un catalizador heterogéneo.

Los pasos (1) y (5) corresponden a procesos físicos de transferencia de materia hacia el catalizador desde el medio y desde el catalizador hacia el exterior de sus poros. Los pasos 2,3 y 4 comprenden fenómenos químicos que involucran las transformaciones (ver pasos 1,2 y 3 en la Fig.1).

En esta breve presentación de aspectos básicos de la problemática catalítica dejaremos de lado cuestiones sustanciales como son la cinética de los procesos catalíticos y la adsorción, dado que no resultarán relevantes en las presentaciones y discusiones de los capítulos posteriores de esta Tesis.

---

**Química Inorgánica:**

Síntesis de  $\text{NH}_3$  sobre catalizadores de Fe.

Síntesis de  $\text{SO}_3$  por oxidación de  $\text{SO}_2$  sobre catalizadores de Pt o  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Síntesis de NO a través de oxidación de  $\text{NH}_3$  sobre catalizadores de Pt/Rh.

---

**Manufactura gas de síntesis e hidrógeno:**

Reformado de partículas volátiles de hidrocarburos sobre catalizadores de Ni.

Reacciones gas de agua ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) sobre catalizadores de óxidos de Fe u óxidos mixtos de Zn, Cu y Cr.

---

**Grupos de reacciones para la refinación de petróleo crudo y manufactura de química básica:**

Craqueo catalítico para producir gas-oil, gasolina, hidrocarburos aromáticos, oleofinas, etc.

Reformado catalítico para producir gasolina y aromáticos.

Isomerización catalítica para producir gasolina liviana e isoparafinas.

Hidrocraqueo catalítico para producir gasolina, fuel-oil y gas-oil.

Hidrodealquilación catalítica de alquil-aromáticos para producir benceno y naftaleno.

Hidrodesulfuración (HDS), hidrotratamiento.

Hidrogenación selectiva de gasolina de pirólisis.

Alquilación de benceno con propileno para producir cumeno y gasolina.

Oligomerización y polimerización para producir gasolina, oleofinas detergentes y "plasticizers".

Reacciones de Fischer-Tröpsch de  $\text{CO} + \text{H}_2$  sobre catalizadores de Co o Ni para producir hidrocarburos e isosíntesis sobre catalizadores promovidos con  $\text{ThO}_2$  o  $\text{ZrO}$ .

---

**Petroquímica:****1. Hidrogenación:**

Benceno a ciclohexano.

Nitrilos o dinitrilos a aminas o diaminas (ej: nylon).

Fenol a ciclohexanol (ej: ácido adípico y nylon)

Nitrobenceno a anilina

Ácidos grasos no saturados a ácidos grasos estabilizados.

Mezclas selectivas en hidrogenaciones.

**2. Dehidrogenación:**

Parafinas a oleofinas a dioleofinas (ej: butano a buteno a butadieno).

Alcoholes a cetonas (ej: alcohol isopropílico a acetona).

**3. Hidrataciones:**

Etileno a alcohol etílico.

**4. Oxidación selectiva:**

Etileno a óxido de etileno sobre catalizadores de Ag.

Metanol a formaldehído sobre catalizadores de molibdatos de Ag o Fe.

Etanol a etil-aldehído.

Benceno a anhídrido maleico sobre catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ .

Naftaleno u o-xileno a anhídrido ftálico sobre  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Butano a anhídrido maleico.

Propileno a acroleína.

**5. Oxiclорaciones y clорaciones:**

Etileno + HCl +  $\text{O}_2$  para obtener dicloroetano.

**6. Síntesis de metanol:**

Gas de síntesis a metanol sobre ZnO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CuO.

---

---

**Polimerizaciones:**

Etileno a polietileno sobre catalizadores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  soportado.

---

**Producción de energía:**

La catálisis puede ser explotada en celdas de combustible.

---

**Control de la contaminación:**

Tratamientos catalíticos de emisiones tóxicas.

Reducción u oxidación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SH}_2$ .

Limpieza industrial de gases con mezclas catalíticas.

---

---

**TABLA III.1:** Principales reacciones catalíticas empleadas en la industria<sup>11</sup>.

### III.1.2 - Centros Activos: diferentes modelos para determinar su naturaleza. Ejemplos.

Como mencionamos al comienzo de este capítulo, los centros activos de un catalizador son los responsables de que un dado proceso catalítico puede llevarse a cabo. Pueden estar asociados a estos centros uno o más elementos, incluso a defectos o irregularidades en la estructura de la superficie del catalizador.

Las nociones de defecto y superficie están directamente ligadas al de centro activo. Por un lado los centros activos deben estar siempre expuestos para que pueda tener lugar la reacción catalítica. Por el otro, la diferente coordinación, simetría y/o carga de algún elemento frente al resto de los de su especie en el mismo compuesto, lo coloca en una situación privilegiada para reaccionar con las moléculas que tengan contacto con el sistema catalítico. En síntesis, dichos centros están caracterizados siempre por algún tipo de anomalía respecto al resto de la estructura

Existen ciertas características fundamentales de los elementos en la superficie de un sólido que los convierten en potenciales centros activos para alguna reacción catalítica. Estas características son: coordinación, carga y simetría, ya sea local y/o de largo alcance.

Podemos encontrar numerosas propuestas para determinar un modelo que describa la naturaleza de los centros activos. A partir de los años 50, Balandin puso particular énfasis sobre las características geométricas que debía reunir un centro activo ("Teoría del Factor Geométrico"<sup>[2]</sup>). Casi simultáneamente, la "escuela europea de catálisis" proponía que la característica más relevante estaba dada por las características electrónicas de los elementos, estamos hablando aquí de la "Teoría Electrónica de la Catálisis" (Vol'kenshtein, 1963<sup>[3]</sup>). Más adelante, por los años 60, con la aparición (y auge) de técnicas experimentales de resonancia, tales como ESR y NMR, el énfasis estaba puesto no sólo en la cuestión electrónica sino también en la configuración de los iones. Surge entonces la "Teoría del Campo Ligante"<sup>[4]</sup>. Más recientemente aparecen consideraciones sobre el papel fundamental que tendrían las geometrías de los sitios, ya no refiriéndose sólo al entorno de un dado elemento, sino a una configuración que involucrara a varios, distanciados entre sí. Nos referimos en este caso a la "Teoría del Ensamble" (Boudart, durante los años 70<sup>[6]</sup>). También para la misma época, se comienza a considerar el efecto del soporte en la formación de las fases activas. La fuerte interacción entre el metal y el soporte para un dado catalizador podría explicar la presencia de centros activos. Se conoce a este efecto como efecto SMSI (Strong-Metal-Support-Interaction<sup>[6]</sup>). Pocos años después, Somorjai introduce el concepto de "escalón" (step) para describir el origen de los centros activos, diciendo que los átomos más reactivos serían aquellos que presentan

alguna deficiencia en su coordinación y que a su vez fueran los más "internos" de la superficie. El acceso a estos sitios se podría lograr sólo a través de los desniveles o "escalones" que presenta un sólido en su superficie<sup>171</sup>.

Los numerosos modelos presentados para determinar el origen de los centros activos y las características sobre las que éstos ponían más énfasis se encuentran esquematizados en el diagrama de la Fig.2.

La descripción definitiva sobre el origen de los centros activos resulta al menos compleja, como lo evidencia el hecho de que se hayan propuesto numerosos modelos. No obstante, es posible afirmar, gracias al volumen de trabajo acumulado en esta materia, que algunos conceptos o características resultan comunes a la hora de establecer algún modelo: coordinación, carga y simetría. Se trata en definitiva de aspectos relacionados entre sí, en los que los diferentes modelos enuncian

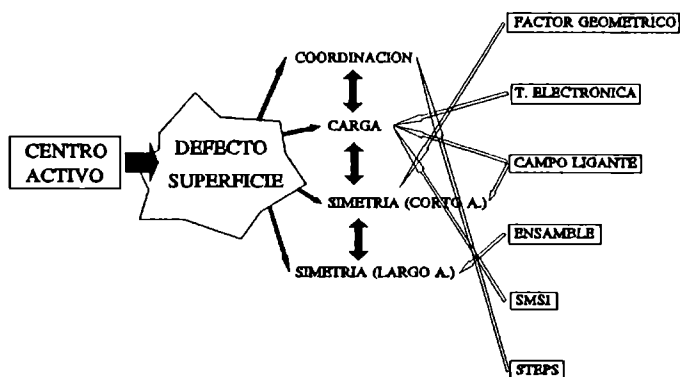


Figura 2: relación esquemática entre las características relevantes de un centro catalíticamente activo y las diferentes teorías propuestas.

ponen su acento. Es importante destacar que cualquiera de estas nociones, incluso cuando nos referimos a simetrías de largo alcance, resultan características microscópicas del sólido. Un defecto en sitio de primer vecino, una superficie irregular a escala atómica, un enlace sin saturar, etc, son todos ejemplos de características "locales" de los átomos de un sistema catalítico.

Veremos a continuación algunos ejemplos para ilustrar las características y las buenas predicciones de algunos de los modelos mencionados. Destacando de manera explícita las características de los centros activos en cada caso (para una reacción y catalizador dados).

a) Modelo de escalones.

*Correlación entre actividad catalítica, enlace y coordinación de átomos y moléculas de superficies metálicas formadas por átomos de transición.*

Veremos a continuación, en forma resumida, un experimento de dispersión de haces moleculares de  $^1\text{H}_2/^2\text{H}_2$ , intercambiados en una superficie de cristales simples de platino con escalones<sup>171</sup>. La reacción de moléculas de hidrógeno y deuterio para formar  $^1\text{H}^2\text{H}$  es una de las reacciones más simples que

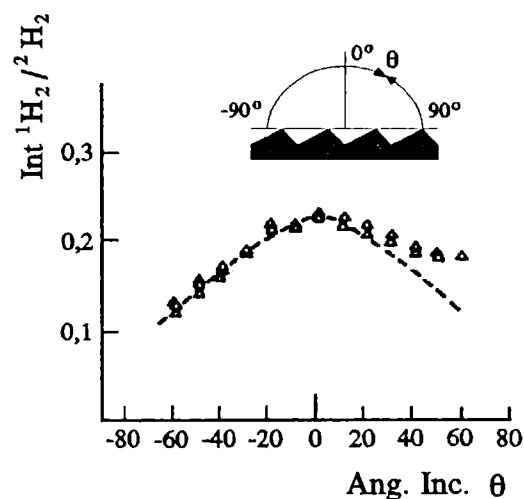


Figura 3: probabilidad de obtener un intercambio entre  $^1\text{H}_2/^2\text{H}_2$  sobre la superficie (111) del Pt en función del ángulo de incidencia del haz molecular  $\theta$ .



tienen lugar, a bajas temperaturas (100 K), en la superficie de un metal de transición. Esta reacción se llevó a cabo a través de la mezcla de haces moleculares de  $^1\text{H}_2$  y  $^2\text{H}_2$  sobre una superficie (111) de Pt metálico con escalones. La probabilidad de la reacción en este caso es de 0,35, mucho mayor que el valor 0,07 encontrado en las mismas condiciones sobre la misma superficie sin defectos. La probabilidad de reacción también depende de la dirección de incidencia de las moléculas reactantes respecto a la superficie de Pt con defectos. Como se muestra en la Fig.3, la producción de  $^1\text{H}^2\text{H}$  es máxima cuando los haces inciden en forma rasante sobre la superficie metálica, disminuyendo aproximadamente en un factor 2 cuando los haces no tienen acceso al interior del escalón (incidencia normal). Estos resultados indican claramente que los átomos ubicados en el interior del escalón (Fig.3), el cual además posee la más alta coordinación, es el centro más activo para romper el fuerte enlace (103 kcal/mol) entre los átomos de hidrógeno.

#### b) Factor geométrico.

##### *Reacciones insensibles a la estructura.*

Con el objeto de determinar si la oxidación de CO sobre Pd es o no sensible a la estructura, Ladas y col.<sup>[9]</sup> estudiaron esta reacción sobre partículas metálicas evaporadas sobre un cristal simple de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en condiciones de alto vacío. El tamaño de las partículas fue medido por microscopía electrónica de transmisión, y el número de átomos superficiales de Pd fue determinado por desorción térmica programada de CO.

Como se observa en la Fig.4, a 443 K la velocidad de intercambio es independiente del tamaño de la partícula en el rango que va de 1,6 a 8 nm, y resulta igual además al reportado para cuando se emplea la cara (111) de un cristal macroscópico. De esta forma, la oxidación de CO sobre Pd a 443 K se presenta como insensible a la estructura del catalizador.

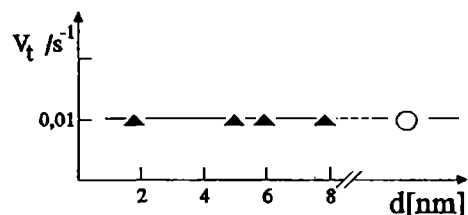


Figura 4: Frecuencia de intercambio para la oxidación de CO a 170°C en función de la distancia media entre átomos de Pd: (▲) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (○) Pd(111). Recreación de [9].

##### *Reacciones sensibles a la estructura.*

Tomemos el mismo ejemplo empleado para el caso anterior.

Cuando la velocidad de intercambio es medida a temperaturas cercanas al valor de máximo intercambio (520 K) el acuerdo entre los resultados obtenidos para las diferentes geometrías de los átomos de Pd resulta excelente, excepto para partículas de dimensiones menores que los 4 nm (Fig.5). Una posible explicación para esta diferencia podría estar dada por el hecho de que los átomos en las "islas metálicas" (clusters) son más accesibles para las moléculas gaseosas que los átomos en superficies delgadas<sup>[9]</sup>. La teoría cinética de los gases predice un número mayor de colisiones por unidad de tiempo para átomos aislados que para los átomos de una superficie plana.

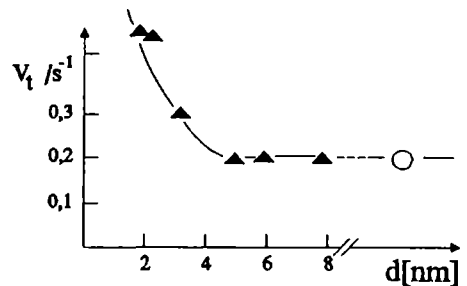


Figura 5: frecuencia de intercambio para la oxidación de CO a 245°C en función de la distancia media entre átomos de Pd: (▲) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (○) Pt(110). Recreación de [9].

De acuerdo a los resultados presentados podemos decir que la oxidación de CO sobre Pd es insensible a la estructura a 443 K y se vuelve sensible a la estructura a 520 K.

### c) Teoría Electrónica de la Catálisis.

Presentaremos a continuación un ejemplo que pone en evidencia la naturaleza fundamentalmente electrónica de los centros activos, a través de la existencia de una marcada correlación entre la actividad catalítica y la conductividad eléctrica en un semiconductor. Presentaremos en forma resumida los resultados obtenidos por Boreskov y Matveyev (1955)<sup>1101</sup> cuando investigaban la descomposición de alcohol metílico sobre ZnO:



La conductividad eléctrica en el ZnO se incrementa durante el curso de la reacción (1) alcanzando un carácter metálico (desaparece la naturaleza exponencial de la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura de los semiconductores). El incremento de la conductividad en este experimento están originados en el hecho de la reducción del ZnO por la influencia de los vapores de alcohol metílico. En la reacción, el óxido de zinc encuentra un enriquecimiento relativo de átomos de Zn dando lugar a la modificación de la estequiometría del compuesto y conduciendo a la formación de un "gas de electrones", responsables del cambio de conductividad hacia comportamientos como los que se encuentran en compuestos metálicos.

El incremento de la conductividad en los procesos de reacción está acompañado simultáneamente por un incremento de la actividad catalítica. Este hecho constituye una evidencia directa de la relación entre la actividad catalítica y la conductividad eléctrica.

### III.1.3 - Compuestos catalíticos: óxidos en catálisis.

Del conjunto de sistemas catalíticos utilizados en el campo de la Catálisis podemos hacer la siguiente distinción. Por un lado están los catalizadores empleados en catálisis homogénea. Encontramos en este grupo compuestos como  $Ru_3(CO)_{12}$ , empleado para reacciones de desoxigenación de compuestos nitro-aromáticos<sup>1111</sup>, hasta enzimas<sup>1121</sup> (como la tripsina), utilizadas en procesos biocatalíticos. Por otro lado están los catalizadores empleados en catálisis heterogénea. En este grupo se encuentran los catalizadores másicos (donde la fase activa es todo el catalizador) y los soportados (donde la fase activa se encuentra dispersa sobre un soporte). Dentro de los catalizadores másicos podemos encontrar por ejemplo al molibdato de hierro, utilizado en la reacción que permite obtener formol a partir de metanol.

Los catalizadores soportados pueden tener en su superficie diversos compuestos: sales, aleaciones, metales, sulfuros, carburos, óxidos, etc. Estos sistemas cubren numerosos procesos catalíticos y constituyen el conjunto de materiales más difundidos. De acuerdo al metal presente en el compuesto oxídico, éste puede tener características ácidas o básicas, las cuales son aprovechadas cuando estos sistemas son empleados como soportes en el catalizador. Los óxidos son empleados también como precursores en la preparación de diversos sistemas catalíticos, en los cuales la fase activa es un metal o está formado por compuestos

metálicos como sulfuros<sup>[13]</sup>, cloruros<sup>[14]</sup>, etc. Dado que nuestros resultados experimentales han sido obtenidos sobre catalizadores constituidos por óxidos soportados (sección IV.2) concentraremos nuestra atención en estos sistemas.

**Catalizadores óxidos: clasificación, caracterización y aplicaciones.**

Debido a que la superficie de un óxido puede contener varios centros activos, los cuales difieren en el tipo de interacción con moléculas de hidrocarburos, los óxidos son utilizados en una gran cantidad de reacciones. En general se trata de efectuar una correlación entre la estructura del óxido y la presencia de sus centros activos con aquellas propiedades que sean relevantes para la oxidación estudiada (se muestra en la Tabla III.2 una clasificación de los compuestos oxídicos según su

Tipo de estructura	Tipo de fórmula y números de coordinación M y O	Nombre de la estructura	Ejemplos
Complejos tridimensionales infinitos	MO <sub>3</sub> ; 6:2	ReO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
	MO <sub>2</sub> ; 8:4	Fluorita	ThO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , NpO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , AmO <sub>2</sub> , PoO <sub>2</sub> , CmO <sub>2</sub> , PrO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
		Rutilo	TiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , RuO <sub>2</sub> , OsO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> , WO <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub> , ReO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub> , (NbO <sub>2</sub> ), TeO <sub>2</sub> , TaO <sub>2</sub> , PtO <sub>2</sub>
	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 6:4	Corundum	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Tierras raras tipo A: Sesquióxidos	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Tierras raras tipo C: Sesquióxidos	α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , y otros M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	MO ; 6:6	Cloruro de sodio	MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, TiO, NbO, FeO, CoO, NiO, MnO
		Zincblenda Wurtzita	BeO ZnO
	MO <sub>2</sub> ; 4:2	Estructuras tipo cuarzo	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>
	M <sub>2</sub> O ; 2:4	Cuprita	Cu <sub>2</sub> O, Ag <sub>2</sub> O
M <sub>2</sub> O ; 4:8	Antifluorita	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O	
Estructura de planos		MoO <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbO, SnO, Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
Estructura de cadenas		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>3</sub> , SeO <sub>2</sub>	

Unidades	polímeros	Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
estructurales		
moleculares:	moléculas simples	Todos los óxidos moleculares simples

Tabla III.2: estructuras cristalinas de algunos óxidos metálicos<sup>[16]</sup>.

estructura). Así, en las reacciones de oxidación se trata de determinar la movilidad del oxígeno activo mediante adsorción de moléculas sonda, conductividad eléctrica, especies de oxígeno presentes, etc. Por otro lado, en las reacciones de deshidratación-deshidrogenación se trata de estudiar el efecto de la acidez-basicidad del sólido utilizado.

Prácticamente desde que fueron empleados, los catalizadores oxídicos han sido estudiados en forma sistemática. En un comienzo se utilizaron óxidos monometálicos, poniendo énfasis en las relaciones entre semiconductividad y actividad catalítica (Teoría Electrónica de la Catálisis) y realizando estudios cinéticos. Posteriormente se inició el uso de sistemas binarios, dándose importancia al estudio de la distribución de productos (dispersión). Con el auge de técnicas como XPS, ESR, TPR-TPO, etc,

OXIDO	SOPORTE	TECNICAS DE CARACTERIZACION	USOS- APLICACIONES
NiO.MoO <sub>3</sub> Ni-Mo.Te.O MoO <sub>3</sub> .Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- - SiO <sub>2</sub>	SBET, DRX, IR, TEM, SEM, refl. dif. Raman, XPS Raman, XPS, acidez c/piridina	Anh. maléico.  Obtención de acroleína.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> promovido Fe <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + SbO <sub>4</sub> Sb-Sn-Fe Fe.Zn.O	- - - -	DRX, SBET, Porosímetro de Hg XPS, ISS, EM, ESR, potencial Z ads. propileno, iso- coras, SBET, DRX TPR, EM	Síntesis de NH <sub>3</sub> .  Ox. de isobuteno.  Ox. de isobuteno.  desh. n-butano.
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CuO-NiO Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnO  CuO-ZnO CoO-ZnO-MgO Cu-ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - - -  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - -	XPS ads. NO, IR DRX, TPR, XPS, AES TEM, SBET, ELS, LEED  Conductividad TPD, ESR, IR	desh. Dimerización. Propeno. Reducción de NO <sub>x</sub> . Oxidación de CO. adsorbente, desh. de alcoholes. Oxidación de CO. Desh. etanol.
LaCoO <sub>3</sub> LaNiO <sub>3</sub> LaRhO <sub>3</sub> BaSn <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	- - - -	Reducción H <sub>2</sub> , DRX EXAFS, ESCA  Conductividad	Hidrogenación de etileno y 1,3 butadieno.  Ox. propeno.

SnO.Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	SBET, DRX, TEM Roentgenografía	Isobutileno a metacroleína
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	SBET, DRX, IR, TGA	Epox. propileno
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	SBET, DRX, IR, TGA	Descomp. alcoholes
SiO <sub>2</sub> .MgO	-	SBET, DRX, IR, TGA	Estudio de interac. superf.moléc. ads.
MgO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	DRX	Condens. aldólica.
ThO <sub>2</sub> , Sn.Mg.O	-	SBET, DRX, acidez	Acoplamiento CH <sub>4</sub> .
Ox.mixtos de Si-alc. térreos.	-	SBET, DRX, acidez, intercambio O18	Obtención de estireno.
MgO	-	DRX, SBET, ATD,	Obt. acetaldehído
Ni.Mg.O	-	TPR, UV-visible	Ads. de NO
SnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , PbO	-	"	"
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	Conversión de CH <sub>4</sub> deshidratación de isopropanol
ThO <sub>2</sub> , CeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	"	"
Cu-Co(Zn)-Al(Cr)	-	"	Obtención de alcoholes
CaO.La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	"	"
Co-Cu-Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	Hidr. 1,3 butadieno
γBa <sub>2</sub> Cu <sub>3-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>7-y</sub>	-	HTEM, EELS, DRX	Alcoholes superiores Desh. de metanol a formaldehído
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ATG-ATD	Desh. 2 propanol
TiO <sub>2</sub>	-	TPD-IR	Deshidratación y deshidrogenación de HCOOH
TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	Semiconductividad T.D. rápida, DRX	Reducción de NO <sub>x</sub> .
TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub>	-		Obtención de anh. ftálico.
TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	esferas de esteatita	DRX, DTA, IR.	
ZrO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Suscep. magnética, conduc. eléct.	Reacc. ácidos y redox obt. anh. maleico
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	DRX, NMR, SBET, TPD, XPS, TEM, SEM	Desh. n.etilformami- da furano a anh. maleico.
Ti-V.O	-	"	
Ti-V.P.O	TiO <sub>2</sub>		
Ti-V.W.O	TiO <sub>2</sub>		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-		
VO <sub>x</sub>	CoNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Estudio efecto Hall conductividad	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Gravimetría, RPT	Ads. alcohol isopropílico
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Estudio regeneración
MnO <sub>3</sub> .Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	IR, DTA, TGA, XPS, SEM	Descomp. HCOOH
Mn-Cr-O	-	Modelos de desacti- vación.	Síntesis alcoholes
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CrO <sub>3</sub>	-	SBET, Poros.,DRX	Desplazamiento gas- agua.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	SBET, DRX, EPR	Obtención estireno
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		Obtención metacri- nitrilo.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Desh. propano.

PrO <sub>x</sub>	-	Coef. de adsorción Energía de enlace	Estudio teórico
PrO <sub>x</sub>	Li.MgO	SBET, DRX	Acoplamiento CH <sub>4</sub>
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Ads. CO, IR, DRX, SBET, SEM, ATG	Adsorbente
Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> AlNb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> M.Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- - M = Ni, Cu, Mg, Co, Zn	Intercambio O18 SBET, DRX, SEM TEM	Transformación de etanol
MoO <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .MoO <sub>3</sub> CoO.MoO <sub>3</sub> WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , C Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	DRX, IR, TEM reflectancia difusa "	Desproporción de propileno  Metatesis
CoO.MoO <sub>3</sub> Mo.V.O Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - -	DRX, IR, TEM, ESCA DRX, IR, TEM, ESCA DRX, IR, TEM, RAMAN, XPS	Anh. maléico  Propiedades Redox
MoO <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .TeO <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> -UO <sub>3</sub> U-Mo-O-Ti	- SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, TiO <sub>2</sub>	DRX, IR, TEM DRX, XPS, BET	Metacroleína Anh. maléico
(Mo-Fe-Te)O (Mo-Fe-Te-Co)O	SiO <sub>2</sub>	SBET, DRX, IR, TEM, SEM	Obtención acroleína
MoO <sub>3</sub> .MgO	-	SBET, DRX, IR, TEM, SEM. Reflec. difusa	Obtención acetaldehído

Tabla III.3: algunos catalizadores oxídicos con sus aplicaciones y técnicas empleadas para su caracterización<sup>[16]</sup>.

esta tendencia se continuó en los estudios de la naturaleza de las especies de oxígeno presentes en la superficie de los óxidos. Luego se inicia el uso de perovskitas, estudiando la reducibilidad de las mismas. Se proponen entonces mecanismos de catálisis suprafacial. Esta tendencia prosigue con la búsqueda de nuevos materiales y con el empleo de diferentes métodos de preparación de los mismos con fases cristalográficamente preferenciales. Posteriormente encontramos un desarrollo considerable de la catálisis sobre óxidos, realizándose grandes esfuerzos para estudiar la influencia de las variables que intervienen en la preparación sobre la actividad del catalizador, como así también sobre la generación y control de sitios activos en catalizadores multicomponentes. Salvo excepciones, la mayoría de los compuestos estudiados pertenecen a este grupo, incluyendo espinelas, perovskitas y materiales cerámicos superconductores.

Desde el punto de vista de la caracterización de los sólidos, en las últimas décadas se nota el desplazamiento del uso de moléculas sonda mediante adsorción termogravimétrica hacia técnicas más sofisticadas. Entre las más utilizadas se destacan: BET, DRX, ATG, TCM-SCM de alta resolución, EDX, FT-IR, XPS, ESR, EXAFS, NMR. En la Tabla III.3 se muestran los numerosos óxidos empleados en Catálisis, las técnicas de caracterización usadas en cada caso y las aplicaciones de los mismos. Entre los sistemas más estudiados se destacan aquellos basados en Mo, V y Ti.

## II.2 - ALGUNAS APLICACIONES DE LA TECNICA TDPAC.

La información correspondiente al valor del GCE en determinados sitios de átomos de la muestra reviste particular interés. Más allá de representar una problemática en si misma, la determinación del GCE en sólidos permite caracterizar fases de muy bajas concentraciones y seguir su evolución en diferentes condiciones a las que interese someter a la muestra (temperatura, presión, etc). La radiación y es lo suficientemente energética como para no ver alterada sus características (energía y dirección del fotón fundamentalmente) por los tratamientos que deba registrar la muestra o por las características del portamuestras, que en algunos casos limita la elección de la técnica a aplicar.

Cuando se discuta, en la presente sección, la aplicación de la técnica al estudio de compuestos oxídicos, en particular a óxidos binarios, mostraremos que en algunos casos es posible emplear modelos simples que sirven para predecir los GCE. De esta forma será posible comparar los resultados experimentales con estas predicciones o bien para obtener indicios sobre la naturaleza del entorno de la sonda, si es que asumimos un acuerdo entre los resultados experimentales y los que predice la teoría. Modelos sencillos como el de cargas puntuales (PCM) o el que describimos al final del Capítulo I (Teoría de Blume para un número finito de estados estocásticos) servirán en nuestras discusiones sobre los resultados obtenidos que se muestran en el capítulo IV sobre la naturaleza de las interacciones hiperfinas medidas con TDPAC.

En la introducción de la Tesis ya hemos mencionado brevemente las numerosas aplicaciones de la técnica TDPAC para investigar diversas problemáticas que se presentan en la Física del Estado Sólido. En esta sección pondremos énfasis en las áreas relacionadas con el estudio de óxidos binarios (III.1), la problemática de defectos y la física de superficies (III.2).

### III.2.1 - La técnica TDPAC y la problemática de los óxidos. Oxidos binarios.

En esta sección se discuten las diferentes contribuciones al GCE que experimenta la sonda y posteriormente se presentan en forma resumida algunos resultados obtenidos en compuestos oxídicos. En particular presentaremos las conclusiones obtenidas con esta técnica sobre algunos aspectos generales en óxidos binarios. Los resultados que llevan a estas conclusiones provienen de un conjunto de determinaciones TDPAC en numerosos óxidos binarios, los que fueron recopilados y analizados exhaustivamente por Rentería y col.<sup>[17,18]</sup>.

En este mismo capítulo, en la sección III.1.3, nos ocupamos de los mismos compuestos desde el punto de vista de su interés en Catálisis, en cuanto a su empleo como sistemas catalíticos en catálisis heterogénea, ya sea como catalizadores máxicos o soportados. Ahora nos restringiremos a discutir las características de los compuestos oxídicos desde el valor del GCE en los sitios del catión, a través de los resultados obtenidos con TDPAC en óxidos binarios con la sonda  $^{111}\text{In}$ .

#### Contribuciones al gradiente de campo eléctrico.

Como venimos mencionando desde la Introducción de la presente Tesis, la técnica TDPAC provee información del entorno de la sonda radioactiva. Esta información se obtiene a partir del GCE producido por la distribución de carga en el entorno de dicha sonda, el cual interactúa con el momento cuadrupolar del nivel intermedio de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  emitida por ésta. El GCE posee contribuciones que en

principio podemos distinguir de la siguiente forma: por un lado encontramos una componente "iónica" ( $V_{zz}^{Ión}$ ) originada por la carga efectiva de los iones de la red cristalina, y por el otro existe una contribución "local" ( $V_{zz}^{Loc}$ ) originada en los electrones de valencia del átomo que incluye el núcleo radioactivo. Lo dicho aquí puede resumirse en la expresión:

$$V_{zz}^{Exp} = V_{zz}^{Ión} + V_{zz}^{Loc} \quad (2)$$

Esta suma sólo tiene sentido matemático cuando los tensores correspondientes a cada término son diagonales y sus ejes principales coinciden.

La contribución iónica al GCE posee a su vez el aporte de la distribución espacial de los iones de la red ( $V_{zz}^{Red}$ ) y de otro originado en la deformación del "carozo" (core) electrónico del átomo que contiene a la sonda.

Las componentes del tensor GCE,

$$V_{ij}(\vec{r}=0) = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\vec{r}=0} \quad , \quad (3)$$

pueden expresarse como:

$$V_{ij}(r) = \int_{V_{sólido}} \rho(r^*) \frac{3x_i^* x_j^* - \delta_{ij} r^{*2}}{(r-r^*)^5} dx^* dy^* dz^* \quad , \quad (4)$$

donde  $\rho(r)$  es la densidad de carga en la posición  $r$ .

Las contribuciones al tensor GCE provenientes sólo de la red cristalina,  $V_{zz}^{Red}$ , pueden ser calculados aproximando la distribución  $\rho(r)$  por una distribución puntual de cargas. Dicho modelo se denomina de cargas puntuales<sup>[10]</sup> (PCM) y es el más simple que permite calcular la integral de la ec(4).

En dicho modelo se considera que el sólido cristalino está formado por un arreglo puntual de iones con cargas  $Z | e |$  situadas en las posiciones atómicas de la red. Para un óxido binario (en general para un cristal iónico),  $Z$  puede tomar valores positivos o negativos.

Si consideramos que

$$\rho(\vec{r}) = Z | e | \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ion}) \quad , \quad (5)$$

nos queda para la expresión n:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{r}_{ion}} Z | e | \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \quad , \quad (6)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los iones de la red (excluyendo el átomo sonda, al que hemos ubicado en  $r=0$ ).

Para poder emplear este modelo hace falta conocer los parámetros de red del cristal y las coordenadas de todos sus átomos. Evidentemente, las imprecisiones en estos parámetros se reflejarán en las predicciones del modelo. Si las posiciones de los átomos se determinan con un error  $< 0,1\%$ , las variaciones en los cálculos de



$V_{zz}^{Red}$  con este modelo resultan del 1% y son aún menores para la determinación del parámetro hiperfino  $\eta$ . Cuando el error en la determinación de las coordenadas atómicas es de algunas unidades por ciento, las variaciones en  $V_{zz}^{Red}$  pueden ser de hasta el 25% (dependiendo de la estructura), mientras que en el parámetro  $\eta$  se mantienen bajas<sup>[18]</sup>.

Para dar cuenta de la deformación del "carozo" electrónico de la sonda se introduce el factor de Sternheimer,  $\gamma_{\infty}$ , o factor de antiapantallamiento. Este término considera el efecto de los electrones ligados al núcleo sonda. Dichos electrones influyen en la intensidad (aumentándola en general) del acoplamiento entre el GCE y el momento cuadrupolar del núcleo<sup>[18]</sup>. Se puede describir este efecto de la siguiente manera: las cargas que existen fuera del átomo que contiene a la sonda perturba al mismo y la distribución de carga del carozo resulta así perturbada creando un nuevo campo en el núcleo. El término de este campo adicional,  $V_{zz}^{Ap}$ , se puede considerar proporcional al GCE externo, es decir:

$$V_{zz}^{Ap} = -\gamma_{\infty} V_{zz}^{Exp} \quad (7)$$

El factor de Sternheimer es negativo para la mayoría de los iones con capa cerrada y para átomos medianos y pesados. Se verifica que  $10 \leq -\gamma_{\infty} \leq 80$  <sup>[20]</sup>, siendo para el caso particular del <sup>111</sup>In igual a -29,27.

Finalmente, el GCE experimental se puede escribir como:

$$V_{zz}^{Exp} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{zz}^{Red} + V_{zz}^{Loc} \quad (8)$$

De esta última expresión, si los ejes principales son coincidentes y se conoce el signo de  $V_{zz}^{Exp}$ , es posible determinar  $V_{zz}^{Loc}$ .

#### Correlación empírica entre la contribución local y la contribución iónica al gradiente de campo eléctrico.

De la expresión n y siempre que las direcciones de los ejes principales de todos los gradientes sean coincidentes, es posible obtener el  $V_{zz}^{Loc}$  para cada uno de los sitios cristalinos de los óxidos binarios estudiados con TDPAC. Mencionamos en el punto anterior que un cálculo por PCM permite determinar el valor de  $V_{zz}^{Red}$  (a partir de datos cristalográficos). Con esta determinación, en principio, es posible efectuar una correlación entre  $V_{zz}^{Exp}$  y  $V_{zz}^{Loc}$ . Rentería y col.<sup>[17]</sup> establecieron esta correlación, la que se muestra en la Fig.6. Actualmente esta correlación está siendo verificada y contrastada a través de determinaciones teóricas independientes de  $V_{zz}^{Loc}$  y  $V_{zz}^{Red}$  <sup>[21]</sup>.

De esta forma se llega a una expresión empírica que relaciona directamente los términos  $V_{zz}^{Loc}$  y  $V_{zz}^{Red}$ :

$$V_{zz}^{Loc} = -\mu (1 - \gamma_{\infty}) V_{zz}^{Red} \quad , \quad (9)$$

donde  $\mu \approx 2$  para  $-25 < (1 - \gamma_{\infty}) < 25$  (en unidades de  $10^{21} \text{ V/m}^2$ )<sup>[20]</sup>. El factor  $\mu$  contiene la información referida a la contribución local electrónica al GCE. En la Fig.6 se puede observar un efecto de "saturación", correspondiente a valores de  $\mu$  tales que  $\mu < 2$ . Este efecto tiene su origen en la naturaleza de los entornos de la sonda, las que corresponden a diferentes regiones de la curva<sup>[18]</sup>.

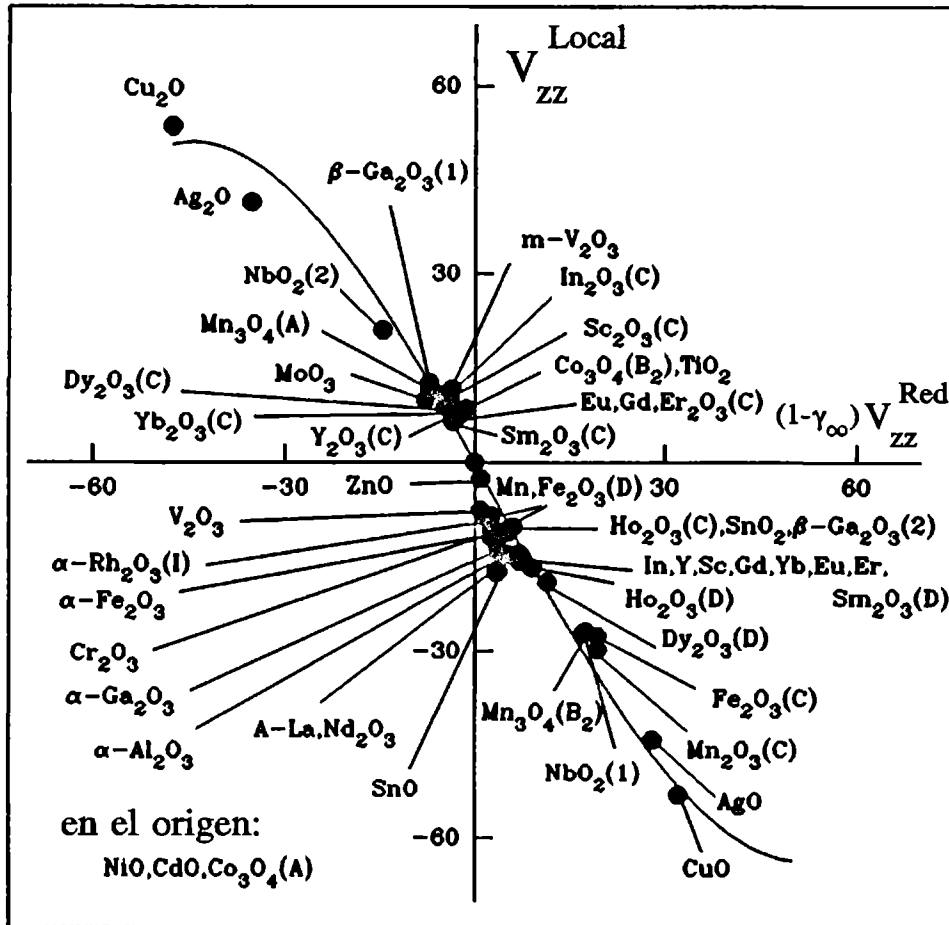


Figura 6: correlación entre los gradientes de campo eléctrico local e iónico en los óxidos binarios (ambos en unidades de  $10^{21}$  V/cm<sup>2</sup>)<sup>171</sup>.

De esta manera, la sensibilidad de la técnica TDPAC a la posición de los iones en la red ha permitido establecer un modelo para estimar los valores del GCE en óxidos binarios. Actualmente nuestro grupo en el LENIH se encuentra desarrollando la misma sistemática con el empleo de la sonda <sup>181</sup>Hf. Estas nuevas determinaciones<sup>122</sup> contribuirán a establecer, entre otras cosas, la forma en que depende la correlación entre  $V_{zz}^{Loc}$  y  $V_{zz}^{Red}$  con el tipo de sonda utilizada.

### III.2.2 - Aplicación de la técnica TDPAC a la problemática de defectos y superficies.

#### Interacciones entre sondas TDPAC y defectos.

Usualmente algunos metales son irradiados a muy bajas temperaturas ( $\approx 4,2$  K) con partículas con altas energías (fotones, electrones, protones, neutrones, iones) con el objeto de crear defectos en su seno (defectos inducidos por irradiación de la materia). Estos defectos inducidos a veces pueden ser al mismo tiempo iones implantados y sondas TDPAC. De esta forma, los efectos de una implantación, tales

como la generación de vacancias, pueden ser estudiados "congelando" el efecto de esta implantación.

Para los compuestos oxídicos existen además otros tratamientos capaces de generar defectos tales como vacancias de oxígeno. En efecto, mediante tratamientos reductores tales como reacciones entre determinados óxidos y  $\text{NH}_4(\text{OH})$  es posible reducir al sólido (por ejemplo en el capítulo IV determinaremos con TDPAC la generación de vacancias de oxígeno en el  $\text{MoO}_3$  por el efecto del amoníaco).

Con el objeto de remover los defectos de la estructura del material usualmente se realizan tratamientos térmicos isócronos: las muestras son mantenidas durante un determinado tiempo (por ejemplo algunas horas) a una dada temperatura y luego se las vuelve a enfriar (por ejemplo a  $T_a$ ) para ser medidas con TDPAC a la temperatura más baja. El procedimiento generalmente se repite incrementando la temperatura del tratamiento hasta encontrar en el espectro TDPAC la remoción total del defecto (en aquellos casos donde sea posible).

Los defectos, fundamentalmente átomos intersticiales y vacancias, pueden ser observados mediante la espectroscopía TDPAC. En la mayoría de los casos, por razones de electronegatividad, los iones introducidos como sondas TDPAC son capaces de atrapar los mencionados defectos durante los tratamientos térmicos, formando complejos SONDA-DEFECTO. Así, dado que las concentraciones de las sondas radioactivas pueden ser de pocas ppm, es posible encontrar defectos "invisibles" para muchas otras técnicas (como rayos X). Cada uno de los mencionados complejos estará caracterizado, en general, por un valor para el GCE en el sitio de la sonda, es decir por los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$  y  $\eta$ , como así también por la orientación del tensor del GCE (sólo medible por TDPAC para el caso de muestras monocristalinas). Una vez determinados los valores de los parámetros hiperfinos, los complejos (SONDA-DEFECTO) habrán sido caracterizados a escala atómica.

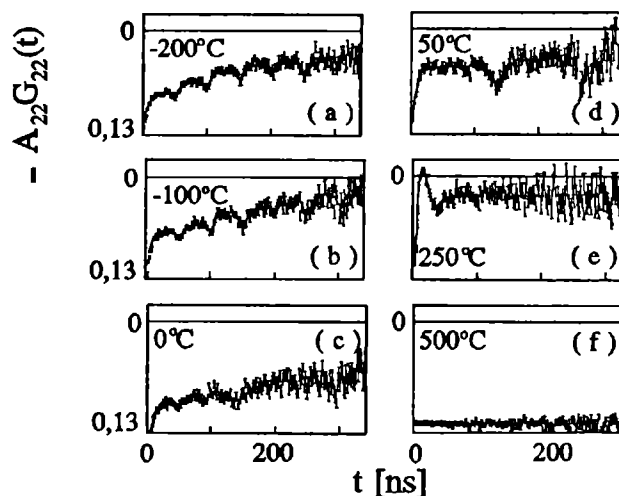


Figura 7: factor de perturbación de  $^{111}\text{In}$  implantado en plata a 73 K. En cada espectro aparece la temperatura de calcinación previa a cada medida<sup>[23]</sup>.

La formación de defectos en compuestos fcc ha sido ampliamente estudiada con TDPAC. En la Fig.7 se muestra una serie de espectros TDPAC tomados sobre una muestra policristalina de Ag implantada con  $^{111}\text{In}$  a 77 K<sup>[23]</sup>. El factor de perturbación está determinado inmediatamente después de la implantación y después de realizar tratamientos térmicos isócronos de 15 minutos. Las medidas se realizaron a 77 K cuando los tratamientos térmicos no superaban la temperatura  $T_a$ . A partir

de dicha temperatura de calentamiento las medidas se realizaron a Ta.

En este ejemplo se observan, por debajo de los 115 K, interacciones hiperfinas estáticas bien definidas:  $\omega_{01} = 123(1)$  Mrad/s,  $\eta_1 < 0,1$  y  $\omega_{02} = 64(1)$  Mrad/s,  $\eta_2 = 0,41(2)$ . Consideraciones basadas en propiedades de simetría obtenidas a partir de información adicional, también obtenida por medidas TDPAC, aplicadas al mismo compuesto monocristalino<sup>[24]</sup> y por cálculos de simulación por computadora, permiten asignar estas interacciones a determinadas configuraciones para complejos formados entre el defecto y la sonda. Para el caso de la interacción caracterizada por  $\omega_0 = 123(1)$  Mrad/s, la formación de dichos complejos se alcanza por el atrapamiento de vacancias por parte de la sonda, arrojando la configuración que se muestra en la Fig.8(a). La configuración de defectos asociada a la interacción restante no es tan sencilla como la de la primera. Mediante medidas adicionales en muestras mono y policristalinas de Ag implantada en diferentes condiciones, es posible descartar algunas configuraciones, que se ilustran en las Fig.8(b,c,d y e), y escoger la de la Fig.8(f) como la más apropiada para explicar los resultados que se obtienen con TDPAC<sup>[26]</sup>.

Otra característica importante de la técnica para este tipo de problemas, surge de la capacidad de seguir la evolución de cada uno de los diferentes complejos caracterizados. La variación de la concentración relativa en la muestra de cada especie con la temperatura brinda información acerca de las entalpías de formación y disociación de los complejos coexistentes.

Los ejemplos sobre medidas TDPAC donde se resuelven aspectos vinculados a la problemática de defectos son numerosos. Existen investigaciones hechas en defectos generados por radiación en metales bcc y fcc<sup>[26]</sup>, donde la interpretación de los resultados resulta bastante evidente. También existen determinaciones menos evidentes, como las determinaciones de defectos en compuestos más complejos como el CdSiP<sub>2</sub><sup>[27]</sup>, donde pueden aparecer varias subredes cristalinas.

#### La técnica TDPAC aplicada al estudio de superficies.

Es posible distinguir dos interpretaciones para el concepto de superficies: por un lado podemos hablar de superficies "perfectas", como la de un cristal simple, una película delgada metálica construida por evaporación en alto vacío, y de superficies "técnicas" (de dimensiones fractales), como la de los materiales porosos.

Para el caso de superficies "perfectas", resulta necesario obtener parámetros hiperfinos con gran precisión, como para poder distinguir claramente las diferentes interacciones en las sondas, ya sea que se encuentren en la superficie o en el compuesto másico. De esta forma es posible "monitorear" el estado de la superficie (en función de determinados parámetros como la temperatura y la presión) identificando las especies que se forman. Para ello hace falta seguir la evolución de los parámetros hiperfinos que caracterizan dichas especies.

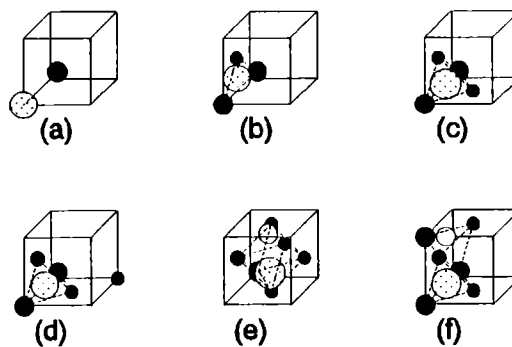


Figura 8: Configuraciones geométricas de In-V. Los círculos blancos representan intersticiales, los negros vacancias y los grises impurezas.

Sobre las superficies "técnicas" existe en general un especial interés tecnológico. La mayoría de las técnicas experimentales convencionales ofrecen serias dificultades para realizar estudios "in situ" en superficies. Un ejemplo de esto es la imposibilidad de medir superficies en presencia de gases reactivos o a altas temperaturas con técnicas como XPS o IR.

El estudio de las superficies mediante el empleo de técnicas nucleares experimentales presenta un interés creciente desde hace unos años. Dentro del extenso campo de los métodos de la Física Nuclear Experimental existen principalmente tres ramas desarrolladas con especial éxito: (1) técnicas de dispersión (canalización de superficies<sup>[28]</sup>, espectroscopía de captura electrónica<sup>[29]</sup>), (2) aniquilación de positrones<sup>[30]</sup> y (3) técnicas hiperfinas, en donde se destacan la Resonancia Magnética Nuclear (NMR), espectroscopía Mössbauer y TDPAC.

En la literatura se reportan numerosos experimentos dedicados al estudio de superficies. Hace más de dos décadas aparecieron los primeros trabajos usando la espectroscopía Mössbauer, trabajando con la sonda <sup>57</sup>Co en superficies de W y Ag<sup>[31]</sup>. La técnica TDPAC comenzó a ser empleada para el estudio de fenómenos en superficies por los grupos de Constanza<sup>[32]</sup> y Berlín<sup>[33]</sup> en 1983. Los primeros experimentos con esta técnica, empleando la sonda <sup>111</sup>In, mostraron la presencia de GCE intensos en la superficie (111) de In metálico<sup>[32]</sup>.

Veamos a continuación algunos ejemplos de las aplicaciones TDPAC a la Física de Superficies. En la Fig.9 se muestran los espectros TDPAC (y los de sus transformadas de Fourier) de medidas de <sup>111</sup>In en las superficies (100) y (110) de Cu<sup>[34]</sup>. También es posible depositar <sup>111</sup>In sobre la cara (100) en cristales simples (con una concentración de 10<sup>-4</sup> de una monocapa) de Cu fabricados por crecimiento epitaxial [. Luego de calentamientos "suaves" la mayoría de los átomos de In ocupan sitios de la superficie caracterizados por una única interacción hiperfina. En la Fig.9(a) se muestran los resultados obtenidos con <sup>111</sup>In sobre Cu (100). La relación entre los picos del espectro de Fourier muestra claramente la relación  $\omega_1:\omega_2 = 1:2$ , lo que implica un gradiente axialmente simétrico ( $\eta=0$ ). El valor de  $V_{zz}$  (en módulo) correspondiente a esta interacción es  $8,8(14) \times 10^{17}$  V/cm<sup>2</sup>. Para películas delgadas construidas por crecimiento epitaxial este valor resulta mayor. Es posible obtener información sobre la orientación de los ejes principales de simetría para el tensor GCE si se realizan experimentos adicionales variando la orientación de los ejes del cristal respecto a la dirección de los detectores del equipo experimental.

Otra cuestión importante está relacionada con la dependencia del GCE con los diferentes planos del cristal. Con el propósito de estudiar esta dependencia se introdujo <sup>111</sup>In en películas de Cu obtenidas por crecimiento epitaxial según la cara (110). El espectro TDPAC tomado con <sup>111</sup>In en dicha superficie, medido a la temperatura  $T_a$ , se muestra en la Fig.9(b). En este caso se puede observar el espectro de Fourier correspondiente que  $\omega_1:\omega_2 = 1:1,25$ , lo que implica  $\eta=0,71(1)$ . Esta caracterización del GCE muestra que la simetría del Cu en la cara (110) no resulta axial (como aparecía en la cara (100) ). Experimentos posteriores permitieron determinar que la orientación de los ejes principales del GCE es tal que la dirección  $z$  es perpendicular a la superficie y el eje  $y$  está en la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

Otro aspecto importante estudiado con TDPAC en la superficie del Cu es la variación del GCE con la temperatura ( $T$ ). En el compuesto másico, con una estructura cristalina no cúbica, la dependencia de las vibraciones de los átomos con la temperatura exhibe un comportamiento que depende de  $T^{3/2}$ . Para átomos superficiales se espera un desplazamiento medio el cual depende linealmente con  $T$ . Esta dependencia se trasladaría de la misma forma para el GCE<sup>[35]</sup>. Medidas del GCE en un amplio rango de temperaturas, entre 77 y 573 K, muestran que efectivamente

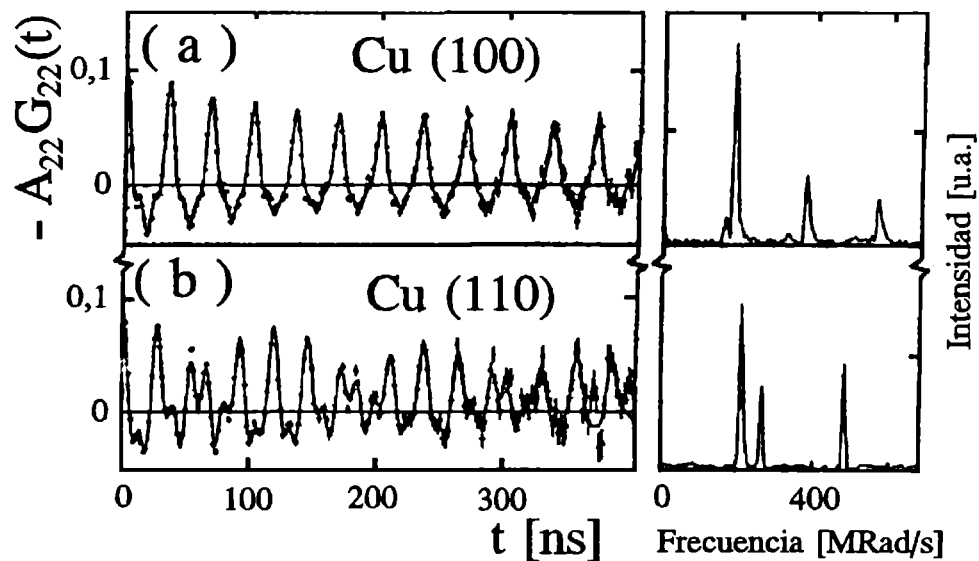


Figura 9: Espectros TDPAC (izq.) y transformada de Fourier (der.) de sondas  $^{111}\text{In}$  en las superficies del Cu: (a) (100) y (b) (110)<sup>[34]</sup>.

la dependencia del GCE con T es lineal (Fig.10).

La difusión de In en la superficie (111) del Cu es otro aspecto que se ha podido estudiar con TDPAC []. Por encima de los 77 K se observa la difusión de las sondas  $^{111}\text{In}$  hacia el interior del compuesto. Tanto la orientación del GCE como el parámetro  $\eta$  indican que la sonda no se encuentra en un entorno perfecto que se corresponda con la superficie (111).

Respecto a las investigaciones realizadas con TDPAC en superficies "técnicas" se encuentran los trabajos realizados por Butz y col. desde 1984 en catalizadores de óxidos de Mo soportados sobre alúmina altamente porosa, empleando la sonda  $^{99}\text{Mo}$  <sup>[36]</sup>. Nos ocuparemos de estos resultados en la discusión de nuestras medidas sobre este mismo sistema. Más aun, la segunda sección del capítulo IV de la presente Tesis está referida a estudios en diversas superficies técnicas tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ .

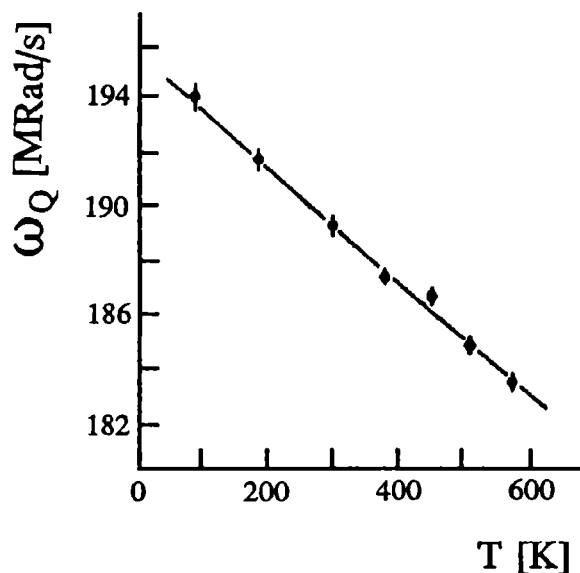


Figura 10: dependencia con la temperatura de la frecuencia cuadrupolar eléctrica en sondas  $^{111}\text{In}$  en la superficie (100) del Cu (recreado de [34]).

### III.3 - CONCLUSIONES. ANALISIS ACERCA DE LAS CARACTERISTICAS DE LAS DETERMINACIONES EXPERIMENTALES DE LA TECNICA TDPAC EN RELACION AL ESTUDIO DE LA PROBLEMÁTICA CATALITICA.

En la sección III.1.3 hemos mencionado el carácter local de los factores que definen a los centros activos: simetría, carga y coordinación atómica. Todos estos factores determinan el valor del GCE en el sitio activo.

Por otro lado (sección II.2.1) hemos mostrado que para el entorno de la sonda  $^{111}\text{In}$  en óxidos binarios, la técnica TDPAC no sólo permite conocer el valor del GCE experimental en el sitio de la sonda, sino que además también es posible determinar la contribución local, asociada a los aspectos electrónicos en el entorno de la sonda, y la de la red, asociada a la distribución de los iones en ese mismo entorno. Adicionalmente, el parámetro hiperfino  $\eta$  da cuenta en todos los casos (independientemente de la sonda empleada y del compuesto medido) de la simetría del sitio donde se aloja la sonda.

En otras palabras, los parámetros que se miden con la técnica TDPAC permiten obtener, en principio, una medida cuantitativa de todos los aspectos relacionados con la naturaleza de los centros activos.

En cuanto a las limitaciones que podemos encontrar cuando se busca extraer información de los espectros TDPAC, debemos mencionar que:

- para el caso de que se emplee una sonda diferente al  $^{111}\text{In}$ , la determinación de la contribución local no es posible. No existe aun un conjunto suficientemente amplio de resultados obtenidos con TDPAC sobre óxidos empleando otras sondas. En particular, cuando se emplea la sonda  $^{99}\text{Mo}$  existe la dificultad adicional que representa el hecho de que el momento cuadrupolar  $Q$ , del nivel intermedio de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  utilizada, no está medido. Como dijimos en el capítulo II, esto impide calcular el valor de  $V_{zz}^{\text{Exp}}$ .

- dado que las fases activas constituyen especies superficiales (en nuestro caso óxidos superficiales), la técnica TDPAC tendrá aplicación directa sobre sistemas catalíticos donde todos los compuestos oxídicos (en donde se ha introducido la sonda TDPAC) resulten especies superficiales. Esto es evidente sólo para el caso de catalizadores oxídicos soportados. Esta aplicación podría ser extendida al caso de catalizadores másicos donde el estado de la superficie sea un reflejo del estado del compuesto en su interior.

No obstante las limitaciones que recién presentamos, la aplicación que en principio podemos hacer con la técnica TDPAC sobre numerosos compuestos catalíticos se presenta sumamente interesante, fundamentalmente porque existe la posibilidad de caracterizar centros activos y evaluar cuantitativamente su naturaleza, como así también poder realizar "monitoreos" de las especies activas en las condiciones "in situ" de reacción del catalizador.

### REFERENCIAS.

- [1] - *J.F.Le Page*,  
"Heterogeneous Catalysis: definition and importance", en "Applied heterogeneous catalysis". Institut français du pétrole publications, 1987, p.2.

- [2] - *A.A. Balandin*,  
Problems of Chemical Kinetics, Catalysis and Reactivity, Academy of Sciences of USSR, 1955, p.461.
- [3] - *F.F. Vol'kenshtein*,  
"The electronic Theory of Catalysis on Semiconductors". Ed. Pergamon Press, 1963, New York.
- [4] - *G.Maire y F.G. Garin*,  
"Metal Catalysed Skeletal Reactions of Hydrocarbons", en "Catalysis Science and Technology", **V6**, Cap.3, 1984.
- [5] - *M.Boudart, A.Aldag, J.E.Benson, N.A.Dougharty y G.C.Harkins*.  
J.Catal. **6** (1966) 92.  
*M.Boudart, A.W.Aldag, L.D.Ptak y J.E.Benson*,  
J.Catal. **11** (1968) 35.  
*M.Boudart*,  
Kinetics of Chemical Processes, Prentice Hall, N.J.Englewood Cliffs, 1968, Cap.9.
- [6] - "Metal-Support and Metal-additive Effects in Catalysis" en "Studies science and Catalysis". Elsevier scientific.publ.Co., 1982.
- [7] - *L.M.Falicov y G.A.Somorjai*,  
Proc. Natl.Acad.Sci.USA **82** (1985) 2207 y refs. allí citadas.
- [8] - *S.Ladas, H.Poppa y M.Boudart*,  
Surf.Sci. **71** (1981) 102.
- [9] - *M.Boudart y G.Djéga-Mariadassov*,  
"Kinetics of heterogeneous catalytic reactions". Princeton University Press, 1984, Princeton, NJ.
- [10] - *G.K.Boreskov y K.I.Matveyev*,  
Problems of kinetics and Catalysis **8** (1955) 165.
- [11] - *C.Crotti y S.Cenini*,  
Proc. of the 1st Work.Cat.Des. "Advances in Catalyst Design". Trieste, Italia, 1990, p.232.
- [12] - *A.Fersht*,  
"Enzyme Structure and Mechanism", 2da edición, 1985. Editorial: W.H.Freeman & Co. New York.
- [13] - *R.Candia*,  
Rev.Latinoam.img.quím.quím.apl. **15** (1985) 215.
- [14] - *H.P.Boehm y H.Knozinger*,  
"Nature and Estimation of Functionals Groups on Solid Surfaces", en "Catalysis Science and Technology", **V4**, Cap.2, 1983, p.156.
- [15] - *A.F.Wells*,  
Structural Inorganic Chemistry, 4th ed., Clarendon Press, 1976, Oxford.
- [16] - *M.R. de Goldwasser*,  
XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España, 1992, p.IX-1.
- [17] - *M.Rentería, C.P.Massolo y A.G.Bibiloni*,  
Mod.Phys.Lett. **B6** (1992) 1819.
- [18] - *M.Rentería*,  
Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 1992. Sin publicar.
- [19] - *F.W. de Wette*,  
Phys.Rev. **123** (1961) 103.
- [20] - *F.D.Feiock y W.R.Johnson*,  
Phys.Rev. **137** (1969) 39.



- [21] - *R.Weth, M.Weissmann, G.Fabricius, M.Rentería, C.P.Massolo y A.G.Bibiloni,*  
Enviado para su publicación a *Phys.Rev.B*, 1993.
- [22] - *M.S. Moreno, J. Desimoni, A.G. Bibiloni, M. Rentería, C.P. Massolo and K. Freitag,*  
*Physical Review B* **43**, (1991) 10086.  
*A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, M. Rentería, J. Vercesi and K. Freitag,*  
*Phys. Rev. B* (1993), en prensa.
- [23] - *F.Pleiter y K.G.Prasad,*  
*Hyp.Int.* **20** (1984) 221.
- [24] - *H.G.Muller,*  
*Z.Physik* **B47** (1982) 119.
- [25] - *A.G.Crocker, M.Doneghan y K.W.Ingle,*  
*Phil.Mag.* **A41** (1980) 21.
- [26] - *H. de Waard,*  
*Phys.Scr.* **11** (1975) 157.  
*H.Bernas,*  
*Phys.Scr.* **11** (1975) 167.  
A.Perez, R.Coussement (Eds.): *Site Characterization and Aggregation of Implanted Atoms in Materials*, Plenum, New York 1980.
- [27] - *S.Unterricker y J.Hausbrand,*  
*Nucl.Instr.Methods* **B2** (19884) 326.
- [28] - *E.Sailer y C.Varelas,*  
*Nucl.Instr.Methods* **B2** (1984) 326.
- [29] - *C.Rav y S.Eichner,*  
*Phys.Rev.Lett.* **47** (1981) 939.
- [30] - *D.W.Gidley, A.R.Köyman y T.Weston Capehart,*  
*Phys.Rev.Lett.* **49** (1982) 1779.
- [31] - *J.W.Burton y R.P.Godwin,*  
*Phys.Rev.* **158** (1967) 218.
- [32] - *W.Körner, W.Keppner, B.Lehndorff-Junges y G.Schatz,*  
*Phys.Rev.Lett.* **49** (1982) 1735.
- [33] - *H.Haas, W.Menningen, V.Marx y Ch.Stenzel,*  
*Ann.Report, Hahn-Meither Institute, Bereich Strahlen-und Kernphysik, Berlín*  
(1984), p.123.
- [34] - *G.Schatz, T.Klas, R.Platzer, J.Voigt y R.Wesche,*  
*Hyp.Int.* **34** (1987) 555.
- [35] - *D.R.Torgenson y F.Borsa,*  
*Phys.Rev.Lett.* **37** (1976) 956.
- [36] - *T.Butz, C.Vogdt, A.Lerf y H.Knözinger,*  
*J.Catal.* **116** (1989) 31.

## Anexo III: ALGUNAS DEFINICIONES EN CATALISIS.

### 1 - Ecuación estequiométrica y coeficientes estequiométricos.

Generalmente, una dada reacción química, ya sea una reacción completa o un paso elemental, se puede escribir como:

$$0 = \sum_i \nu_i B_i \quad ,$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de la componente  $B_i$ , tomada como positiva si  $B_i$  es un producto, o negativa si es un reactante.

### 2 - Grado de la reacción.

Esta cantidad, introducida por la escuela de termodinámica de Bruselas, está definida por:

$$\xi(\text{mol}) = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \quad ,$$

donde  $n_i^0$  y  $n_i$  son las cantidades de la sustancia  $B_i$ , expresadas en moles, al tiempo  $t=0$  y al tiempo que caracteriza al valor de  $\xi$  respectivamente.

### 3 - Velocidad de la reacción.

La velocidad de una reacción se define en general como:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \quad .$$

En la práctica, esta velocidad se define por unidad de volumen, masa o área del catalizador. Así, podemos velocidades volumétricas, específicas y por unidad de área, si dividimos a esta expresión por el volumen, masa o área total del catalizador respectivamente.

### 4 - Número de intercambio (Turnover).

Este número,  $n$ , representa el número de reacciones completas que tienen lugar a través de un ciclo catalítico completo. La velocidad está dada por:

$$\text{velocidad} = \frac{dn}{dt} \quad ,$$

donde  $n = \xi N_A$  con  $N_A = 6,0225 \times 10^{23}$  1/mol.

## 5 - Frecuencia de intercambio.

La frecuencia de intercambio representa los intercambios por sitio catalítico y por unidad de tiempo, para una reacción a una dada temperatura, presión, relación con los reactantes y grado de reacción.

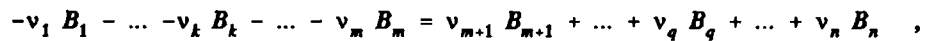
La frecuencia de intercambio se define como:

$$v_t \equiv N = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} ,$$

donde S es el número de sitios activos empleados en el experimento.

## 6 - Actividad y Selectividad.

Sea que se obtiene la siguiente reacción a través de un dado catalizador (con la convención presentada en el punto 1 de este Anexo):



y sea que:

$$B_k = B_q$$

Si nos referimos a la conversión de  $B_k$  a  $B_n$ , tenemos que la actividad (porcentual) del catalizador es:

$$A = \frac{v_q}{\sum_{i=m+1}^n v_i} \times 100 ,$$

mientras que la selectividad (porcentual) resulta:

$$S = \frac{v_n}{\sum_{i=m+1}^n v_i} \times 100 .$$



## CAPITULO IV.

### - COMPUESTOS ESTUDIADOS, RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

#### INDICE DEL CAPITULO.

<i>IV.1 - Medidas en óxidos máxicos.</i>	67
IV.1.1 - Dióxido de cerio.	67
Introducción.	67
Estructura y características del CeO <sub>2</sub> .	69
Preparación de las muestras.	70
Resultados y discusión.	70
Resumen y Conclusiones.	76
IV.1.2 - Trióxido de molibdeno.	76
Introducción.	76
Estructura y características del MoO <sub>3</sub> .	78
Preparación de las muestras.	80
Resultados obtenidos con la sonda <sup>99</sup> Mo y discusión de los mismos.	80
Resumen y conclusiones.	85
Resultados obtenidos con la sonda <sup>111</sup> In y discusión de los mismos.	86
Resumen y conclusiones.	90
<i>IV.2 - Medidas en óxidos soportados.</i>	90
IV.2.1 - Oxidos de molibdeno soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	90
Introducción.	90
Formación de especies adsorbidas de Mo-O.	91
Preparación de las muestras.	92
Resultados y discusión.	92
Resumen y conclusiones.	95

IV.2.2 - Oxidos de molibdeno soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modificado por TiO <sub>2</sub> .	95
Introducción.	95
Preparación de las muestras.	96
Resultados y discusión.	97
Resumen y conclusiones.	101
 IV.2.3 - Oxidos de molibdeno soportados sobre SiO <sub>2</sub> .	 101
Introducción.	101
Preparación de las muestras.	102
Resultados, discusión y conclusiones.	102
 <i>Referencias.</i>	 104
 <i>Anexo IV: caracterizaciones complementarias de los catalizadores de Mo-Al-O y de Mo-Ti-Al-O. Medidas de actividad para la oxidación de etanol a acetaldehído.</i>	 107

## IV - MEDIDAS EN OXIDOS MASICOS.

### IV.1.1 - Dióxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ).

#### Introducción.

Los convertidores catalíticos constituyen hasta el momento los sistemas más eficientes para disminuir las emisiones tóxicas de los automóviles. En particular los catalizadores de "tres vías" son capaces de convertir CO,  $\text{NO}_x$  e hidrocarburos mal quemados durante la combustión en el motor a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en el amplio rango de temperaturas, composición y flujo de los gases emitidos, producto de las diferentes condiciones de funcionamiento de un automóvil<sup>(1,2)</sup>. En la Fig.1 se grafican las mencionadas emisiones en función de la relación aire/combustible en el motor.

Algunos catalizadores están compuestos básicamente por metales preciosos (Rh, Pd y/o Pt), finamente dispersos sobre óxido de cerio altamente poroso (típicamente  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Originalmente se creía que el principal papel del cerio era el de funcionar como un reservorio de oxígeno adecuado para diferentes condiciones de emisión de los gases de escape de los automotores. Hoy se sabe que la situación es más compleja, dado que el  $\text{CeO}_2$  modifica las propiedades de los metales preciosos y resulta en sí mismo un sistema catalíticamente activo para la oxidación de CO<sup>(1-4)</sup>.

Los mecanismos de reacción propuestos para obtener un modelo que describa los procesos catalíticos en la superficie del óxido de cerio, implican la formación de vacancias de oxígeno en esta superficie<sup>(1,2,6)</sup> (ver Fig.2). Más aun, la mencionada capacidad del óxido de cerio para funcionar como un reservorio de oxígeno ("oxygen storage") está directamente asociada con la remoción y adición de dicho elemento en forma reversible. Se sabe que el  $\text{CeO}_2$  constituye un sistema deficiente en oxígenos, y que se aparta fuertemente de su estequiometría cuando es tratado a elevadas temperaturas y bajas presiones parciales de oxígeno<sup>(6)</sup>. La oxidación se alcanza en forma reversible cuando los tratamientos a elevadas temperaturas se realizan a presiones normales de oxígeno.

Hemos afirmado ya en la Introducción de esta Tesis que los resultados que se obtienen con la técnica TDPAC resultan sensibles a las modificaciones del entorno inmediato de la sonda radioactiva. En efecto, esta técnica permite determinar mediante las perturbaciones locales del GCE en el sitio de la sonda: la presencia de diferentes especies (incluso de muy bajas concentraciones en las muestras), posiciones, cantidades, movimientos e interacciones entre defectos y otras especies o entre éstos y la red cristalina<sup>(7-9)</sup>.

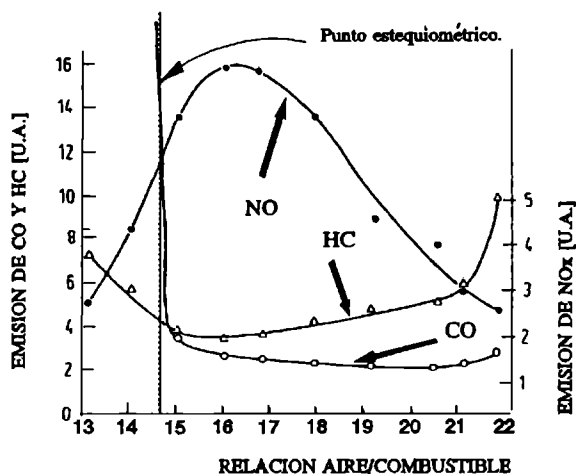


Figura 1: emisiones de CO,  $\text{NO}_x$  y hidrocarburos en función de la relación aire/combustible en la combustión del motor de automóvil (recreado de [5]).

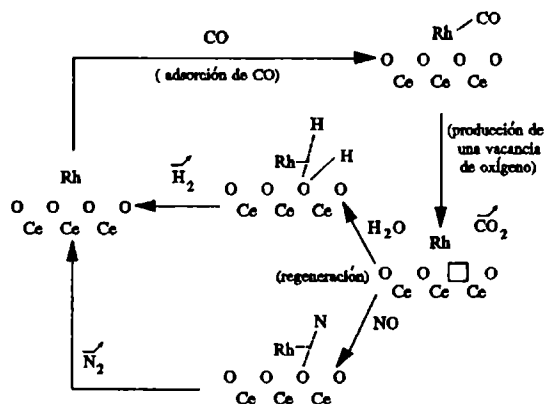


Figura 2: mecanismo de reacción de oxidación de CO en la superficie del  $\text{CeO}_2$  para un catalizador de tres vías.

Los resultados que presentaremos en el próximo punto, y que corresponden a los presentados en la ref.10, han sido adquiridos mediante el empleo, en diferentes ocasiones, de las sondas  $^{111}\text{In}$  y  $^{181}\text{Hf}$ . Dichas sondas constituyen impurezas aceptoras y donoras, respectivamente, en el dióxido de cerio.

Nuestros primeros trabajos sobre aspectos relacionados a la problemática de defectos en el  $\text{CeO}_2$ , empleando la técnica TDPAC, se realizaron con la sonda  $^{111}\text{In}$  <sup>[11]</sup>. Esta sonda TDPAC fue introducida en las muestras por coprecipitación de los nitratos de cerio e indio radioactivo (en muy baja concentración) y la posterior calcinación de esta mezcla con el objeto de obtener la formación del óxido de cerio con algunas ppm de In en los sitios del Ce. Luego de efectuar tratamientos reductores consistentes en desgasados de las muestras de  $\text{CeO}_2$  a temperaturas de 773 y 1073 K se encontró, en los espectros TDPAC, la presencia de dos interacciones hiperfinas. Cuando los tratamientos de evacuación fueron realizados a 1373 K se observó la presencia de una interacción adicional. Todas las interacciones encontradas fueron asociadas a diferentes tipos de defectos (vacancias de oxígeno) en el entorno de la sonda. El hecho de que en ningún caso se encontrara un entorno para el  $^{111}\text{In}$  asociado a la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$  libre de defectos, pudo explicarse teniendo en cuenta la alta densidad de vacancias de oxígeno que existiría en las muestras y al hecho de que la sonda TDPAC constituya una impureza aceptora en el compuesto, pudiendo de esta forma resultar un sumidero para dichas vacancias.

Para nuestro conocimiento, sólo el grupo de Corvallis<sup>[12,13]</sup> ha estudiado el  $\text{CeO}_2$  puro utilizando la técnica TDPAC empleando también como sonda radioactiva el  $^{111}\text{In}$ . Wang y col.<sup>[13]</sup> encontraron cuatro diferentes complejos de defectos. Uno de ellos fue identificado como un par indio-vacancia de oxígeno, otros dos como diferentes complejos de vacancias dobles y el restante como debido a iones indio ligados a impurezas no identificadas. A bajas temperaturas, encontraron evidencias de una interacción fluctuante en el tiempo, la que fue atribuida a la excitación de un electrón atrapado mientras el  $^{111}\text{In}$  decae a  $^{111}\text{Cd}$  (fenómeno conocido como "aftereffect"). Los resultados obtenidos permitieron determinar una energía de enlace entre vacancias de oxígeno y iones de indio de 0,35 eV. Cuando el  $\text{CeO}_2$  fue dopado con iones pentavalentes de Nb o Ta, capaces de eliminar vacancias de oxígeno, fue posible observar el entorno cúbico (sin perturbaciones,  $\text{GCE}=0$ ) del cerio (indio). Finalmente ellos encontraron que a elevadas temperaturas las vacancias de oxígeno "saltan" entre sitios de atrapamiento equivalentes, en el entorno del ión de Cd, a través de una barrera de 0,60 eV. Como para el caso de los aftereffects, este movimiento da lugar también a una interacción dependiente del tiempo, la que fue observada en medidas realizadas a temperaturas mayores que 523 K.

Un estudio más adecuado del comportamiento de las vacancias de oxígeno en  $\text{CeO}_2$ , utilizando la técnica TDPAC, se puede realizar empleando como sonda al  $^{181}\text{Hf}$ . En efecto, teniendo la misma valencia que el cerio (+4), la sonda no debería modificar las propiedades dinámicas de las vacancias de oxígeno, al menos hasta que ella decaiga a  $^{181}\text{Ta}$  (+5), donde  $\Delta z = +1$ . Por otro lado la ausencia de "aftereffects" permite hacer una asignación más segura al origen de las relajaciones en el GCE, ya que sólo las vacancias de oxígeno pueden tener la movilidad suficiente como para dar lugar a una interacción cuadrupolar dinámica (mientras que el  $^{111}\text{In}$  decae por captura electrónica y puede, en determinadas circunstancias, dar lugar al fenómeno de los aftereffects, el decaimiento del  $^{181}\text{Hf}$  no lleva asociado ningún "aftereffect"). De esta forma, el empleo de  $^{181}\text{Hf}$  como sonda TDPAC permite estudiar la distribución de vacancias, la energía de salto de vacancias libres y otras propiedades, sin perturbar prácticamente al sistema.

En la presente sección estudiaremos algunas propiedades del  $\text{CeO}_2$  puro utilizando, además del  $^{111}\text{In}$ , al  $^{181}\text{Hf}$  como sonda TDPAC. Esta, en concentraciones de partes por diez mil, fue introducida por implantación iónica. Nuestros resultados muestran el reemplazo sustitucional de Ce por Hf preservando el entorno cúbico, la movilidad de las vacancias de oxígeno a temperatura ambiente y la relajación inducida por el movimiento difusivo de vacancias de oxígeno. Estos resultados son consistentes con una energía de activación para el salto de vacancias de oxígeno,  $E_a$ , de aproximadamente 0,40 eV, en acuerdo con los resultados de la ref.13.



### Estructura y características del $\text{CeO}_2$ .

Cuando los iones metálicos de un óxido presentan varios estados de oxidación es posible encontrar desviaciones en la composición estequiométrica. El sistema Ce-O constituye un ejemplo de este tipo de óxido, ya que el cerio presenta dos estados de oxidación estables:  $\text{Ce}^{+3}$  y  $\text{Ce}^{+4}$ . Por este motivo existen, también en forma estable, diferentes óxidos de cerio, como  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Entre estas estequiometrías se puede encontrar un gran número de fases que involucran deficiencias de oxígeno respecto al dióxido de cerio y cuya composición está representada por  $\text{CeO}_x$ , con  $1,5 < x < 2$ .

El  $\text{CeO}_2$  posee una estructura tipo fluorita, fcc, como se ilustra en la Fig.3(a). El mismo puede ser reducido en una atmósfera adecuada (vacío,  $\text{H}_2$ , CO, etc) y con tratamientos a alta temperatura, hasta obtener  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  de estructura tipo sesquióxido A o C (Fig.3(b)). La celda unidad de la estructura cúbica del  $\text{CeO}_2$  tiene 0,54 nm de lado, siendo todos los sitios del Ce cristalográficamente equivalentes en la red, al igual que todos los sitios del oxígeno.

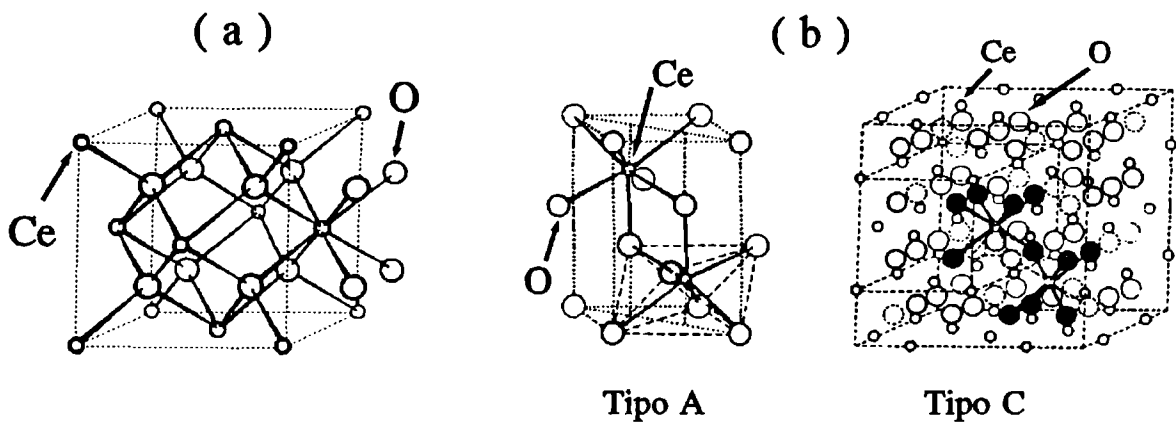


Figura 3: estructuras de los óxidos de cerio: (a)  $\text{CeO}_2$  y (b)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (sesquióxido tipo A o C).

En el rango de composiciones entre  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , a temperaturas relativamente bajas ( $T < 773 \text{ K}$ ) existe un número de fases intermedias como se puede observar en el diagrama de fases que se ilustra en la Fig.4.

En los primeros estudios sobre óxidos de cerio la dependencia de  $x$  con la presión de oxígeno sólo pudo explicarse si además de la presencia de vacancias de oxígeno, se consideraba la existencia de iones de cerio en posiciones intersticiales. En trabajos posteriores, sin embargo, se pudieron interpretar las propiedades de las fases con defectos con la sola presencia de vacancias de oxígeno. En efecto, podemos encontrar estudios de difusión de oxígeno<sup>[14]</sup> y conductividad

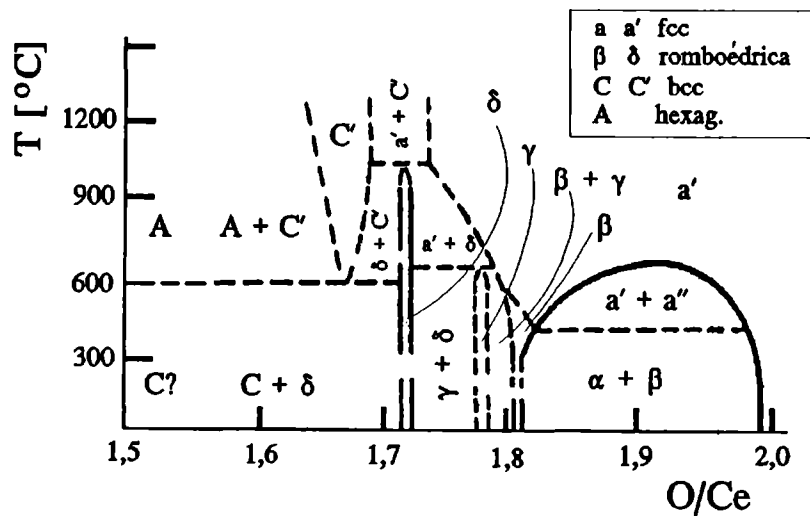


Figura 4: diagrama de fases del óxido de cerio a presión atmosférica (recreado de [14]).

electrónica<sup>161</sup> y otros basados en técnicas de difracción<sup>1161</sup>, en los que se considera despreciable el papel de los iones cerio en sitios intersticiales en las fases no estequiométricas.

Uno de los principales problemas que ofrece el estudio de estos sistemas reside en tratar de definir alguna unidad estructural para las fases no estequiométricas. En un principio se sugirió que esta unidad podría ser una cadena de vacancias de oxígeno en la dirección  $\langle 111 \rangle$ <sup>1141</sup> (Fig.5). Ray y Cox determinaron, en estudios de difracción de neutrones en  $Ce_7O_{12}$ , que la simetría era romboédrica y que los parámetros hexagonales de la celda unidad eran  $a = a_0(7/2)^{1/2}$  y  $c = a_0 3^{1/2}$ <sup>1161</sup>. Dichos autores explicaron también las desviaciones estructurales del  $CeO_2$  colocando cadenas de vacancias de oxígeno según la dirección  $\langle 111 \rangle$  (Fig.5). Sugirieron como precursores de estas cadenas a vacancias de oxígeno que se agrupan de a pares en los vértices opuestos del cubo que rodea a cada cerio. Estos cubos contendrían un catión hexacoordinado, mientras que los seis cubos restantes contendrían un catión heptacoordinado<sup>1141</sup>. Manes y col.<sup>1171</sup>, basándose en consideraciones estadísticas, propusieron que la unidad estructural es un "defecto tetrahédrico". Dicho defecto consiste en una vacancia de oxígeno unida a dos  $Ce^{+3}$ .

En síntesis, las diversas interpretaciones de los defectos en  $CeO_2$  luego de tratamientos reductores permiten afirmar que: los átomos de cerio no varían sus posiciones cristalográficas y las nuevas estructuras cristalinas (reducidas) pueden ser explicadas sólo en términos de vacancias de oxígeno.

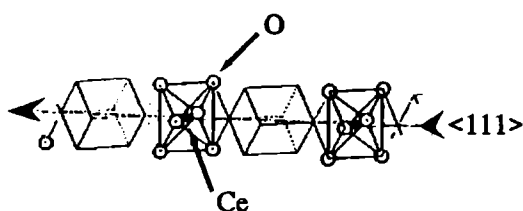


Figura 5: estructura de cadenas de vacancias para explicar la formación de fases deficientes de O en el  $CeO_2$ .

#### Preparación de las muestras.

Para obtener una muestra de dióxido de cerio dopado con iones  $^{111}In$  se procedió de la siguiente forma. Una solución comercial de HCl 0,04 M, con portadores libres de  $^{111}InCl_3$ , fue goteada con ácido nítrico. El nitrato de indio así obtenido fue coprecipitado con nitrato de cerio (Riedel-de-Haën, 99% de pureza). Posteriormente se calcinó la mezcla a 673 K durante 3 horas. La cantidad de indio presente en la muestra fue estimada en algunas ppm.

Para obtener una muestra de  $CeO_2$  con iones  $^{181}Hf$ , se procedió de la siguiente forma. A partir de dióxido de cerio obtenido por calcinación de nitrato de Ce se obtuvo, por compresión, una pastilla cilíndrica de 8 mm de diámetro por 1 mm de espesor. Dicha pastilla fue calentada posteriormente durante una hora a 773 K. Luego se implantaron iones  $^{181}Hf$  con energías de alrededor de 155 keV, en el acelerador lineal de iones del Institut für Strahlen-und Kernphysik de la Universidad de Bonn. La dosis total fue de  $10^{14}$  iones/cm<sup>2</sup>. En este caso la concentración de átomos sonda ( $^{181}Hf$ ) estimada para la zona implantada es de una parte en diez mil.

#### Resultados y discusión.

Con el objeto de remover el daño producido por la implantación y favorecer el reemplazo sustitucional de Ce por Hf, en el sitio de red cúbica, se realizó sobre la muestra implantada una serie de calentamientos a presión atmosférica a diferentes temperaturas. En la Fig.6 se muestran los espectros TDPAC tomados a temperatura ambiente (Ta), luego de 1,5 horas de calentamiento a 573 K (a), 1073 K (b) y 1373 K (c). La evolución de los espectros en función de los tratamientos térmicos indica el "reacomodamiento" del entorno de oxígenos de la sonda hasta alcanzar prácticamente una perturbación nula del GCE. En efecto, el resultado que se muestra en la Fig.6(c) corresponde a una situación en donde el GCE en el sitio de todas las sondas TDPAC es cercano a cero ( $\omega_0 = 0$ ), indicando que el entorno del Hf posee simetría cúbica. De esta forma los resultados TDPAC muestran que luego de este tratamiento se alcanza el reemplazo sustitucional del cerio por la sonda en el sitio cúbico de la matriz de  $CeO_2$ . Este mismo resultado se observa en los espectros de Fourier de la Fig.6 a través del angostamiento del pico que aparece para valores bajos de

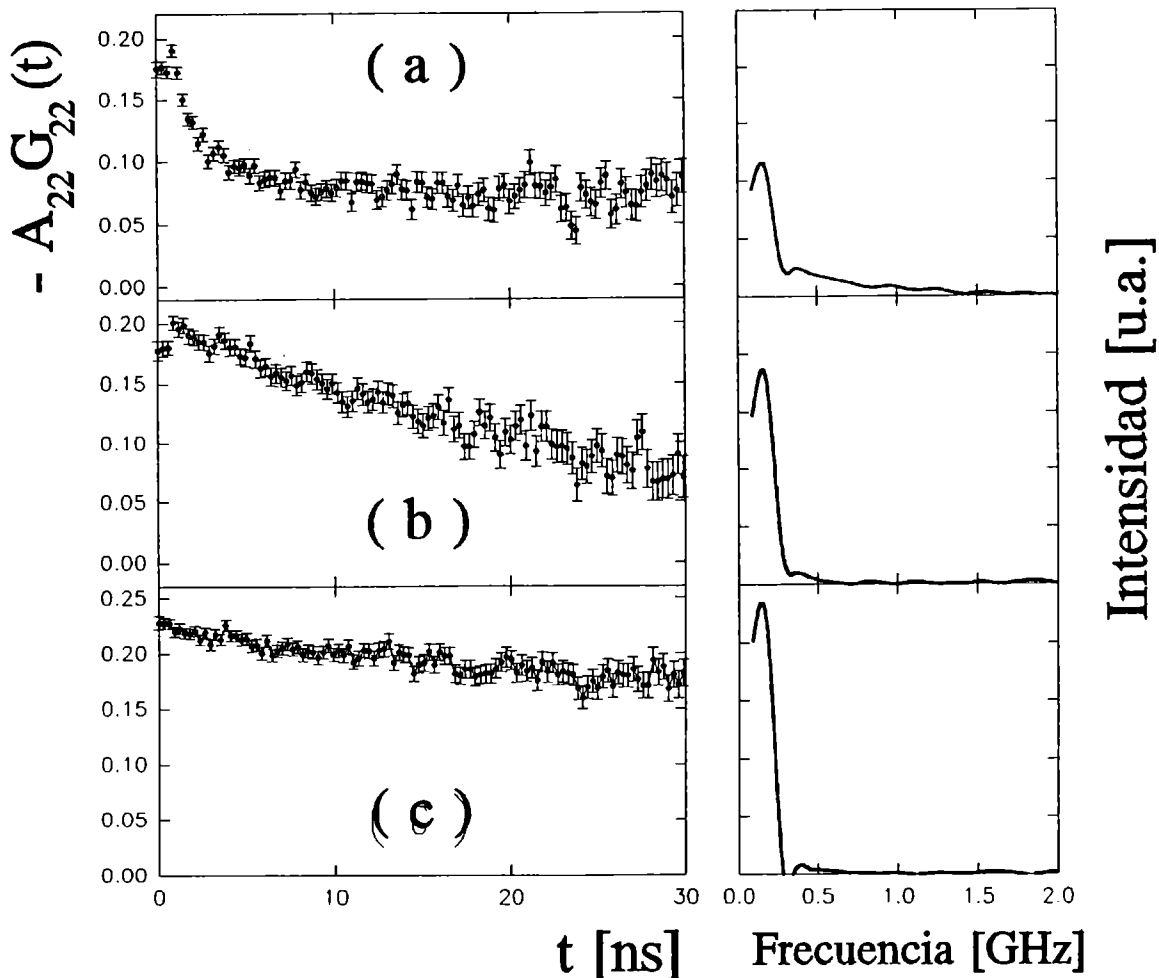


Figura 6: espectros TDPAC (izq.) y Fourier (der.) de  $^{181}\text{Hf}$  implantado en  $\text{CeO}_2$  luego de calentamientos durante 1,5 h a: (a) 573 K, (b) 1073 K y (c) 1373 K.

frecuencia conforme aumenta la temperatura del tratamiento. Esto se interpreta claramente como una mejor definición de la baja frecuencia con el incremento de la temperatura. Podemos descartar que la sonda pueda estar alojada en sitios de red intersticiales ya que esta ubicación conduciría a presencia de un GCE no nulo en el sitio del Hf. Por otro lado, el hecho de que todas las sondas experimenten un gradiente nulo indica que no existen defectos en el entorno de la sonda. En efecto, la presencia de defectos, tales como vacancias de oxígeno, en las vecindades del sitio de la sonda, deben romper la simetría cúbica y producir un GCE no nulo en este sitio. La baja frecuencia ( $\omega_0 < 1\text{MRad/s}$ ) ajustada en este caso debe atribuirse a pequeñas distorsiones introducidas en la red por la diferencia entre los radios iónicos del Ce (0,01 nm) y del Hf (0,08 nm) y/o por la presencia de defectos "lejanos" (mas allá de la segunda esfera de coordinación) al  $^{181}\text{Hf}$ .

Los resultados que se obtienen cuando se emplea la sonda  $^{111}\text{In}$  resultan claramente distintos. En efecto, cuando la muestra que contiene  $^{111}\text{In}$  como sonda TDPAC es tratada térmicamente de la misma forma, las correlaciones angulares revelan la existencia de un entorno no cúbico para los iones indio. Wang y col.<sup>[13]</sup> introdujeron impurezas pentavalentes en una muestra de  $\text{CeO}_2$  preparada de forma análoga a la nuestra con el objeto de remover los defectos presentes

(vacancias de oxígeno). De esta forma lograron obtener un entorno cúbico libre de defectos para la sonda. Este conjunto de medidas muestra que el  $\text{CeO}_2$  tratado como se ha descrito, contiene un número apreciable de vacancias de oxígeno. Esto es revelado por la sonda indio, que por su menor carga iónica constituye un centro de atracción para ellas. Por otro lado, el uso de la impureza isovalente Hf como sonda nos brinda, desde este punto de vista, información no distorsionada sobre lo que sucede en la muestra. En efecto, el Hf resulta "indistinguible" del Ce para los oxígenos, no constituyendo un centro de atracción para las vacancias. En este sentido el hafnio no es una impureza en el compuesto.

Para iniciar el estudio del comportamiento de las vacancias de oxígeno en el  $\text{CeO}_2$  se procedió de la siguiente manera. Sobre nuestra muestra implantada con  $^{181}\text{Hf}$  realizamos un tratamiento de calentamiento, durante 24 horas a 1373 K, en un flujo dinámico de  $1 \times 10^{-2}$  Torr de aire, para crear vacancias de oxígeno en el sistema. La muestra fue posteriormente encapsulada a dicha presión y medida a varias temperaturas entre 77 K y Ta.

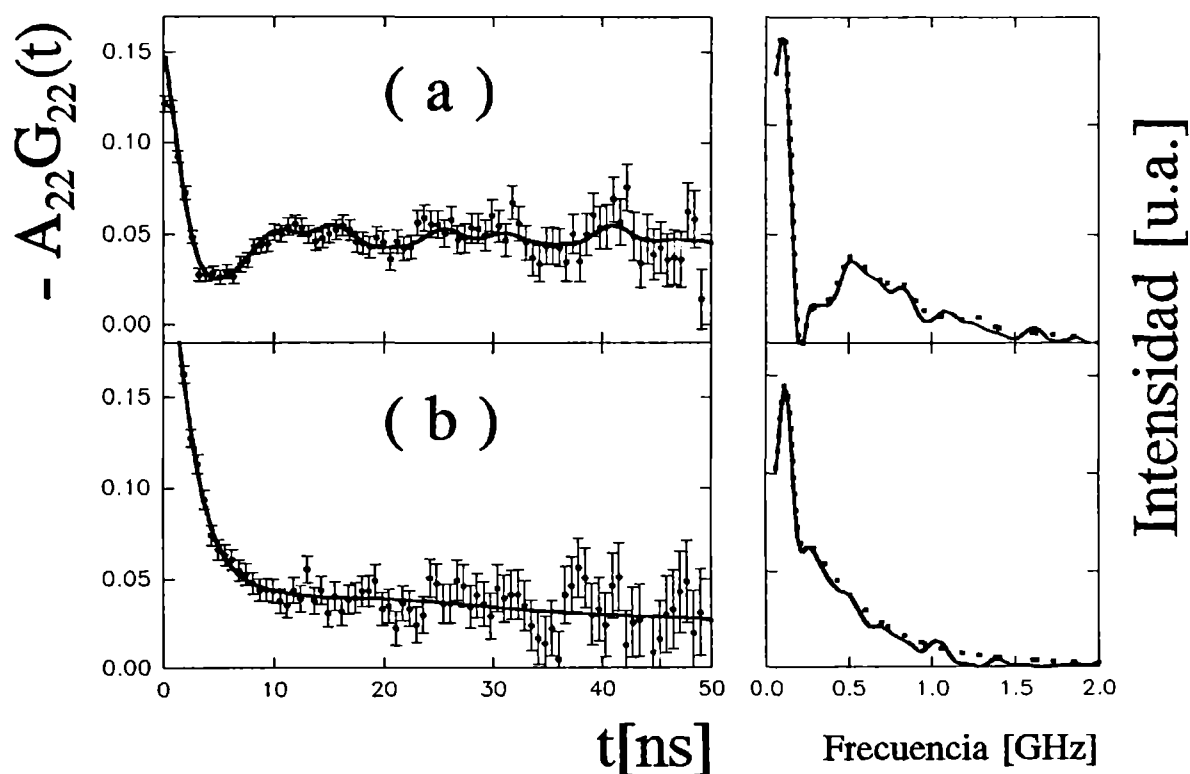


Figura 7: espectros TDPAC (izq.) y Fourier (der.) de  $^{181}\text{Hf}$  implantado en  $\text{CeO}_2$  medido, en una presión de  $10^{-2}$  Torr de aire, a 77 K (a) y Ta (b).

La Fig.7(a) muestra un espectro TDPAC típico de los obtenidos en el rango que va desde 77 a 193 K. La principal característica del espectro TDPAC en este rango está constituida por la aparición de una interacción estática. Los parámetros hiperfinos obtenidos a través de un ajuste por cuadrados mínimos de la ec.(6) del Cap.II a los datos experimentales (ver la curva continua los espectros TDPAC de la Fig.7) son:  $\omega_0 = 56,1 \pm 5,6$  MRad/s y  $\eta = 0,70 \pm 0,24$ . El buen acuerdo de los ajustes con los datos se puede observar también en los espectros de Fourier de la Fig.7 (línea punteada). Nosotros asignaremos esta interacción a la presencia de vacancias de oxígeno que

alteran el entorno cúbico de los cationes dado que la simetría sin defectos del entorno de la sonda es reestablecida luego de tratamientos de oxidación (calentamientos al aire). En efecto, la simetría cúbica libre de defectos, a la que corresponde un GCE nulo, es rota luego del tratamiento reductor. Esto se evidencia por la aparición de una frecuencia de interacción cuadrupolar de una cierta intensidad. Esta situación se restablece (obteniendo un espectro como el de la Fig.6(c)) luego del tratamiento de oxidación, confirmando que los defectos que rompen la simetría cúbica son vacancias de oxígeno. Estos resultados confirman además la reversibilidad del proceso de reducción. El hecho de que la frecuencia ajustada corresponda a un valor pequeño comparado con los que usualmente se pueden obtener empleando la sonda  $^{181}\text{Hf}$  <sup>19,181</sup> indica que ésta no debería ser asociada a la presencia de vacancias de oxígeno en sitios de primer vecino, ya que una vacancia en esta posición debería dar lugar a una interacción mucho más intensa (mayor GCE). Por otro lado, simples argumentos electrostáticos permiten efectuar la misma asignación. En efecto, el exceso de carga positiva ( $\Delta z = +1$ ) alcanzado por el núcleo de  $^{181}\text{Ta}$  luego de la desintegración beta (ver el esquema de la Fig.6 del Cap.II), prácticamente excluye la presencia de una vacancia de anión en un sitio de primer vecino. En otras palabras, una vacancia de oxígeno "encuentra" una situación más favorable (afinidad electrónica) en el entorno de un  $\text{Ce}(+4)$  antes que en el de un  $\text{Ta}(+5)$ .

En el espectro que se muestra en la Fig.7(a) identificamos una fracción que incluye al 8% de núcleos que no experimentan GCE, la cual debe ser asignada al conjunto de sondas que permanecen alojadas en sitios de simetría cúbica. También es posible ajustar una interacción hiperfina estática adicional en éstos espectros. Esta interacción, presente en el 13% de las sondas, está caracterizada por los parámetros  $\omega_0 = 66\text{Mrad/s}$  y  $\eta = 0,35$  y puede deberse a la presencia de más de una fase en el  $\text{CeO}_2$ . En efecto, de acuerdo al diagrama de fases de este óxido (Fig.4) podría existir una fase adicional romboédrica<sup>114,181</sup>.

Veremos más adelante, en la presente discusión, que los parámetros hiperfinos correspondientes a la interacción mayoritaria utilizando la sonda  $^{181}\text{Hf}$ , concuerdan con los obtenidos para la interacción mayoritaria que aparece cuando se emplea  $^{111}\text{In}$  como sonda TDPAC. Veremos también que ésta puede ser asignada a la presencia de monovacancias de oxígeno en sitio de segundo vecino. Existe otro argumento en favor de asignar la frecuencia de 66 Mrad/s a vacancias de oxígeno estáticas ("congeladas") en sitios cristalinos de anión. En efecto, en otro trabajo<sup>201</sup>, Baudry y col.<sup>1201</sup> midieron la correlación angular de la emisión y del  $^{181}\text{Hf}$  en dióxido de cerio dopado con  $\text{Ca}^{+2}$ . En dichos experimentos se esperan dos contribuciones al GCE en el sitio de la sonda: una debida a la presencia de impurezas de Ca y otra a la presencia de defectos, que los autores finalmente identifican como monovacancias de oxígeno en sitio de segundo vecino del  $^{181}\text{Ta}$ . Ellos encuentran a temperatura ambiente una interacción caracterizada por  $\omega_0 = 100\text{Mrad/s}$  y  $\eta = 0,7$ . Para temperaturas de medida más altas (723-923 K)  $\omega_0$  decrece conforme aumenta la temperatura, hasta llegar aproximadamente unos 50 Mrad/s para 923 K. Este decremento es atribuido a que a estas temperaturas las vacancias de oxígeno se mueven lo suficientemente rápido como para que su contribución al GCE resulte nula en promedio. De esta manera el efecto dinámico resulta "invisible" para la correlación angular, la que finalmente es perturbada únicamente por una configuración estática. Así, los 50 Mrad/s medidos a alta temperatura pueden ser atribuidos a la presencia de las impurezas de Ca con las que está dopado el óxido de cerio. Ahora bien, esta interacción debería ser independiente de la temperatura, por lo tanto podemos concluir en que: la contribución de las vacancias de oxígeno al GCE a Ta corresponde a la diferencia entre los 100 Mrad/s ( $\eta = 0$ ) encontrados cuando el defecto permanece estático y los 50 Mrad/s encontrados cuando la contribución del defecto resulta nula en promedio. De esta forma, la contribución al GCE de la configuración de defectos a temperatura ambiente al GCE resulta de unos 50 Mrad/s. Como es fácil notar, este valor resulta enteramente compatible con los parámetros hallados en nuestro trabajo, donde también asignamos como origen de esta interacción a la existencia de monovacancias de oxígeno en el sitio de segundo vecino de la sonda radioactiva.

Ahora analizaremos los resultados correspondientes a las medidas realizadas a temperatura ambiente. La Fig.7(b) muestra un espectro TDPAC tomado a Ta en la misma muestra sin ningún

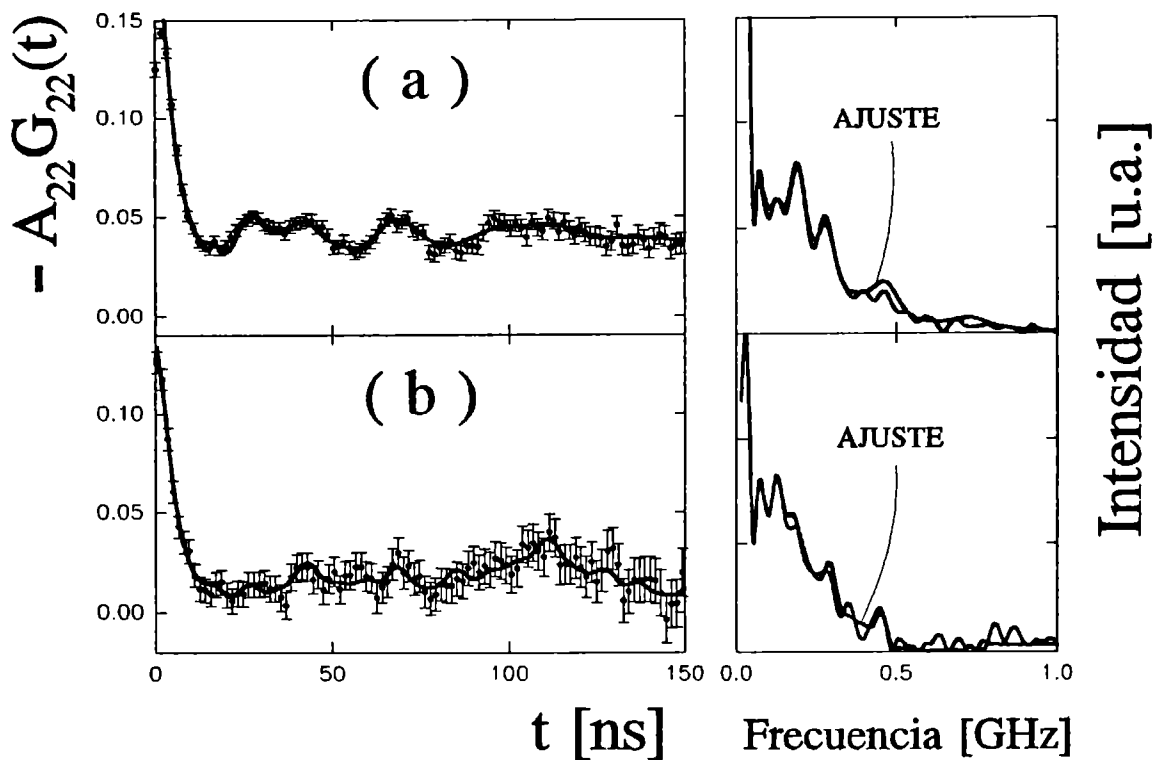
tratamiento adicional. La principal característica de este espectro es su decaimiento exponencial, producto de una interacción fluctuante en el tiempo. Los parámetros ajustados, usando la ec.(41) del Cap.I, son:  $\omega_0 = 34,8$  Mrad/s,  $\eta = 0$  y  $\lambda = 0,055 \pm 0,003$  1/ns. La forma del espectro corresponde a la presencia de un GCE en el sitio de la sonda atenuado por una relajación que debe ser atribuida a rápidas variaciones del GCE en ese lugar. Dichas variaciones, producidas por las modificaciones del entorno de la sonda, pueden ser explicadas por el "salto" de las vacancias de oxígeno que se mantenían inmóviles a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K). El salto alrededor de la sonda promedia la contribución al GCE de las vacancias de oxígeno reduciendo el valor de la frecuencia cuadrupolar de 56 a 34 Mrad/s.

El hecho de que todas las sondas experimenten una interacción fluctuante ofrece una indicación de la desviación  $x$  de la estequiometría de nuestra muestra,  $\text{CeO}_{2-x}$ . En efecto, las vacancias de oxígeno están uniformemente distribuidas en la muestra dado que el Hf no constituye un centro atractivo para las mismas. Si admitimos que es necesario que al menos exista una vacancia en sitio de primer o segundo vecino por cada sonda radioactiva, entonces al menos uno de cada 32 oxígenos (que es el número de oxígenos dentro de una esfera de segundos vecinos) debería estar ausente. Esto conduce a un valor de  $x > 0,05$  y a la presencia de dos fases a temperatura ambiente de acuerdo al diagrama que se muestra en la Fig.4.

Su y col.<sup>[12]</sup> y Wang y col.<sup>[13]</sup>, quienes emplean  $^{111}\text{In}$  como sonda TDPAC, encuentran que los saltos de vacancias comienzan a producirse a 573 K, lo que constituye un umbral más alto que el que nosotros hallamos a temperatura ambiente con  $^{181}\text{Hf}$ . Este hecho tiene la siguiente explicación. En el caso del  $^{111}\text{In}$ , la sonda funcionará como una "trampa" para vacancias de oxígeno. De esta manera el campo fluctuante se establecerá a temperaturas más altas, necesarias para permitir la movilidad de la vacancia. En nuestros experimentos medidos a temperatura ambiente con  $^{181}\text{Hf}$ , por el contrario, dado que dicho elemento no constituye un centro atractivo, las vacancias pueden comportarse en su entorno como lo harían en el del Ce.

Aunque para determinar con precisión el valor de la energía de activación ( $E_a$ ) de estos defectos es necesario tomar espectros TDPAC a diferentes temperaturas, es posible de todas formas efectuar una estimación de esta energía a partir de nuestros resultados. Esto permitirá evaluar si nuestra interpretación resulta compatible con resultados obtenidos a partir de conjuntos más completos de medidas, y que fueron utilizados para determinar el valor de  $E_a$ . A partir de nuestros ajustes para el parámetro  $\lambda$ , el salto de las vacancias a  $T_a$  tiene una frecuencia  $\nu = 2,4 \times 10^{-3}$  1/ns. Este valor se obtiene a través de la ec.(67) del Cap.I, suponiendo que  $N = 24$ , valor que corresponde el número de oxígenos segundos vecinos. Finalmente, empleando la expresión de Arrhenius con el factor preexponencial  $\nu_0 = 1,3 \times 10^{13}$  1/s, hallado por Nowick y col.<sup>[21]</sup>, se obtiene un valor para la energía de activación de las vacancias de  $E_a = 0,40 \pm 0,01$ . Este valor es del orden del obtenido por Baudry y col. ( $E_a = 0,60$ ) en su extenso trabajo sobre  $\text{CeO}_2$  estabilizado con Ca empleando la sonda  $^{181}\text{Hf}$  [20]. De los trabajos realizados sobre óxido de cerio estabilizado podemos ver que la energía de activación disminuye con la concentración del estabilizador. Para una concentración del 10% de CaO encontramos que dicha energía resulta de 0,56 Ev, mientras que para el 5% de CaO el valor para  $E_a$  es 0,50 Ev. Así, el valor que nosotros hallamos:  $E_a = 0,40$  Ev, encontrado en  $\text{CeO}_2$  puro, resulta coherente con el comportamiento decreciente de la energía de activación de las vacancias de oxígeno en función de la disminución de la concentración de impurezas bivalentes (extrapolando para una concentración nula de dichos estabilizadores para el caso de  $\text{CeO}_2$  puro).

Analicemos a continuación los resultados obtenidos cuando empleamos  $^{111}\text{In}$  como sonda TDPAC. En la Fig.8 se muestran los espectros TDPAC obtenidos a  $T_a$  y a una presión de aire menor que  $10^{-2}$  Torr luego de calentar la muestra durante treinta minutos a 1073 K (Fig.8(a)) y 1373 K (Fig.8(b)) a bajas presiones de aire ( $< 10^{-2}$  Torr). Dichos experimentos muestran la existencia de más de una interacción hiperfina debida a la presencia de defectos en la vecindad de la sonda. Cuando se realizan tratamientos que promueven la presencia de vacancias de oxígeno en la muestra (desgasados a altas temperaturas), el número y características de las interacciones hiperfinas no



**Figura 8:** espectros TDPAC (izq.) y Fourier (der.) de  $^{111}\text{In}$  en  $\text{CeO}_2$ , medido a  $10^{-2}$  Torr y  $T_a$ , luego de tratamientos a esa presión a (a) 1073 K y (b) 1373 K.

resultan modificadas, excepto en los valores de las concentraciones relativas de los núcleos que experimentan cada interacción. Los ajustes por cuadrados mínimos realizados en los espectros que aparecen en la Fig.8 (línea llena) muestran la presencia de las siguientes tres interacciones cuando la muestra es calentada durante 30 minutos a  $T \geq 1073$  K en una atmósfera de  $10^{-2}$  Torr de aire:  $\omega_0 = 9,44 \pm 0,16$  Mrad/s,  $\eta = 0,00 \pm 0,05$  (h1);  $\omega_0 = 17,45 \pm 0,30$  Mrad/s,  $\eta = 0,3 \pm 0,2$  (h2);  $\omega_0 = 39,15 \pm 0,35$ ,  $\eta = 0,48 \pm 0,02$  (h3). Para temperaturas menores de desgasados (673 K) no se observa la presencia de la frecuencia más alta (i.e. 39 Mrad/s). El buen acuerdo entre el ajuste y los datos experimentales resulta evidente en los espectros de Fourier (Fig.8). Por otro lado, si efectuamos una estimación teórica del GCE en el sitio de la sonda, suponiendo una distribución de carga para cada ión tal que toda su carga esté concentrada en un punto ubicado en su sitio cristalográfico (modelo de cargas puntuales, PCM<sup>[22]</sup>), encontramos lo siguiente. Si suponemos la existencia de una monovacancia de oxígeno ubicada en alguno (cualquiera) de los sitios de primer vecino del Ce, el valor del GCE calculado resulta al menos cuatro veces mayor que para cualquier configuración con una monovacancia de oxígeno en sitio de segundo vecino del Ce. Dado que, como ya lo hemos mencionado, el  $\text{In}^{+3}$  constituye una "trampa" de defectos, deberíamos esperar al menos una de las configuraciones que hemos mencionado en los cálculos de PCM. Si observamos los valores de las frecuencias ajustadas para h1, h2 y h3, vemos que dos de ellas guardan una relación compatible con la que encontramos por PCM para diferentes configuraciones de los entornos del Ce. Si asignamos tentativamente h1 al entorno del  $^{111}\text{In}$  con una monovacancia de oxígeno en sitio de segundo vecino (de acuerdo a PCM), h3 debería corresponder a un entorno con

el mismo defecto en sitio de primer vecino. Esta asignación resulta compatible con el hecho de que para generar una vacancia en el primer entorno de la sonda se requieren tratamientos de evacuación a mayores temperaturas. Si bien no hemos ofrecido en forma concluyente una interpretación para el origen de las interacciones hiperfinas ajustadas, al menos pudimos establecer una primera estimación sobre la naturaleza de dos de ellas. Veamos que esta sencilla interpretación resulta coherente con los resultados encontrados en otros experimentos. Analicemos para ello los resultados que hemos obtenido en  $\text{CeO}_2$  con la sonda  $^{181}\text{Hf}$ . Si empleamos el factor de conversión empírico 7,6, deducido por comparación de medidas TDPAC en óxidos binarios con ambas sondas ( $^{111}\text{In}$  y  $^{181}\text{Hf}$ )<sup>[23]</sup>, podemos encontrar un excelente acuerdo entre la frecuencia de 56,1 Mrad/s medida en experimentos donde se emplea  $^{181}\text{Hf}$  como sonda y la de 9,44 Mrad/s que encontramos cuando empleamos  $^{111}\text{In}$  y que asignamos a monovacancias de oxígeno en sitio de segundo vecino del átomo de Ce. Por otro lado, Wang y col.<sup>[13]</sup> en un extenso y muy completo trabajo sobre  $\text{CeO}_2$  puro y con impurezas estabilizadoras de Cd, encuentran empleando  $^{111}\text{In}$  como sonda TDPAC las mismas tres interacciones hiperfinas que nosotros presentamos aquí (h1, h2 y h3). En la misma referencia se indica además que dicha interacción, medida en el rango que va desde 77 a 193 K, estaría originada por la presencia de vacancias de oxígeno localizadas en sitios de segundo vecino. Además estos autores también asignan tentativamente la frecuencia de 39 Mrad/s a vacancias de oxígeno, aunque proponen una interpretación diferente a la nuestra, la cual consiste en afirmar que el origen de esta interacción estaría dado por la presencia de complejos formados por dos vacancias de oxígeno ubicadas en lugares opuestos respecto al sitio del In.

#### Resumen y conclusiones.

El comportamiento dinámico de los defectos en  $\text{CeO}_2$ , presentados y discutidos en la sección anterior, resulta de interés en catálisis, debido a que la creación y remoción de vacancias de oxígeno, en el compuesto másico, están ligadas a sus características catalíticas como reservorio de oxígeno.

Los resultados que hemos obtenido mediante el empleo de la técnica TDPAC en  $\text{CeO}_2$  másico permiten afirmar que los defectos promovidos por tratamientos térmicos a bajas presiones de oxígeno pueden ser identificados como vacancias de oxígeno, alojadas probablemente en sitios de segundo vecino del Ce. Estos defectos comenzarían a tener gran movilidad a partir de temperaturas tan bajas como la ambiente. Los resultados obtenidos para la frecuencia de salto de las vacancias de oxígeno permiten calcular un valor de aproximadamente 0,40 Ev para la energía de activación de dichas vacancias.

Hemos mostrado además que el empleo de  $^{181}\text{Hf}$  como sonda TDPAC no cambiaría las características intrínsecas del óxido estudiado. Por un lado no atrapa vacancias debido a su afinidad electrónica con el  $\text{Ce}^{+4}$ , y por otro lado dicha sonda reemplaza al Ce en forma sustitucional casi sin distorsionar la red cúbica original.

Una vez caracterizados los defectos y conocido el mecanismo que los puede generar (evacuaciones a bajas presiones y altas temperaturas) junto con su comportamiento dinámico en función de la temperatura, surge de nuestros resultados la posibilidad de continuar estudios similares en catalizadores donde el  $\text{CeO}_2$  desempeña un papel muy importante. Nos referimos, a los catalizadores de tres vías. En particular, en el sistema Rh/ $\text{CeO}_2$  el  $\text{CeO}_2$  participa de la oxidación de CO. Estos estudios tendrían la finalidad de aportar evidencias experimentales sobre los controvertidos mecanismos de reacción que se producen en este importante catalizador, como así también estudiar el efecto de diversas condiciones de preparación y funcionamiento sobre estos procesos.

### IV.1.2 - Trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ).

#### Introducción.

De entre los óxidos, los de molibdeno aparecen entre los de mayor aplicación en el campo



de la catálisis. Estos se emplean para catalizar un gran número de reacciones: procesos de hidrodesulfuración, hidrogenitrogenización, metanación, oxidación selectiva, síntesis de Fisher-Tröpsch y reacciones de gas de agua<sup>1241</sup> (ver tablas 3 y 1 del Cap.III). A pesar del gran esfuerzo puesto en el estudio de las propiedades que el MoO<sub>3</sub> posee con aplicación al campo de la catálisis, algunas cuestiones permanecen aun abiertas. La concentración de las diferentes especies de Mo-O soportadas, así como el estado del Mo (carga, coordinación, etc) en las condiciones de una dada reacción catalítica (presión, temperatura, atmósfera, etc), son algunos de los factores difíciles de determinar con técnicas convencionales (incluso la espectroscopía Mössbauer), de uso corriente para la caracterización de compuestos de Mo-O soportados<sup>1261</sup>.

Como mencionamos en la Introducción de esta Tesis, el interés por la aplicación de las correlaciones angulares perturbadas a la problemática catalítica se centra en determinar en qué medida sus características la pueden convertir en un poderoso instrumento de estudio para este terreno. La principal ventaja que ofrece esta técnica consiste en su alta sensibilidad al entorno de la sonda (debido a la dependencia con  $r^{-3}$  de la interacción cuadrupolar eléctrica) y las muy bajas concentraciones necesarias para ella en la muestra (del orden de las ppm). Esto hace que dicho método se presente como muy interesante para investigar compuestos donde coexisten varias fases, aunque sus concentraciones relativas resulten muy bajas (por ejemplo la red regular y sitios defectuosos, o especies adsorbidas con bajas concentraciones relativas). Con nuestros experimentos nos proponemos estudiar mediante el empleo de la técnica TDPAC, las especies de Mo-O adsorbidas sobre una serie de soportes oxídicos (sección III.2).

Para caracterizar las especies soportadas resulta conveniente, antes de comenzar cualquier estudio, contar previamente con las caracterizaciones del óxido másico, esto es conocer los parámetros hiperfinos que permiten reconocer al óxido másico sin soportar. En efecto, una de las especies que es posible encontrar sobre el soporte (en nuestro caso), dependiendo de la concentración de Mo escogida para la impregnación del mismo, es el MoO<sub>3</sub> másico. Por otro lado, en principio, podríamos encontrar especies adsorbidas de Mo-O que podrían estar asociadas a la existencia de MoO<sub>3</sub> con defectos (vacancias de oxígeno). Antes de introducir una variable más a nuestros estudios, como lo es el efecto del soporte, resulta conveniente entonces caracterizar los óxidos en forma aislada. En este contexto mostraremos en esta sección nuestros estudios TDPAC sobre el sistema MoO<sub>3</sub> mediante dos sondas diferentes: <sup>99</sup>Mo y <sup>111</sup>In<sup>17 y 261</sup>.

En la elaboración de nuestras conclusiones hemos aprovechado resultados del grupo de correlaciones de Munich, el cual ha estudiado mediante el empleo de la sonda <sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc: MoO<sub>3</sub> másico, MoO<sub>2</sub>, paramolibdato de amonio, sulfuro de molibdeno y otros compuestos con contenido de Mo<sup>1271</sup>.

Respecto a los defectos en el MoO<sub>3</sub>, si bien han sido estudiados mediante otras técnicas, como ESR<sup>1281</sup> la presencia de daños por radiación (centros de color provocados por vacancias aniónicas) y su posterior remoción, las evidencias experimentales ofrecidas por la técnica TDPAC han permitido obtener información sobre la estructura de defectos y los diversos agentes que la generan<sup>16,261</sup>. Hemos determinado así, en forma tentativa, con el empleo de <sup>99</sup>Mo y <sup>111</sup>In como sondas radioactivas (por separado), la naturaleza de defectos inducidos por la presencia de vapores de NH<sub>3</sub> (presentes indefectiblemente durante la impregnación de los soportes con sales de Mo) y/o por la radiación con neutrones (presente durante la reacción <sup>99</sup>Mo(n, $\gamma$ )<sup>99</sup>Mo para obtener la sonda TDPAC). Los parámetros hiperfinos de las diferentes interacciones encontradas fueron contrastadas con los resultados predichos por el modelo PCM, el cual ya hemos descrito en la discusión de los resultados obtenidos en el CeO<sub>2</sub>. Dicho modelo permite asignar una ubicación para los defectos en redes cristalinas.

Cuando se emplea el <sup>99</sup>Mo como sonda TDPAC existe la ventaja de contar con una sonda que no constituye una impureza en el sólido. No obstante dicha ventaja, las características nucleares intrínsecas de dicha sonda hace que aparezcan ciertas dificultades para la interpretación de los espectros experimentales. La corta vida media de la sonda (2,8 días) como la del nivel intermedio de la cascada 740-181 keV (3,6 ns), así como el bajo rendimiento de dicha cascada, constituyen

las características más desfavorables. Una determinación confiable del parámetro de asimetría  $\eta$  para una dada interacción hiperfina requiere la observación de al menos una fracción apreciable del período de la oscilación, lo que implica para frecuencias cuadrupolares bajas, la necesidad de obtener un espectro TDPAC de algunas decenas de ns. Esta necesidad resulta difícil de satisfacer con el  $^{99}\text{Tc}$ . Por otro lado, si bien se tiene una estimación del valor del momento cuadrupolar  $Q$  del nivel intermedio de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  utilizada, el cual sería pequeño respecto a los de las sondas TDPAC habitualmente empleadas, dicho valor resulta desconocido. Este hecho impide establecer numéricamente el factor de proporcionalidad entre la componente  $V_{zz}$  del GCE y el valor de la frecuencia  $\omega_Q$  (ec.24 del Cap.I). Desde este punto de vista resulta interesante contar con caracterizaciones complementarias con otro núcleo radioactivo que reúna mejores características nucleares como sonda TDPAC. El caso del  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  con sus 84 ns de vida media para el nivel intermedio de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  hace que esta sonda TDPAC sea muy útil para el propósito antes expuesto.

Dado que la sonda  $^{111}\text{In}$  constituye una impureza aceptora en el compuesto, esta es capaz de atrapar vacancias de oxígeno, lo que la hace particularmente interesante para el estudio de la existencia de defectos en el  $\text{MoO}_3$ . Si bien los resultados que obtengamos con esta sonda no podrían ser asimilados directamente al estado del Mo, por razones de diferencias entre sus radios iónicos y electronegatividades, serán una importante evidencia para contrastar y ampliar las conclusiones obtenidas sobre  $\text{MoO}_3$  con  $^{99}\text{Mo}$ . Por otro lado, la caracterización de defectos en el  $\text{MoO}_3$  resulta de gran interés dado que luego podrían ser las especies de óxido de Mo soportados con vacancias de oxígeno las especies catalíticamente activas. Además, como se menciona en el capítulo III de esta tesis, existe una naturaleza defectuosa en las especies catalíticamente activas.

Dentro de este esquema nos proponemos estudiar la estructura del  $\text{MoO}_3$  como así también sus defectos en función de tratamientos reductores y caracterizar con parámetros hiperfinos los diferentes entornos del  $^{99}\text{Mo}$  y del  $^{111}\text{In}$  en la matriz de  $\text{MoO}_3$ . Los resultados obtenidos con  $^{99}\text{Mo}$  revelan la presencia de tres interacciones hiperfinas, una de ellas asociada al entorno libre de defectos en el  $\text{MoO}_3$  y las dos restantes correspondientes a distintos tipos de defectos producidos por diferentes tratamientos reductores: ya sea por la interacción entre el óxido y vapores de amoníaco o por la generación de vacancias de oxígeno luego de irradiar  $\text{MoO}_3$  con neutrones, donde la muestra adquiere un color azulado característico del  $\text{Mo}^{+6}$ . Los resultados obtenidos con  $^{111}\text{In}$  permitieron determinar los parámetros hiperfinos que caracterizan el entorno libre de defectos como así también los correspondientes al GCE que se produce luego del atrapamiento por la sonda de defectos (producidos por tratamientos térmicos con amoníaco). Adicionalmente se muestra que es posible una asignación tentativa del origen de los defectos presentes como consecuencia de la reducción del compuesto.

### Estructura y características del trióxido de molibdeno.

El trióxido de molibdeno es un polvo amarillo estable que puede teñirse de verde o azul por reducciones (radiaciones UV, de neutrones, etc). Una descripción sencilla de la estructura de óxidos de molibdeno es posible si consideramos poliedros con oxígenos en los vértices y molibdenos en el centro, los cuales se conectan entre sí por sus lados o vértices (Fig.9). En algunas ocasiones pueden ocurrir distorsiones, en cuyo caso se hace necesario introducir diferentes poliedros para describir la estructura. Muchos óxidos de molibdeno poseen una estructura básica que se incluye en alguno de los siguientes grupos: rutilo,

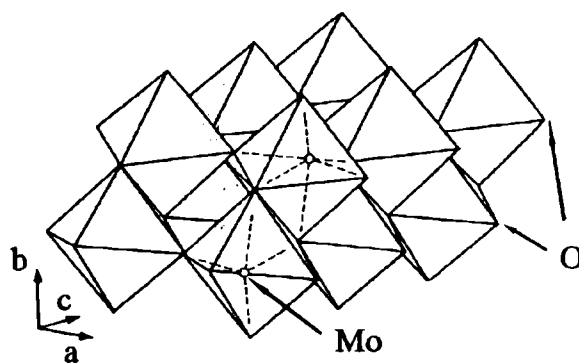


Figura 9: estructura del  $\text{MoO}_3$  descrita a través de octaedros, ubicados en dos planos diferentes, conectados por lados y vértices.

ReO<sub>3</sub> o MoO<sub>3</sub>.

Numerosos aspectos de la estructura del MoO<sub>3</sub> han sido definitivamente determinados desde hace mucho tiempo<sup>[29]</sup>. Dicho compuesto es descrito usualmente como una estructura de planos superpuestos que contienen a los poliedros antes mencionados. Estos planos son paralelos al plano (010) y contienen octaedros altamente distorsionados de MoO<sub>6</sub> en dos niveles (Fig.9). Los octaedros ubicados en diferentes niveles están conectados por un lado y describen un zig-zag a lo largo de la dirección [001]. Cada octaedro posee un vértice sin conexiones con otros octaedros, el cual corresponde a un oxígeno ligado a un único átomo de Mo. Precisamente este vértice constituye el límite de cada uno de los planos de la estructura.

En el trióxido de molibdeno los átomos metálicos se arreglan en un empaquetamiento cúbico distorsionado, estando todos ellos en sitios cristalográficamente equivalentes. Existen cuatro moléculas en la celda unidad ortorrómbica que tiene las siguientes dimensiones:  $a = 0,392$  nm;  $b = 1,394$  nm y  $c = 0,366$  nm<sup>[30]</sup> (Fig.10). Los iones oxígeno están ubicados en tres sitios cristalográficos diferentes. Es posible clasificarlos también según el número de primeros vecinos metálicos, así para los seis primeros vecinos de cada átomo de molibdeno tenemos: un átomo de oxígeno ligado a un átomo de Mo, dos ligados a dos átomos de Mo y tres ligados a tres átomos de Mo (Fig.11). Las distancias de los enlaces Mo-O varían entre 0,188 y 0,245 nm<sup>[31]</sup>.

Es bien sabido que el MoO<sub>3</sub> forma numerosos óxidos no estequiométricos por calentamientos en vacío o en atmósferas reductoras. En particular es posible su reducción por efecto del amoníaco luego de calentamientos a unos 773 K. El apartamiento de la estequiometría está generalmente asociado con la formación de centros de color. Se sabe por experimentos realizados con la técnica de ESR en películas de MoO<sub>3</sub>, que los electrones libres que quedan atrapados en vacancias de oxígeno son responsables de la coloración azulada. Esta coloración puede ser eliminada por calentamientos en aire, no sucediendo lo mismo por calentamientos en argón o a bajas presiones parciales de oxígeno. En dichos experimentos se muestra también que las vacancias aniónicas están asociadas a la presencia de Mo<sup>+5</sup><sup>[28]</sup>.

El concepto de defecto puntual ha permitido una interpretación cuantitativa de las propiedades de varios compuestos (energía de creación de pares Schottky, etc.) pero resulta incapaz de describir satisfactoriamente fases no estequiométricas en las cuales los defectos ocupan entre el 1 y el 10% de los sitios de la red<sup>[32]</sup>. En efecto, la formación de fases no estequiométricas en MoO<sub>3</sub> ha sido descrita en términos de "defectos extendidos": los planos de dislocación. La formación de dichos planos involucra modificaciones locales de la red y son formalmente descritos como el efecto de la eliminación de un plano completo de sitios de vacancias aniónicas, que se ubican en alguna dirección cristalográfica. Así, los planos de dislocación serían el producto del desplazamiento de defectos puntuales y el posterior colapso, una vez que éstos están alineados. Este mecanismo permite explicar las

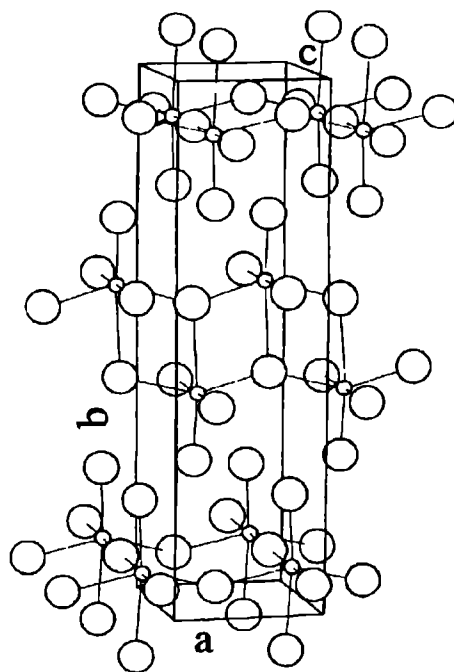


Figura 10: celda unidad ortorrómbica del MoO<sub>3</sub>.

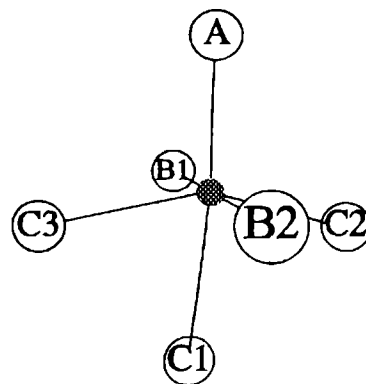


Figura 11: arreglo de los primeros vecinos (oxígenos) del Mo en el MoO<sub>3</sub>. Los átomos A están ligados a un sólo Mo en la red, los B a dos y los C a tres.

estructuras de óxidos intermedios formados a partir de estructuras del tipo de la del  $\text{ReO}_3$  y del rutilo ( $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ ,  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ;  $0 < n < 0,05$ ; etc). Bursill ha observado a través de microscopía electrónica planos de dislocación en películas delgadas de  $\text{MoO}_3$  <sup>1331</sup>, afirmando que las vacancias de oxígeno forman, directamente o por difusión, paredes de sitios con vacancias entre las cuales es retenida la estructura del  $\text{MoO}_3$ . Los planos de dislocación aparecerían como consecuencia del colapso de la estructura que se produce para eliminar las vacancias.

Resumiendo, en el  $\text{MoO}_3$  podemos encontrar tanto defectos puntuales como extendidos. La resonancia electrónica de spin ha revelado la presencia de defectos puntuales los cuales pueden explicar el origen de los centros de color. La microscopía electrónica ha mostrado que las no estequiometrías elevadas pueden ser descritas en términos de defectos extendidos para películas delgadas. Para nuestro conocimiento, no existen determinaciones experimentales del sitio de los defectos puntuales (vacancia de oxígeno) en el  $\text{MoO}_3$  másico. En este sentido, nuestra determinación constituiría la primera determinación experimental del origen de los defectos puntuales en el  $\text{MoO}_3$  másico.

#### Preparación de las muestras.

El isótopo  $^{99}\text{Mo}$  presente en el molibdeno natural fue irradiado con neutrones para obtener la actividad necesaria de  $^{99}\text{Mo}$ .  $\text{MoO}_3$  estequiométrico en polvo (Analar) fue irradiado en el reactor IPEN de San Pablo con un flujo de  $10^{13}$  neut/cm<sup>2</sup>s durante 7 horas. La reacción nuclear  $^{99}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$  provee al núcleo de  $^{99}\text{Mo}$  de una energía de retroceso capaz de generar defectos en el entorno cercano de la sonda. Esta energía resulta de varios eV cuando si se considera el retroceso del núcleo por la emisión del fotón de 450 keV para que éste alcance el primer nivel de la cascada (921 keV, ver Fig.5 del Cap.II).

*Muestra I:* el mencionado  $\text{MoO}_3$  fue encapsulado en aire dentro de un tubo de vidrio de cuarzo e irradiado. Luego de la irradiación fue abierto para que la muestra estuviera en contacto con amoníaco durante 1,5 horas. Esta muestra no recibió tratamientos adicionales excepto los calentamientos al aire.

*Muestra II:* el  $\text{MoO}_3$  en polvo fue irradiado en un tubo de vidrio de cuarzo sellado en una atmósfera de argón. La muestra permaneció encerrada en el tubo durante todas las medidas.

*Muestra III:*  $\text{MoO}_3$  fue impregnado con una solución acuosa de  $\text{In}(^{111}\text{In})\text{Cl}_3$  comercial. La humedad remanente fue eliminada mediante una lámpara infrarroja. El producto final fue encerrado al aire en un tubo de vidrio de cuarzo.

*Muestra IV:* una muestra tal como la III fue expuesta durante 0,5 horas a la acción de vapores de amoníaco y posteriormente encerrada en un tubo de vidrio de cuarzo.

En todos los casos (muestras III y IV) la cantidad de  $^{111}\text{In}$  presente en las muestras fue estimada en menos de 1 ppm de Mo. Fueron realizados tratamientos térmicos a 823 K y en aire para asegurar la difusión del  $^{111}\text{In}$  dentro de la estructura cristalina.

#### Resultados obtenidos con la sonda $^{99}\text{Mo}$ y discusión de los mismos.

*Muestra I:* como fue mencionado en la introducción, estamos interesados en el estudio de las vacancias de oxígeno en el  $\text{MoO}_3$  formadas cuando éste interactúa con un agente reductor como el amoníaco. Para alcanzar este propósito una muestra de  $\text{MoO}_3$  irradiada con neutrones térmicos fue tratada con  $\text{NH}_3$  (muestra I).

La Fig.12 muestra los espectros TDPAC tomados a Ta y presión atmosférica sobre la muestra I. La Fig.12(a) muestra un espectro tomado 72 horas después de la irradiación, mientras que la Fig.12(b) muestra un espectro tomado sobre la misma muestra luego de que ésta fuera calentada al aire en dos tratamientos sucesivos de 24 horas cada uno a 673 y a 873 K. También se tomaron espectros TDPAC durante los mencionados calentamientos, los que se muestran en la Fig.13.

Debido a la coloración oscura que adquiere la muestra luego de la irradiación, característica de la formación de centros de color (electrones atrapados en vacancias de oxígeno) deberíamos

encontrar en las muestras por lo menos dos interacciones hiperfinas diferentes: una característica del  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  sin defectos y otra adicional vinculada a la presencia de defectos producidos por la irradiación con neutrones (vacancias de oxígeno). Los ajustes por cuadrados mínimos son acordes con esta expectativa ya que de ellos surge la necesidad de incorporar al menos dos interacciones para reproducir los datos experimentales. Respecto a los resultados obtenidos por otros autores sobre el mismo sistema, Vogdt y col. observan la presencia adicional, respecto a nuestras medidas, de una interacción hiperfina intensa luego de irradiar  $\text{MoO}_3$  con neutrones<sup>1271</sup>. Esta diferencia puede explicarse por el hecho de que nuestro espectro haya sido adquirido 72 horas después de la irradiación. En efecto, los mismos autores<sup>1271</sup> muestran que dicha alta interacción, asociada a daños por irradiación, desaparece luego del mismo tiempo de envejecimiento. Volveremos sobre esta cuestión cuando discutamos los resultados obtenidos sobre la muestra II. Los espectros mostrados en la Fig.14 revelan la presencia de un daño remanente debido a la irradiación a través de la presencia de una débil interacción altamente distribuida. Como dijimos antes (en la sección donde se describe la preparación de las muestras), este daño por radiación se puede atribuir al retroceso del  $^{99}\text{Mo}$  luego de la reacción nuclear  $(n,\gamma)$ . La Fig.12(a) muestra la remoción de este daño durante el calentamiento a 673 K.

Debido a la corta vida media del nivel intermedio de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$ , los resultados experimentales muestran apreciables errores estadísticos cuando  $t > 15$  ns. Este hecho se traduce en una considerable indeterminación del parámetro de asimetría  $\eta$ , pudiendo éste tomar cualquier valor entre 0 y 1 (valores límites), introduciendo variaciones menores en el valor del  $\omega_0$  correspondiente (el cual varía algunos Mrad/s cuando  $\eta$  recorre todos los valores posibles). Por este motivo, en el procedimiento de ajuste que empleamos para estas medidas, introdujimos el parámetros  $\eta$  encontrado a partir de un cálculo empleando el PCM. En la Tabla.1 se muestran las predicciones de este modelo para los parámetros hiperfinos en el sitio del Mo para el  $\text{MoO}_3$  másico libre de defectos y con todos los complejos posibles de una y dos vacancias en sitios de primer vecino.

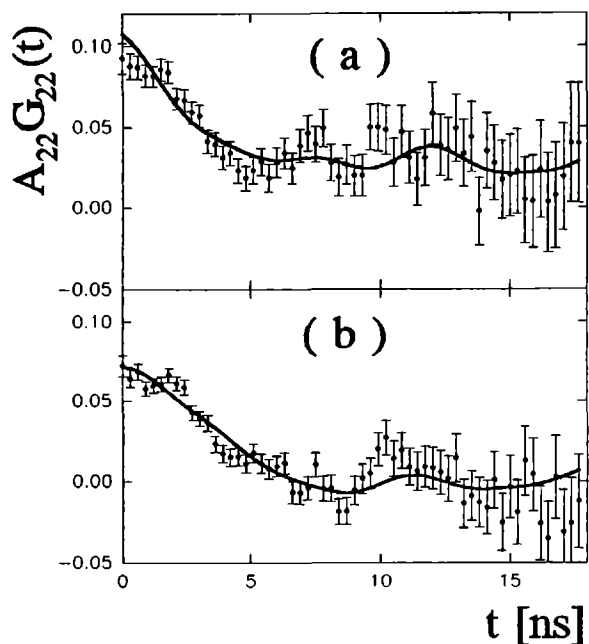


Figura 12: espectros TDPAC de  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$ ; (a) 72 h después de irradiar la muestra y (b) luego de tratamientos durante 24 h a 674 y 873 K.

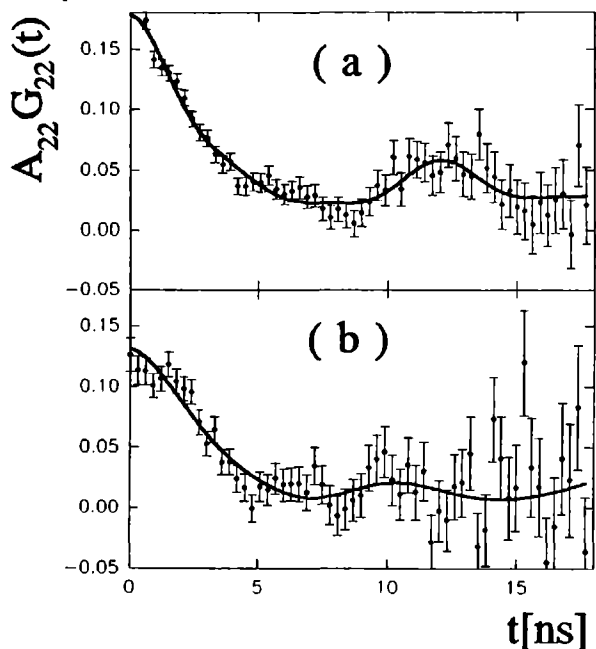


Figura 13: espectros TDPAC de  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  medido al aire a (a) 673 y (b) 873 K.

De acuerdo con este criterio encontramos para el  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  en un entorno sin defectos los siguientes parámetros hiperfinos:  $\omega_0 = 29 \text{ Mrad/s}$  y  $\eta = 0,45$ , en adelante nos referiremos a esta interacción como hi1. Butz y col. encuentran parámetros hiperfinos muy similares a los de hi1 para  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  sublimado<sup>[27]</sup> (libre de defectos), i.e.  $\omega_0 = 29 \text{ Mrad/s}$  y  $\eta = 0,55$ .

Red sin vacancias.	$V_{zz} = 0,268$	$\eta = 0,45$				
Vacancias simples						
Sitio de la vacancia. (Fig.11)	Ionización simple.			Ionización doble.		
	$V_{zz}$ [ $10^{17} \text{ V/cm}^2$ ]	$\eta$	K	$V_{zz}$ [ $10^{17} \text{ V/cm}^2$ ]	$\eta$	K
A	0,479	0,84	1,79	0,935	0,42	3,49
B1	0,236	0,84	0,88	0,676	0,26	2,52
B2	0,183	0,69	0,68	0,458	0,40	1,71
C1	0,375	0,56	1,40	0,517	0,88	1,93
C2(C3)	0,601	0,58	2,24	1,010	0,34	3,77
Divacancias						
Sitios de las vacancias. (Fig.11)	Ionización simple.			Ionización doble.		
	$V_{zz}$ [ $10^{17} \text{ V/cm}^2$ ]	$\eta$	K	$V_{zz}$ [ $10^{17} \text{ V/cm}^2$ ]	$\eta$	K
A-B1	0,260	0,99	0,97	0,714	0,43	2,66
A-B2	0,314	0,30	1,17	0,613	0,97	2,29
A-C1	0,698	0,57	2,60	1,350	0,27	5,04
A-C2(C3)	0,645	0,48	2,41	1,070	0,56	3,99
B1-B2	0,567	0,32	2,12	1,330	0,13	4,96
B1-C1	0,254	0,10	0,95	0,564	0,68	1,10
B1-C2(C3)	0,424	0,87	1,58	0,833	0,53	3,11
B2-C1	0,221	0,24	0,82	0,424	0,71	1,58
B2-C2(C3)	0,444	0,73	1,66	0,727	0,96	2,71
C1-C2(C3)	0,582	0,78	2,17	0,900	0,92	3,36
C2-C3	0,926	0,47	3,46	1,650	0,32	6.16

**Tabla 1:** predicciones del gradiente de campo eléctrico (a través del valor de la componente principal  $V_{zz}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$ ) en el sitio del Mo en  $\text{MoO}_3$  en entornos con y sin vacancias a partir del modelo de cargas puntuales. K es el cociente entre el valor de  $V_{zz}$  del entorno con la/s vacancia/s correspondiente/s y aquel obtenido sin vacancias.

Además de la interacción hi1, los espectros que aparecen en la Fig.13 muestran la necesidad de incorporar una adicional, hi2. Los ajustes realizados arrojan los siguientes valores para esta segunda interacción, cuya intensidad relativa resulta del orden del 40 %:  $\omega_0 = 100$  MRad/s y  $\eta = 0,4$ . La distribución  $\delta$  de la misma permanece por debajo del 10% y su intensidad relativa no registra cambios, dentro de los errores experimentales, aun luego de un calentamiento a 873 K. Sharma y col.<sup>1331</sup> reportan una interacción similar a hi2 como característica del MoO<sub>3</sub> (preparado químicamente a partir de paramolibdato de amonio, APM) usando el <sup>89</sup>Mo como sonda TDPAC. Los mencionados autores no asignan un significado para esta interacción. En los espectros mostrados en esta referencia se puede observar la presencia de una interacción adicional más débil, que si bien no es mencionada en el trabajo, podría ser la correspondiente a Mo en MoO<sub>3</sub> con un entorno sin vacancias de oxígeno. Como veremos en la sección IV.2.1, también se pueden encontrar los mismos parámetros hiperfinos en espectros TDPAC tomados sobre una muestra de alúmina impregnada con APM luego de una calcinación a 473 K <sup>1331</sup>.

Con el objeto de buscar un origen para hi2 es posible el siguiente análisis. Todas las muestras donde aparece hi2 tienen en común la presencia de NH<sub>3</sub>. Dado que los sitios del Mo en el MoO<sub>3</sub> son todos cristalográficamente equivalentes, podemos asignar esta segunda interacción al <sup>89</sup>Mo con un entorno que ha interactuado con el agente reductor (amoníaco), debiéndose presumiblemente esta interacción, entonces, a la presencia de defectos (vacancias de oxígeno) causados por la acción del NH<sub>3</sub>.

La influencia de la radiación en la formación de defectos en estos experimentos no resulta del todo clara, ya que si bien no es la responsable de la aparición de la interacción hi2, el comportamiento de una muestra inactiva similar a la I es diferente cuando ésta es tratada con NH<sub>3</sub>. El efecto asociado a la aparición de hi2 (reducción por el amoníaco), el cual resulta visible luego de los tratamientos a temperaturas entre 673 y 773 K en muestras inactivas, ya se hace presente antes de cualquier tratamiento térmico para la muestra irradiada.

La interacción hi2 resulta bien definida ( $\delta=3\%$ ) luego de los tratamientos térmicos, lo que evidencia que los defectos producidos durante la reacción con el amoníaco ocupan el mismo sitio en la red. La estimación del GCE en el sitio de la sonda a través de un sencillo análisis de los resultados que predice un modelo de cargas puntuales (PCM) permite determinar en forma tentativa la naturaleza del defecto asociado a hi2. Efectivamente, en la Tabla.1 podemos ver que la relación entre las componentes V<sub>zz</sub> de los gradientes que registraría la sonda cuando no tiene defectos en su primer entorno respecto al que habría sin defectos y el valor de  $\eta$ , predicho también por el mismo cálculo, tienen un excelente acuerdo con nuestros resultados si suponemos que el sitio definido para la vacancia en cuestión es el que hemos denominado "A" en la Fig.11 (que corresponde al del oxígeno más débilmente ligado al átomo de Mo). Nuestras evidencias experimentales estarían de acuerdo con las hipótesis de Bursill<sup>1321</sup>, quien explica la formación de planos de dislocación en el MoO<sub>3</sub> suponiendo una vacancia de oxígeno ubicada en el sitio que hemos designado con la letra A. El hecho de haber obtenido una única interacción para asociar a este defecto nos permite descartar la posibilidad de que la vacancia esté ubicada en alguno de los sitios C. Siendo estos 3 sitios cristalográficamente equivalentes y sus distancias a los átomos de Mo distintas, deberíamos haber encontrado más de una interacción para este defecto. Los mismos argumentos se pueden aplicar para descartar los sitios B. Es importante también notar que el hecho de haber ajustado una baja distribución para esta interacción (3%) refuerza los argumentos expuestos en este párrafo. En los resultados obtenidos sobre MoO<sub>3</sub> atacado con NH<sub>3</sub> empleando la sonda <sup>111</sup>In volveremos a discutir esta asignación.

Una consecuencia directa de la interpretación del origen de hi2, dado que las sondas radioactivas están distribuidas uniformemente en la muestra, es la determinación del apartamiento de la estequiometría debido a la acción del amoníaco. En efecto, considerando que el 40% de los Mo presentes en el compuesto (de acuerdo a la intensidad ajustada para hi2) se encuentran afectados por la presencia de una vacancia de oxígeno, y que cada una de estas vacancias está ligada a un único átomo de Mo, se establece que de cada 100 átomos de oxígeno existen trece

vacancias. Este apartamiento del 13% en la estequiometría puede ser representado por un valor para  $x$  de 0,4 en la expresión  $\text{MoO}_{3-x}$ . La influencia de estas vacancias sobre el resto de las sondas puede ser estimada también por el cálculo PCM antes mencionado. En efecto, si simulamos mediante este modelo una red con vacancias en sitios A y calculamos el EFG en sitios de Mo que no posean dicha vacancia como primer vecino, los resultados obtenidos indican que los valores de las frecuencias asignadas al entorno perfecto (sin vacancias) varía dentro del 10%, mientras que para el entorno con una vacancia primer vecino en el sitio A lo hace por debajo del 4%. Ambos resultados están en un muy buen acuerdo con los valores de las distribuciones que hemos ajustado para cada interacción. Finalmente podemos agregar que es posible descartar la formación de aglomeraciones de  $\text{MoO}_2$  en la muestra, dado que los parámetros hiperfinos de este compuesto ya fueron determinados por el grupo de Berlín<sup>[26]</sup> y no se corresponden con los valores que nosotros hemos ajustado.

*Muestra II:* como mencionamos en el punto anterior, Vogdt y col.<sup>[26]</sup> reportan la presencia de una interacción distinta a  $hi1$  y  $hi2$  luego de irradiar una muestra de  $\text{MoO}_3$ . Las principales características de ese experimento son: a) inmediatamente luego de la irradiación, la muestra que era color claro se torna de un azul oscuro. Los espectros TDPAC muestran una intensa interacción hiperfina; b) la interacción mencionada desaparece gradualmente, conforme la muestra es envejecida al aire a temperatura ambiente; c) los análisis de Fourier indican que la alta frecuencia encontrada varía de 1,0 a 1,2 GRad/s (Fig.15); d) la desaparición de la fuerte interacción es simultánea con el "blanqueo" de la muestra. Designaremos con  $hi3$  a esta interacción hiperfina. Para investigar el origen de esta interacción, la muestra II fue irradiada y mantenida en un tubo cerrado en argón. El envejecimiento se realizó a  $T_a$  durante unas 72 horas. La Fig.14 muestra los espectros TDPAC tomados sobre la muestra II a diferentes temperaturas. Para cada espectro se acumularon datos durante 24 horas aproximadamente. Luego de cada medida en temperatura se tomó un espectro a  $T_a$ .

Para poder ajustar los espectros resultó necesario introducir dos interacciones hiperfinas. Respecto a la más baja, el análisis realizado es análogo al hecho para la muestra I. La frecuencia  $\omega_Q = 29$  Mrad/s y  $\eta = 0,45$  así ajustada, permanece con intensidad constante a través de toda la serie de medidas. La distribución,  $\delta$ , de la frecuencia cuadrupolar resulta alta en todos los espectros. Sólo cuando se realizan tratamientos de calcinación a 723 K dicha distribución resulta inferior al 60%. La alta distribución mencionada da cuenta de un alto desorden en la red, el cual puede deberse a las distorsiones introducidas como consecuencia de la irradiación (es decir, del retroceso de los iones de  $^{99}\text{Mo}$  luego de interactuar con los neutrones). La disponibilidad de oxígeno en la muestra es baja debido a que la misma se encuentra en una atmósfera inerte de Ar. Esto determinaría la imposibilidad de eliminar los defectos con tratamientos térmicos. En cuanto a la distribución de la frecuencia cuadrupolar, pensamos que la movilidad que deberían tener los átomos en la estructura a 723 K sería suficiente para ordenarla. Esto permitiría explicar que la distribución de la interacción hiperfina no disminuya a temperaturas inferiores.

Además de la baja interacción que describimos antes, existe una caracterizada por una frecuencia más alta, la que puede observarse claramente en los espectros de Fourier correspondientes (Fig.15). Esta interacción aparece luego de irradiar la muestra en una atmósfera de Ar para todo el rango de temperaturas en que se realizaron las medidas. Dicha interacción puede ser atribuida a algún tipo de defectos en el cristal relacionado a centros de color. Los parámetros ajustados, en los espectros de la Fig.14(b y e), fueron  $\omega_Q = 146$  Mrad/s y  $\eta = 0,27$ , en acuerdo con los resultados de la ref.27. En este punto es conveniente hacer una comparación con los resultados mostrados en la Fig.12 para la muestra I, los cuales evidencian la ausencia de  $hi3$ . Esto puede ser explicado si tenemos en cuenta que la muestra fue medida recién 72 h después de la irradiación, tiempo en el cual la muestra puede eliminar a  $T_a$  los daños por la irradiación. El diferente resultado obtenido de acuerdo a que la muestra haya sido encapsulada en aire o en argón, y el hecho de que tampoco desaparezca luego de los tratamientos en temperatura cuando la muestra permanece embebida en



argón, hacen que hi3 deba ser asociada con deficiencias de oxígeno.

Como encontramos para el caso de hi2, la alta frecuencia hi3 resulta muy bien definida, i.e.  $\delta < 1\%$ . Esto implica que los defectos, vacancias de oxígeno, que originan esta interacción producen esencialmente el mismo GCE en el sitio de la sonda. Por lo tanto, nuestros resultados son compatibles con una única configuración para este defecto del entorno de la sonda. Respecto a este punto resulta interesante volver a analizar las predicciones con PCM que se muestran en la Tabla.1. De acuerdo con estos valores, una monovacancia en sitio de primer vecino, independientemente de su ionización, es incapaz de reproducir nuestros resultados experimentales. Si en cambio miramos lo que sucede para el caso de vacancias dobles en sitio de primer vecino encontramos un mejor acuerdo. En efecto, para aquellas configuraciones de dos vacancias (doblemente ionizadas) ubicadas en los extremos opuestos del octaedro irregular de oxígenos primeros vecinos al Mo, es decir A-C1, B1-B2 y C2-C3, se puede observar que el cociente entre los gradientes predichos para esta configuración y el correspondiente a un entorno sin vacancias (R en la Tabla.1) se corresponde al cociente  $\omega_o(\text{hi3})/\omega_o(\text{hi1})$ . Si bien el acuerdo para estos cocientes es bueno no por ello podemos decir que la naturaleza de hi3 haya quedado dilucidada. Nuestros resultados resultan compatibles con el hecho de que el defecto responsable de hi3 no puede ser una vacancia simple en sitio primer vecino y que probablemente se deba a la presencia de dos vacancias en el primer entorno de oxígenos vecinos al átomo de Mo. En particular el mayor acuerdo de entre los pares de vacancias propuestos se obtiene para el par A-C1. Esto es así porque la existencia de cualquiera de las otras posibilidades implicaría una distribución más alta en los valores de  $\omega_o$  [7]. Por otro lado, el excelente acuerdo para el valor de  $\eta$  predicho por cargas puntuales constituye también un fuerte indicio para esta asignación.

#### Resumen y conclusiones de las medidas con $^{99}\text{Mo}$ en $\text{MoO}_3$ .

El presente trabajo constituye una evidencia más de la validez del modelo de cargas puntuales para el estudio de los GCE en óxidos. Dicha validez ha sido mostrada en numerosos

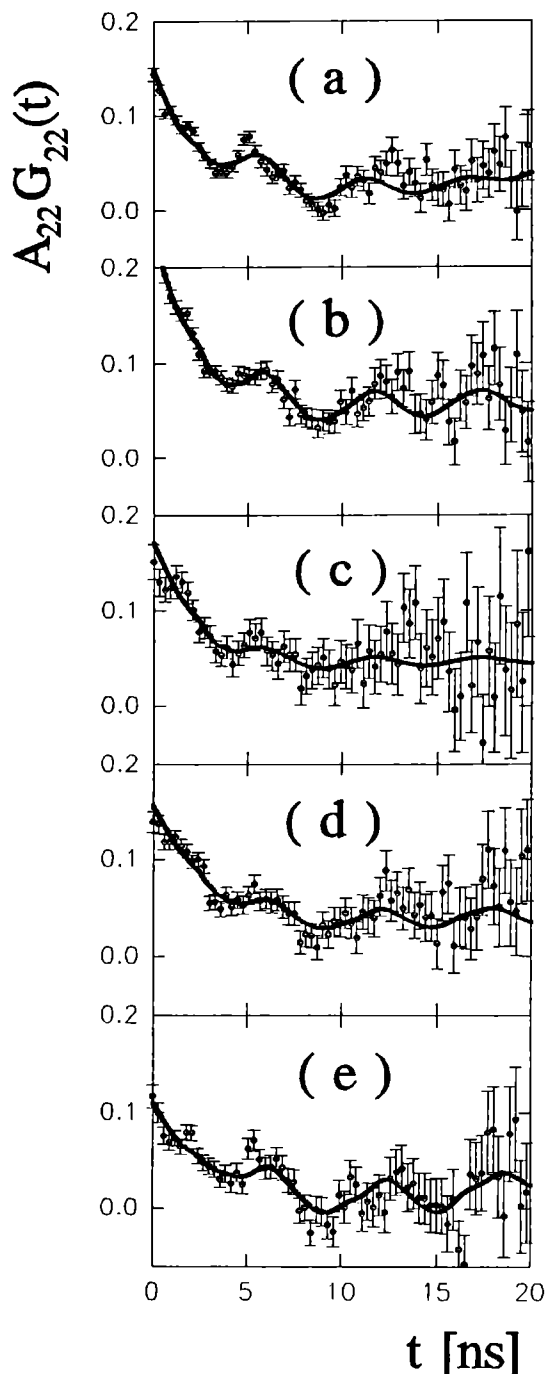


Figura 14: espectros TDPAC de  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  medidos en Ar: (a) Ta luego de 72 h de irradiar; (b) 500 K; (c) Ta luego de (b); (d) 723 K luego de (c) y (e) Ta.

trabajos<sup>[36]</sup>, tanto del grupo de correlaciones de La Plata, como del de Göttingen (Alemania). Este último grupo incluso ha empleado la técnica TDPAC para refinar parámetros cristalográficos ajustando las coordenadas mediante el empleo de cálculos con PCM de manera de obtener el mejor acuerdo entre los GCE calculados y los experimentales<sup>[36]</sup>.

Los defectos puntuales se pueden producir por reducción con  $\text{NH}_4(\text{OH})$  y por el retroceso del átomo de Mo luego de una irradiación con neutrones.

De nuestros experimentos se desprende que cada uno de los tratamientos citados en el punto anterior produce defectos de naturaleza diferente. Por un lado, los tratamientos reductores con  $\text{NH}_4(\text{OH})$  producen monovacancias de oxígeno en el sitio del oxígeno más débilmente ligado al Mo. En favor de esta asignación está el hecho de que no existe una marcada variación en el GCE con la temperatura (si los electrones en estados donores debido a vacancias de oxígeno fueran promovidos a las bandas de conducción 4d, los cambios en el GCE serían detectables con las variaciones de la temperatura). La irradiación con neutrones, por otro lado, produce también una reducción en el  $\text{MoO}_3$ . Esta última reducción no puede estar asociada a la formación de monovacancias de oxígeno únicamente, pudiendo sí deberse a la presencia de divacancias de oxígeno en los vértices opuestos del octaedro de oxígenos que rodean al Mo.

No es posible realizar cálculos con cargas puntuales que involucren la presencia de planos de dislocación dado que no conocemos las coordenadas de los átomos en esta región. De todas formas, teniendo en cuenta que cuando están presentes los planos de dislocación los átomos de Mo poseen seis átomos de oxígeno en sitio de primer vecino, debido a la eliminación de vacancias que ocurre en estos planos, la presencia de dichos planos debería manifestarse como una perturbación de la interacción asignada a un entorno perfecto para el Mo en  $\text{MoO}_3$  (hi1) antes que como una nueva interacción. Adicionalmente, el hecho de que las interacciones asignadas a defectos no varían su intensidad con los diferentes tratamientos indica que el número de éstas no es alterado durante las medidas, lo que indicaría la ausencia de planos de dislocación o bien que su número permanece constante.

### Resultados obtenidos con la sonda $^{111}\text{In}$ y discusión de los mismos.

*Muestra III:* en la Fig. 16 se muestran los espectros TDPAC de  $^{111}\text{In}$  goteado en una solución de  $\text{InCl}_3$  sobre  $\text{MoO}_3$ . La característica principal del espectro de la Fig. 16(a) reside en la marcada disminución de la anisotropía y la ausencia de oscilaciones. Esta característica es propia de un espectro correspondiente a sondas ubicadas en sitios altamente desordenados como lo es la superficie de un sólido. La difusión de  $^{111}\text{In}$  en la estructura cristalina de la muestra se obtiene luego de tratamientos térmicos a 823 K. Un espectro típico de los medidos después de la difusión se muestra en la Fig. 16(b). Una frecuencia adicional bien definida aparece superpuesta a otra muy distribuida. Los ajustes por cuadrados mínimos de la ec. (6) del Cap. II a estos datos experimentales se muestran en la Tabla. 2.

La irreversibilidad del proceso de difusión está confirmada por la medida de la misma

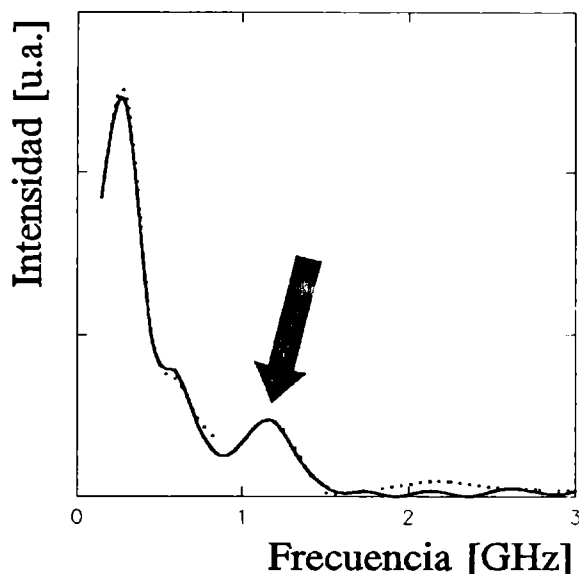
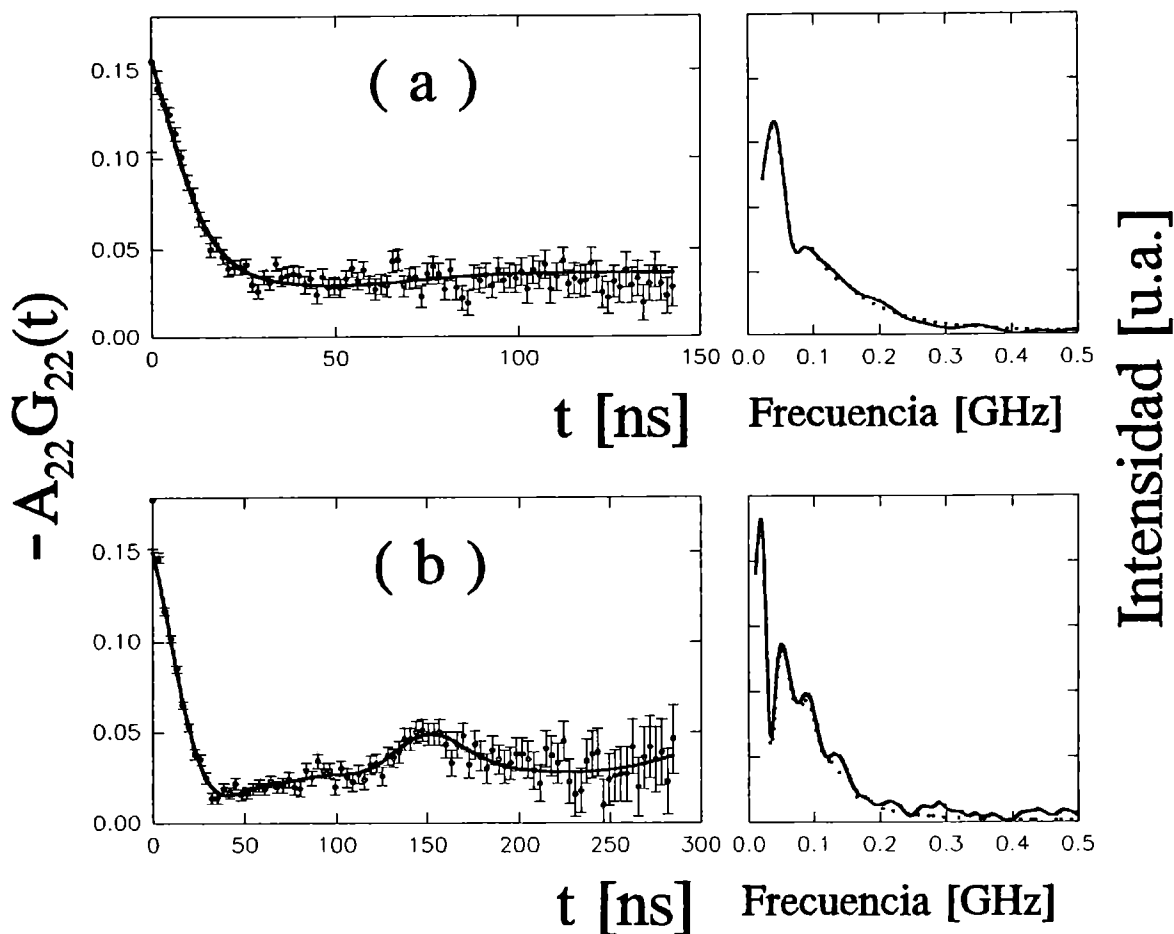


Figura 15: transformada de Fourier de la Fig. 14(b). La flecha indica el pico correspondiente a la alta frecuencia ajustada ( $\omega_c = 146 \text{ MRad/s}$ ).



**Figura 16:** espectros TDPAC (der.) y Fourier (izq.) de  $^{111}\text{In}$  goteado sobre  $\text{MoO}_3$  medido al aire sin tratamientos térmicos (a) y luego calentar la muestra a 823 K.

interacción a 823 K y posteriormente a Ta. La similitud entre todos los espectros adquiridos en el rango de temperaturas Ta-823 K posibilita identificar un único parámetro  $\eta$  para esta interacción, cuyo valor resulta igual a 0,20 (ver Tabla.2).

El carácter monocromático de la interacción medida, sumado al hecho de que existe un único sitio cristalográfico para el Mo en el  $\text{MoO}_3$ , permite asignar esta interacción bien definida a  $^{111}\text{In}$  reemplazando sustitucionalmente al Mo en el  $\text{MoO}_3$ .

Resulta importante mencionar que la realización de tratamientos térmicos a más altas temperaturas no incrementan la intensidad de la señal que estamos analizando. Esto indicaría que el proceso de difusión se completa a 873 K. El resto de las sondas que no han logrado su difusión en la matriz de  $\text{MoO}_3$  podrían permanecer en la superficie del material, viendo "taponado" su acceso por aquellas sondas que si han logrado difundirse en el óxido o por alguna otra modificación de la superficie.

**Muestra IV:** un espectro muy similar al obtenido sobre la muestra III (Fig.16(a)) fue obtenido para la muestra IV antes de los tratamientos térmicos (ver Fig.17(a)).

El polvo originalmente claro de  $\text{MoO}_3$  se tornó de color oscuro luego de tratar la muestra a

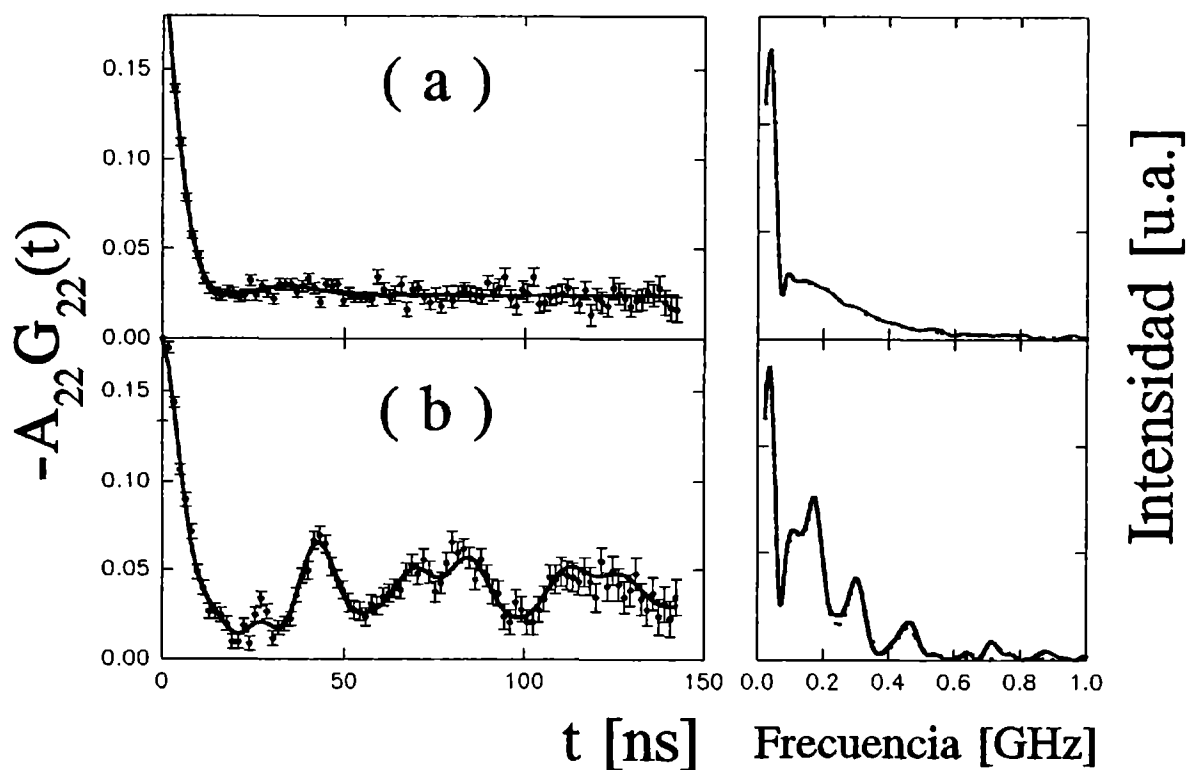


Figura 17: espectros TDPAC y Fourier de  $^{111}\text{In}$  goteado en  $\text{MoO}_3$  tratado con amoníaco, medido a Ta sin tratar térmicamente (a) y luego de calentar a 823 K (b).

773 K (Fig.17(b); este cambio de color, como ya hemos mencionado, es característico de la aparición de vacancias aniónicas<sup>126,271</sup>. Los resultados experimentales muestran que la difusión del  $^{111}\text{In}$  en la matriz de  $\text{MoO}_3$  tiene lugar a la vez que se produce este fenómeno. En efecto, un espectro típico TDPAC tomado luego de la difusión del  $^{111}\text{In}$  (Fig.17(b)) muestra que la característica principal de éste es la muy bien definida interacción cuadrupolar estática que se observa. Un ajuste por cuadrados mínimos de estos datos muestran claramente que la interacción hiperfina que afecta al 42% de las sondas está caracterizada por  $\omega_Q = 24,6$  y  $\eta = 0,28$ . La fracción remanente de núcleos radioactivos experimenta una interacción hiperfina altamente distribuida que se corresponde con sondas en sitios altamente perturbados de la red.

Medidas realizadas a 773 y 823 K muestran que no existen cambios en los parámetros hiperfinos; medidas posteriores realizadas a Ta indican además la irreversibilidad del proceso de difusión.

Podemos realizar varias consideraciones con el objeto de dilucidar el origen de la interacción monocromática ajustada:

- a) Dicha interacción no puede ser asociada con sondas en aglomeraciones locales que involucren la presencia de  $\text{NH}_3$  ya que este complejo debería haberse observado a temperaturas mas bajas que 773 K.
- b) Si bien es posible encontrar  $\text{MoO}_2$  luego de tratar  $\text{MoO}_3$  con  $\text{NH}_3$ , los espectros de rayos X de la muestra no indican la presencia de tal estructura. Por otro lado, los parámetros hiperfinos del  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_2$  ya han sido medidos por Vogdt y col.<sup>1281</sup> y su valor para el GCE no se corresponde con los

que medimos en este trabajo. En efecto, si realizamos un análisis de los cocientes entre las interacciones asignadas a las sondas TDPAC en sitios de Mo en MoO<sub>2</sub> y las asignadas a Mo en MoO<sub>3</sub> y hacemos lo propio con las encontradas después y antes del tratamiento térmico a 823 K, vemos que dichos cocientes resultan muy diferentes. Para el caso de <sup>99</sup>Mo el valor obtenido es 0,35 mientras que para el nuestro (empleando <sup>111</sup>In) es 3,70 (ver Tabla.2).

c) La interacción de la sonda TDPAC debe tener lugar en el interior del compuesto, ya que a 823 K hemos visto que el <sup>111</sup>In se difunde en el MoO<sub>3</sub> (muestra III).

d) La diferencia en la densidad de vacancias de oxígeno es la única diferencia que se espera entre las muestra III y IV. Las interacciones monocromáticas medidas en cada caso (a la misma temperatura) indican que la medida en la muestra IV debe ser asociada a la presencia de <sup>111</sup>In con un entorno perturbado por la existencia de vacancias de oxígeno.

e) No es correcto suponer que esta interacción corresponde a la existencia de planos de dislocación, porque, como se dijo en la anterior discusión, la presencia de dichos planos reestablece la coordinación del metal con sus seis oxígenos en sitios de primer vecino.

f) Las características de los parámetros hiperfinos ajustados, en particular la intensidad del GCE, es compatible con la presencia de un defecto (vacancia de oxígeno) en el primer entorno de la sonda. El carácter monocromático de la interacción pone en evidencia que se trata de un defecto regular dentro de la estructura (en cuanto a que todas las sondas <sup>111</sup>In experimentan el mismo GCE). Nuevamente las predicciones del GCE por un cálculo de PCM resultan de interés. En efecto, de la misma forma que analizamos la interacción hi2 en las medidas realizadas con <sup>99</sup>Mo en MoO<sub>3</sub>, el único sitio probable para la vacancia de oxígeno (doblemente ionizada) resulta ser el sitio A (ver Fig.11). En este punto debemos mencionar que el parámetro de asimetría  $\eta$  calculado difiere del que hemos medido, lo mismo que para el caso del <sup>111</sup>In en sitio de red del Mo libre de defectos. Esta diferencia se debe probablemente a que existen distorsiones en la red debido a la diferencia de radios iónicos y electronegatividad entre la impureza (<sup>111</sup>In) y el catión de la red (Mo). El parámetro  $\eta$  es muy sensible a pequeñas relajaciones de la red. Como se desprende de su definición ( $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ) pequeñas fluctuaciones de la simetría del entorno de la sonda producen bruscas variaciones de  $\eta$ . De esta manera no deberíamos esperar grandes acuerdos entre los resultados experimentales y las predicciones obtenidas por PCM para este parámetro cuando la sonda radioactiva es una

Muestra	Población f <sub>i</sub> [%]	$\omega_0$ [MRad/s]	$\eta$	Distribución $\delta$ [%]	$\omega_{QIV}/\omega_{QIII}$
III	33 ± 13	6,7 ± 0,1	0,20	11 ± 4	3,70
IV	43 ± 7	24,8 ± 0,2	0,28 ± 0,01	4 ± 1	

Tabla II: valores ajustados de los parámetros hiperfinos de <sup>111</sup>In difundido en MoO<sub>3</sub> a 773 K en ausencia y en presencia de NH<sub>3</sub> durante el tratamiento.

impureza en el compuesto. No sucede lo mismo cuando la sonda no constituye una impureza. Ya vimos, por ejemplo, que cuando empleamos la sonda <sup>99</sup>Mo en MoO<sub>3</sub> los valores de  $\eta$  medidos eran tales que el acuerdo con las predicciones de cargas puntuales resultaban muy buenos.

De esta forma podemos asignar la interacción hiperfina medida a <sup>111</sup>In reemplazando sustitucionalmente a Mo en MoO<sub>3</sub> con una vacancia de oxígeno en sitio de primer vecino doblemente ionizada. El estado de ionización de la vacancia estaría favorecido por la diferencia de carga existente entre el Mo (> +4) y el Cd sustitucional (+2). Por otro lado, las vacancias de oxígeno forman presumiblemente niveles de estado de impurezas poco profundos en la banda de valencia, como en otros óxidos semiconductores. Por lo tanto, la similitud entre los espectros tomados a Ta y a 823 K (donde es esperable una ionización completa) confirmaría el atrapamiento de una vacancia doblemente ionizada en todo el rango de temperaturas en el que se realizaron las

medidas.

#### Resumen y conclusiones de las medidas con $^{111}\text{In}$ en $\text{MoO}_3$ .

Los resultados de la aplicación de la técnica TDPAC al estudio del  $\text{MoO}_3$  con el empleo de la sonda  $^{111}\text{In}$  permitieron determinar la interacción hiperfina de la sonda en el sitio del Mo. Los parámetros que caracterizan a esta interacción son:  $\omega_0 = 6,7$  Mrad/s y  $\eta = 0,20$ .

Las medidas realizadas en muestras reducidas revelan la existencia de una interacción bien definida caracterizada por:  $\omega_0 = 24,8$  Mrad/s y  $\eta = 0,28$ .

Los parámetros hiperfinos medidos no varían en el rango de temperaturas Ta-823 K.

Las evidencias experimentales complementadas por los valores de GCE predichos por un cálculo de PCM permiten asignar un origen a la segunda interacción reportada. Dicha interacción correspondería a la que experimenta un átomo de  $^{111}\text{In}$  reemplazando sustitucionalmente al Mo en  $\text{MoO}_3$  con una vacancia en sitio primer vecino doblemente ionizada. El sitio de dicha vacancia sería el correspondiente al del oxígeno más débilmente ligado al Mo (sitio A en la Fig.11).

Los resultados obtenidos en la presente sección muestran que el  $^{111}\text{In}$  resulta de aplicación para la caracterización de óxidos de Mo soportados, por cuanto puede reemplazar sustitucionalmente al Mo en una matriz de su óxido.

## IV.2 - MEDIDAS SOBRE OXIDOS SOPORTADOS.

### IV.2.1 - Oxidos de molibdeno soportados en alúmina.

#### Introducción.

Entre las numerosas aplicaciones a procesos catalíticos de los catalizadores de Mo soportados en alúmina, se destacan las relacionadas al hidrotreamiento del petróleo. En efecto, los catalizadores basados en sulfuro de molibdeno dopado con cobalto (Co-MoS<sub>2</sub>) soportados sobre alúmina son de considerable importancia tecnológica para la hidrodesulfuración (HDS) del petróleo [24,37].

El método más empleado para la obtención de estos catalizadores se basa en la oxidación, por calcinación de sales de molibdeno (por ejemplo paramolibdato de amonio, APM) con las que es impregnada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de alta superficie específica (típicamente del orden de los 200 m<sup>2</sup>/g) y la posterior sulfuración de la especie Mo-O resultantes. Su actividad específica aparece regulada por impurezas (Co o Ni) que se introducen posteriormente en el catalizador. El mejor rendimiento para este sistema en reacciones de HDS se obtiene aumentando la relación superficie/volumen de los pequeños cristales adsorbidos en el soporte. Por este motivo es conveniente, para estos catalizadores, tratar de obtener cristales bidimensionales sobre la alúmina.

A pesar de tratarse de un catalizador muy difundido y del considerable esfuerzo volcado en su estudio, algunos aspectos fundamentales tales como la estructura del catalizador y su relación con las propiedades catalíticas para diferentes reacciones aun deben ser aclaradas, por lo que el empleo de nuevas técnicas de caracterización resulta interesante.

Hace unos años el empleo de técnicas experimentales como la espectroscopía Mössbauer (EM)<sup>[26]</sup> y EXAFS<sup>[37]</sup> permitió determinar el origen de la especie activa en el catalizador de MoSi<sub>2</sub>(Co)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Existían entonces diferentes modelos que pretendían determinar dicho origen: intercalación, sinergia de contacto, fase Co-Mo-S (Fig.18). Gracias a que técnicas experimentales como EXAFS y EM resultan sensibles para caracterizar fases presentes en un alto grado de dispersión sobre la superficie del soporte catalítico, fue posible establecer que la fase activa del catalizador de molibdenita era la fase Co-Mo-S<sup>[26,37]</sup>.

Desde hace algunos años la técnica TDPAC ha comenzado a utilizarse para el estudio de

superficies (sección III.2.2). Las llamadas superficies "técnicas" comenzaron a ser estudiadas con TDPAC por Butz y col.<sup>[39]</sup> en 1983. Ellos estudiaron diversas características del sistema Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[39]</sup>. Desconocemos el motivo por el que estas investigaciones no fueron continuadas. Recién en 1992 Guida y col.<sup>[40]</sup> vuelven a medir Mo soportado en alúmina con diferentes concentraciones, luego de tratamientos de reducción y oxidación.

Por nuestra parte, las caracterizaciones de <sup>99</sup>Mo en MoO<sub>3</sub> que hemos efectuado previamente con la técnica TDPAC nos permiten ahora encarar el estudio de la adsorción y dispersión de óxidos de Mo sobre diferentes soportes. Algunas de las cosas que pretendemos mostrar en este trabajo de Tesis son los primeros resultados obtenidos con TDPAC sobre un conjunto de óxidos de interés en catálisis. Nos limitaremos entonces a estudiar las respuestas de la técnica a la variación de algunos parámetros, tales como: carga de molibdeno, tratamientos térmicos y, fundamentalmente, tipo de soporte. Sobre Mo-O soportado en alúmina estudiaremos el efecto que tiene la carga de Mo y las calcinaciones a altas temperaturas.

Como mencionamos en el párrafo anterior, el Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el único sistema con Mo soportado que ha sido estudiado también por otros grupos con TDPAC. Butz y col. han contribuido con numerosos resultados TDPAC sobre éste<sup>[39]</sup>, mostrando la aplicabilidad de la técnica TDPAC para la determinación de las concentraciones de especies monoméricas y poliméricas de Mo-O adsorbidas sobre alúmina. Guida y col. también han contribuido a la misma cuestión mediante la caracterización de numerosas especies de estos óxidos luego de distintos tratamientos de oxidación y reducción, permitiendo además la determinación de especies activas<sup>[40]</sup>.

A continuación se mostrará el estudio emprendido sobre el sistema Mo-Al-O, precursor del sistema Co-MoS<sub>2</sub>, empleando la sonda <sup>99</sup>Mo. Se realizaron estudios sobre las especies adsorbidas, variando la concentración de Mo en la muestra y según se realizaran o no tratamientos de calcinación. Nuestros resultados aparecen compatibles con los obtenidos por Butz y col. para la concentración de especies monoméricas, siendo posible además distinguir la presencia de una especie presumiblemente asociada con defectos de oxígeno en el entorno del Mo adsorbido.

#### Breve reseña sobre la formación de especies adsorbidas de Mo-O sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para la preparación del sistema que estudiaremos en este punto se realizó una impregnación con APM disuelto en una solución acuosa, sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>bet</sub> = 240 m<sup>2</sup>/g). Posteriormente la humedad sobrante fue eliminada mediante tratamientos convencionales de secado.

Consideremos ahora la interacción del ion molibdato con la superficie de la alúmina. En condiciones normales, la superficie de la alúmina se encuentra cubierta por grupos hidroxilos, pudiéndose representar la reacción como se ilustra en la Fig.19. A concentraciones muy bajas de Mo ( $\leq 5\%$  p/p aproximadamente) se espera que el ion molibdato reaccione con la superficie de la alúmina dando lugar a la formación de especies que contienen un solo átomo de Mo (monómeros), aisladas de otros molibdatos. Estudios espectroscópicos muestran que en estas especies aisladas el Mo se encuentra en coordinación tetrahedrica.

Los iones molibdato reaccionan en primer término con los grupos más básicos de la superficie del soporte, por lo que estas especies de coordinación tetrahedrica resultan fuertemente

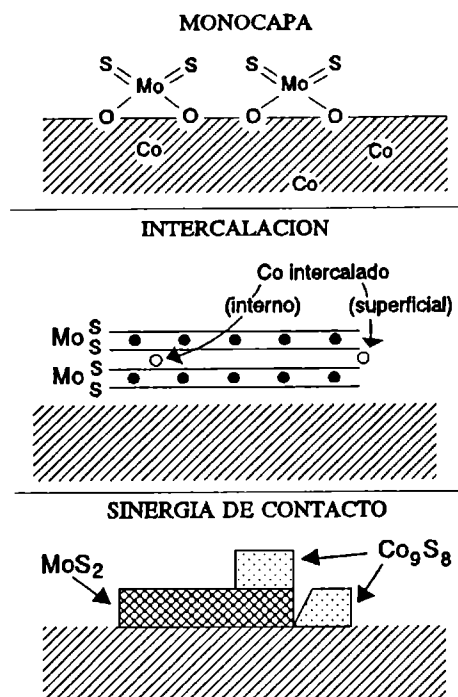


Figura 18: esquema de los diferentes modelos sobre la naturaleza de la fase activa del catalizador para HDS de MoS<sub>2</sub>(Co)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ligadas a la superficie. A medida que la concentración de Mo aumenta, los sitios básicos van desapareciendo, de manera que los iones molibdato se van adsorbiendo en sitios cada vez más neutros. En consecuencia, la interacción con la alúmina resulta más débil. Este hecho, conjuntamente con el incremento de la concentración superficial de Mo, resulta en la formación de "islotos" conteniendo cierto número de iones molibdato poliméricos, en contraste con la situación anterior, donde sólo se formaban especies monoméricas. Estudios espectroscópicos sobre estos polímeros muestran que el Mo se encuentra en coordinación octahedrica.

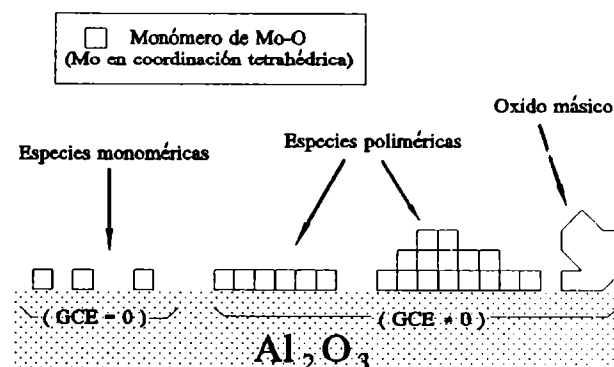


Figura 19: mecanismo de adsorción de monómeros en la superficie de la alúmina.

Se espera que para las especies aisladas (monoméricas), la coordinación tetrahédrica casi perfecta conduzca a que el GCE que experimente el Mo (ubicado en el centro del tetraedro de oxígenos) sea prácticamente nulo. Por el contrario, para los "islotos" (polímeros) de coordinación octahedrica, el GCE que experimenta el Mo debería resultar distinto de cero por la distorsión de las cargas de los iones molibdatos causadas por su apilamiento.

#### Preparación de las muestras.

*Muestra I:*  $\gamma-Al_2O_3$  de alta superficie específica ( $230 m^2/g$ ) en forma de pequeñas esferas de unos 4 mm de diámetro fueron impregnadas con una solución acuosa de APM con una concentración tal que el producto final contuviera el 5% p/p de Mo. La muestra fue secada al aire durante 24 horas a Ta y presión atmosférica. Posteriormente fueron calcinadas a 473 y 673 K a una velocidad de 10 K/min.

*Muestra II:* se realizaron los mismos pasos descritos para la muestra I variando solamente la concentración de APM en la solución, la que fue tal que la cantidad final de Mo en la muestra representara el 21% del peso total de la misma.

Ambas muestras fueron irradiadas con un flujo de neutrones térmicos de  $10^{13} neut/cm^2 s$  en el reactor RA-3 de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) durante 48 h, para obtener la actividad necesaria de  $^{99}Mo$  a partir de la reacción  $^{98}Mo(n,\gamma)^{99}Mo$ . La actividad resultante fue fraccionada con el objeto de obtener muestras de aproximadamente  $100\mu Ci$ .

#### Resultados y discusión.

La Fig.20 muestra dos espectros TDPAC tomados a Ta, luego de la irradiación con neutrones y sin tratamientos adicionales, sobre molibdatos soportados en alúmina. La Fig.20(a) corresponde a la muestra I mientras que la Fig.20(b) a la muestra II.

La característica más evidente de estos espectros consiste en la diferente fracción de núcleos que no experimentan interacción hiperfina alguna ( $GCE=0$ ). En efecto, se puede observar una apreciable "línea de base" (correspondiente al término  $f_0$  en la ec.(6) del Cap.II) sobre la que aparece "montada" la señal de la interacción hiperfina, mientras que en la Fig.20(b) no se observa este efecto. De acuerdo a lo que mencionamos respecto a la naturaleza de las especies adsorbidas, las monoméricas serían las responsables de la presencia de una fracción de núcleos con  $GCE=0$ , en cuyo caso el valor de  $f_0$  constituye una medida directa de la concentración relativa de monómeros adsorbidos. La presencia de estas especies no resulta clara a simple vista en el espectro correspondiente a la muestra II.

Como segunda característica evidente, debemos mencionar la presencia de una interacción hiperfina estática en cada espectro. Los valores de los parámetros hiperfinos que las caracterizan resultan similares, siendo la única diferencia sus intensidades relativas y distribuciones. Es posible



ajustar dicha interacción (curva llena en las figuras) con los parámetros característicos del  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  másico (establecidos en el primer punto del presente capítulo). No obstante esta compatibilidad con los parámetros hiperfinos del  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  másico, no podríamos descartar la presencia de especies semejantes (lo que en términos de los valores de  $\omega_0$  significa que el error en esta determinación es de varios Mrad/s). De manera que nos referiremos en adelante a esta especie como "especie semejante a  $\text{MoO}_3$  másico". La característica más importante de los ajustes está reflejada en los valores de las concentraciones relativas de la fracción de núcleos que experimentan una interacción nula: 30% para la muestra I y 10% para la muestra II, correspondiendo la fracción remanente a núcleos que tendrían un entorno similar al del Mo en  $\text{MoO}_3$  másico ( $\omega_0 = 29$  MRad/s y  $\eta = 0,45$ ). La distribución de esta interacción sólo es apreciable (10%) para la muestra I. Resulta importante destacar que debido a los considerables errores estadísticos para la determinación de la función  $R(t)$  para  $t > 15\text{ns}$ , los ajustes de la ec.(6) del Cap.II a los datos se realizaron introduciendo solamente una interacción estática. Por otro lado, debido a las impurezas de Na presentes en el soporte, su núcleo resulta activado ( $^{22}\text{Na}$ ) luego de la irradiación con neutrones. Así, durante la determinación de coincidencias en el equipo TDPAC se filtran pulsos provenientes de la detección de la radiación de aniquilación (el  $^{22}\text{Na}$  es emisor  $\beta^+$ ). De esto resultaría la adición espúrea de coincidencias para tiempos próximos a  $t = 0$ . Por este motivo los ajustes se realizaron a partir de  $t = 3$  ns para poder descartar las coincidencias producidas por las emisiones del  $^{22}\text{Na}$ . Las concentraciones así ajustadas están cualitativamente de acuerdo con lo que suponíamos respecto a la presencia de especies monoméricas y poliméricas. La concentración de especies donde el entorno del Mo provoca un EFG nulo (monómeros) resulta mucho más apreciable para el caso de bajas concentraciones de Mo (5%) mientras que disminuye notablemente (del 30 al 10%) para las concentraciones de la muestra II (21%). Así hemos podido cuantificar con errores muy bajos (del orden del 3%) las concentraciones de las diferentes especies, aun cuando la interacción ajustada

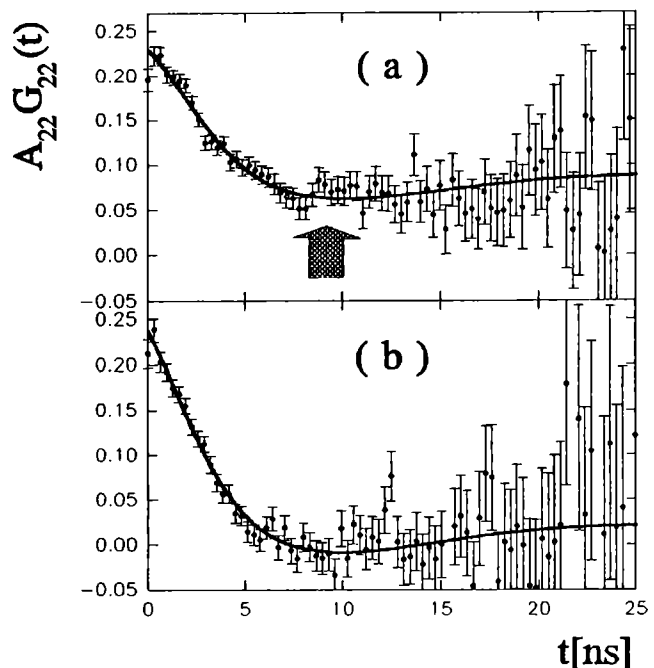


Figura 20: espectros TDPAC de  $^{99}\text{Mo}$  en Mo soportado sobre alúmina al 5% (a) y al 21% (b). La flecha indica la ubicación de la línea de base.

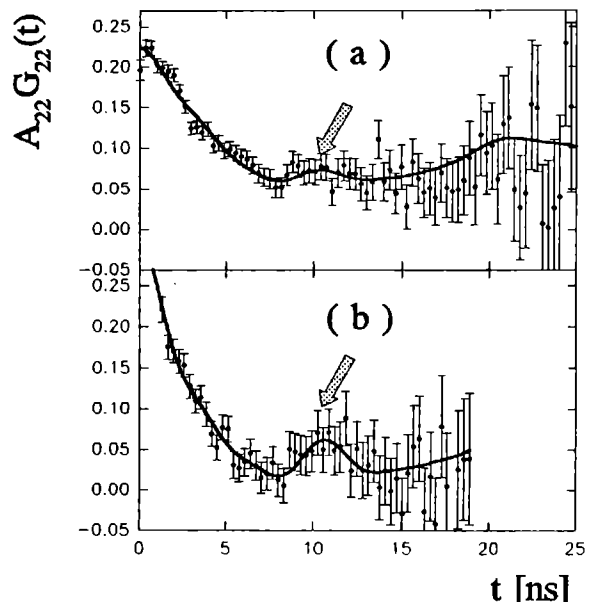


Figura 21: espectros TDPAC ajustados con dos interacciones. (a) Mo al 5% y (b) Mo al 21% luego de una calcinación a  $500^\circ\text{C}$ . La flecha indica la oscilación de una alta frecuencia.

para la especies poliméricas no correspondiera a  $\text{MoO}_3$  másico (dado que lo que se satisface en cualquier caso es que el GCE es no nulo).

En la Fig.21 se muestran los espectros TDPAC correspondientes a la muestra I (Fig.21(a)) ajustada con dos interacciones cuadrupolares estáticas (curva llena), cuyo espectro experimental es el mismo que el de la Fig.20(a), y a la muestra II luego de recibir un tratamiento de calcinación a 773 K al aire y a presión atmosférica durante 5 horas (Fig.21(b)). La característica más notable de este último espectro resulta la aparición de una oscilación en los 10 ns aproximadamente. El tratamiento de calcinación estaría dando lugar a la presencia de una nueva fase con especies poliméricas (pues el valor de  $\omega_Q$  es claramente no nulo).

Con respecto a la determinación del origen de esta nueva interacción es posible hacer el siguiente análisis. Es esperable que un tratamiento de calcinación conduzca a la oxidación de los óxidos adsorbidos. También es posible la competencia de otros procesos. En efecto, la mayor concentración de Mo sobre la superficie de la alúmina hace que algunos sitios de adsorción sean más débiles. Estas ligaduras, por efecto de la temperatura, se romperían para permitir la aglomeración de especies de Mo-O alrededor de especies más fuertemente adsorbidas (nucleación), este fenómeno podría dar lugar a la formación de especies bidimensionales de Mo-O (o incluso  $\text{MoO}_3$  másico). Por otro lado, de los resultados obtenidos con TDPAC sobre  $\text{MoO}_3$  másico, sabemos que el  $\text{MoO}_3$  se reduce luego de tratamientos térmicos en presencia de  $\text{NH}_3$ . El amoníaco podría estar presente en estas muestras a partir del APM empleado para la impregnación.

Los ajustes realizados sobre el espectro de la Fig.21(b) arrojan la presencia adicional de una interacción caracterizada por  $\omega_Q = 98 \pm 3$  Mrad/s con  $\eta = 0$  (valor fijo) en una concentración relativa del 10%, siendo del 55% para las especies poliméricas caracterizadas por  $\omega_Q = 29$  Mrad/d y  $\eta = 0,45$ , quedando el resto de los núcleos radioactivos en coordinación tetraédrica.

En trabajos previos también se reportan frecuencias similares a las ajustadas en este trabajo. Sharma y col.<sup>1331</sup> ajustan una interacción en  $\text{MoO}_3$ , caracterizada por  $\omega_Q = 100$  Mrad/s, luego de irradiar la muestra con neutrones. Butz y col.<sup>1391</sup> encuentran una interacción muy parecida en  $^{99}\text{Mo}$  ( $\omega_Q = 107,3$  Mrad/s) cuando calcinan una muestra de alúmina impregnada con APM al 12 % p/p. Dichos autores no atribuyen ningún significado físico a esta interacción.

Recientemente, Guida y col.<sup>1401</sup> realizaron nuevas caracterizaciones TDPAC en  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en diferentes concentraciones, para especies oxidadas y reducidas de Mo-O. En todos los casos, las frecuencias cuadrupolares que ellos obtienen se ubican entre 12 y 42 Mrad/s.

Los efectos más evidentes de la calcinación, analizando ahora los parámetros ajustados, consisten en la aparición de un nuevo entorno para el  $^{99}\text{Mo}$ , similar al obtenido cuando tratamos al  $\text{MoO}_3$  másico con  $\text{NH}_3$  a 773 K, correspondiente a un Mo rodeado de todos sus oxígenos en coordinación octaédrica, excepto del más débilmente ligado, en cuyo sitio aparece una vacancia de oxígeno. Por otro lado se observa un incremento de la concentración de las especies monoméricas (respecto a la misma muestra antes de la calcinación). Si bien no es posible realizar una asignación definitiva a las especies caracterizadas por el GCE más intenso, sabemos que este sitio experimenta una mayor asimetría en el GCE respecto a la que poseen los molibdenos en una coordinación como la que tiene en el  $\text{MoO}_3$  másico; este hecho sumado, a la nucleación de especies adsorbidas (por el desplazamiento de las débilmente adsorbidas), hacen a nuestros resultados compatibles con la presencia de especies bidimensionales de Mo-O. Además, la mencionada nucleación permitiría que los monómeros que antes estaban distorsionados ( $\text{EFG} \neq 0$ ) ahora tengan más "libre" su entorno por la ausencia de aquellos que se encontraban en las proximidades y estaban débilmente ligados a la superficie del soporte, con el consiguiente incremento de especies monoméricas con coordinación tetrahedrica ( $\text{EFG} = 0$ ).

Por completitud, se muestra un ajuste de la muestra I incorporando la interacción caracterizada por  $\omega_Q = 98$  Mrad/s y  $\eta = 0$  (Fig. 21(a)). Si bien no es posible extraer información confiable cuando se ajustan varias interacciones (por los errores estadísticos presentes), sí podemos mostrar que no puede ser descartada la presencia de las especies caracterizadas por los últimos parámetros que presentamos.

### Resumen y conclusiones de las medidas con $^{99}\text{Mo}$ en $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Es posible caracterizar tres especies diferentes de Mo-O adsorbidas en la superficie del soporte (alúmina) a partir de los ajustes realizados sobre muestras de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cargas de Mo al 5% p/p favorecida con la presencia de especies monoméricas y cargas de Mo al 21% p/p favorecen la presencia de especies poliméricas. Medidas realizadas luego de tratamientos de calcinación a 773 K sobre la muestra con mayor carga de Mo indican la aparición de una nueva especie.

La determinación de la concentración de especies monoméricas en cualquier caso resulta clara, correspondiendo al 30% de las especies adsorbidas en una muestra al 5% de Mo p/p y el 10% para una muestra al 21% de Mo p/p. Esta última concentración se incrementa levemente cuando la muestra es calentada a 773 K.

Los resultados TDPAC son compatibles con el hecho de que para cualquier concentración sea posible encontrar especies similares al  $\text{MoO}_3$  másico, correspondiendo mayores concentraciones para mayores cargas de Mo (70% para 5% de Mo p/p y 90% para 21% de Mo p/p). Luego del tratamiento de calcinación sobre la muestra con mayor contenido de Mo se observa la presencia de una nueva fase. Según consideraciones cinéticas referidas al aglutinamiento de especies monoméricas sobre la superficie del soporte y comparando con caracterizaciones TDPAC previas de  $\text{MoO}_3$  y de otros autores sobre  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  es posible interpretar que la interacción correspondería a la presencia de una especie de Mo-O bidimensional (o al menos más ligada al soporte que el  $\text{MoO}_3$  másico).

## IV.2.2 - Oxidos de molibdeno soportados en alúmina modificada por óxido de titanio.

### Introducción.

Uno de los problemas que actualmente es investigado en catalizadores soportados es la dispersión de óxidos metálicos. Se considera que la morfología de la superficie del soporte es el principal responsable de la dispersión. Dicha dispersión a su vez influye sobre la actividad y la selectividad de los catalizadores heterogéneos, los cuales son empleados, por ejemplo, en reacciones de oxidación. Si nos restringimos al caso de catalizadores con especies de Mo-O soportadas podemos encontrar una gran variedad de soportes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. Los sistemas que surgen del empleo de todos estos óxidos como soportes han sido estudiados determinándose la influencia que ellos tienen sobre la dispersión del Mo <sup>141 • 461</sup>.

En este contexto resulta interesante el estudio de un soporte constituido por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada por  $\text{TiO}_2$ . Dicho sistema podría combinar la alta superficie específica de la alúmina y la alta actividad que como catalizador de numerosas reacciones posee el  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  <sup>1421</sup>.

Con el objeto de disponer de mayor información para analizar nuestros resultados obtenidos con la técnica TDPAC en catalizadores de Mo-Ti-Al-O se realizaron estudios complementarios con numerosas técnicas convencionales de caracterización<sup>1461</sup>. Dichos experimentos permitieron obtener evidencias experimentales importantes para evaluar el estado del Mo y del Ti en los mencionados catalizadores (ver anexo IV.1). De esta manera se determinó el grado de dispersión del Ti sobre la alúmina y del Mo sobre el soporte mixto de Ti-Al-O en función de la carga del Mo. También se realizaron, en la mencionada referencia, medidas de actividad y selectividad para la oxidación de etanol a acetaldeído de este catalizador, comparadas con las correspondientes a un catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (a iguales cargas de Mo y condiciones de reacción). En el Anexo IV se presentan las medidas realizadas sobre el sistema Mo-Ti-Al-O mediante las técnicas de difracción de rayos X, reducción térmica programada, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y resonancia electrónica de spin (ESR). Los resultados de estas medidas muestran que los iones Ti se encuentran bien dispersos y poseen una fuerte interacción con la alúmina. Sobre el soporte mixto los procesos de reducción del óxido de molibdeno son modificados respecto a los del Mo soportado en alúmina. Si comparamos

los resultados obtenidos por ESR (Anexo IV) sobre ambos sistemas, la estabilidad del  $\text{Mo}^{+6}$  en función de la temperatura resulta más alta que la obtenida para  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>142,461</sup>.

A partir de los resultados que se muestran en el Anexo 1 es posible efectuar un análisis que permita suponer válidas las siguientes afirmaciones. Para muestras con cargas de 16% de Mo p/p existen pequeñas concentraciones de  $\text{MoO}_3$  másico y alguna otra especie conteniendo al átomo de Mo en coordinación octahédrica. Para cargas de 8% de Mo p/p la concentración de  $\text{MoO}_3$  másico debe disminuir, mientras que el resto de los átomos de Mo en coordinación octahédrica debe permanecer en una estructura bidimensional ligada al soporte. Para admitir la presencia de  $\text{MoO}_3$  másico nos basamos en que las cargas de Mo involucradas en ambas muestras son consistentes con la existencia de esta especie en ellas (correspondiendo mayores concentraciones de este óxido para mayores cargas de Mo). En efecto, es posible encontrar  $\text{MoO}_3$  másico sobre  $\text{TiO}_2$  para concentraciones tan bajas de Mo como del 6% (p/p) <sup>1471</sup>. En cuanto a la presencia de especies de Mo-O bidimensionales podemos hacer las siguientes consideraciones. Los espectros de FT-IR tomados en el rango 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ , muestran pequeños picos en 953 y 826  $\text{cm}^{-1}$ . Los mismos valores, aunque levemente desplazados (entre 2 y 5  $\text{cm}^{-1}$ ) han sido observados en espectros tomados con la misma técnica en muestras de  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  calcinadas. Los picos fueron asignados en ese caso a especies con Mo octahédrico altamente dispersas tanto para cargas de Mo inferiores al 10% <sup>147,481</sup> como para altos valores de la acidez del soporte del  $\text{TiO}_2$  <sup>1461</sup>. El pequeño desplazamiento mencionado puede ser atribuido al diferente soporte empleado en cada caso. En favor de la influencia del soporte en las diferencias encontradas podemos mencionar que el entorno de las especies reducidas de Mo-O resultan diferentes, según nuestros resultados obtenidos con ESR (ver Anexo IV), para cada soporte ( $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Antes de pasar a describir los resultados obtenidos con la técnica TDPAC vale la pena recalcar las características de esta técnica en relación con su aplicación a problemas de superficies. Esta técnica, a través de la determinación de la medida del GCE en el entorno local de la sonda radioactiva, es capaz de brindar información sobre las características (coordinación, simetría, distorsiones, etc) de los diferentes entornos de las sondas, sus concentraciones y modificaciones en relación a las condiciones que se presentan in-situ (temperatura, atmósfera, presión, etc). Por otro lado, aquellos compuestos que tienen Mo como constituyente natural permiten incorporar la sonda TDPAC <sup>99</sup>Mo mediante la irradiación de la muestra con neutrones. Así, la información que se puede extraer con la técnica resulta representativa del compuesto, por cuanto la sonda empleada no constituye una impureza en el sistema.

Como dijimos en la introducción correspondiente al punto anterior, nos proponemos en la presente tesis realizar una evaluación de la adsorción de especies de Mo-O sobre diferentes soportes. Por otro lado, los estudios realizados en función de esta variable contribuyen al conocimiento de la problemática de la dispersión de las especies de Mo-O adsorbidas y de la interacción entre el metal y el soporte en un catalizador soportado. En particular el sistema  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  constituye un novedoso sistema como soporte, recientemente estudiado por su potencialidad para registrar la alta superficie específica de la alúmina y el alto rendimiento que se obtiene en determinadas reacciones cuando se emplea  $\text{TiO}_2$  como soporte en catalizadores con Mo <sup>1411</sup>. Con este propósito fueron irradiadas con neutrones muestras de Mo-Ti-Al-O con diferentes cargas de Mo. También se realizaron medidas en temperatura en el rango donde el catalizador presenta actividad para la oxidación de etanol a acetaldeído (ver Anexo I.1). Los resultados obtenidos se comparan con los resultados TDPAC para otros soportes con el objeto de establecer el grado de interacción con el soporte que poseen las especies de Mo-O en cada caso.

#### Preparación de las muestras.

Se tomó alúmina en polvo altamente porosa (Condea,  $S_{\text{BET}} = 214 \text{ m}^2/\text{g}$ ) como material de partida, al cual le fue añadido (en una atmósfera de nitrógeno) isopropóxido de titanio en n-exano a Ta (a razón de 6 ml por g de alúmina). Con el objeto de retardar la hidrólisis del alcóxido fue agregado acetato de acetilo al  $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$  en la relación molar 1:1. Luego de secar la muestra

durante 1 h en presencia de  $N_2$ , la mezcla fue calentada por encima de 673 K en un flujo de  $N_2$  y posteriormente calcinada al aire a 873 K durante 3 h. La concentración del isopropóxido en la solución se eligió de manera tal que el producto final contuviera la cantidad de Ti necesaria para que se pudiera formar una monocapa de  $TiO_2$  (rutilo) sobre la superficie de la alúmina. Los cálculos para obtener una estimación de dicha concentración se realizaron suponiendo que todo el óxido de titanio debería estar presente en su fase rutilo y que la superficie de la alúmina estaba totalmente disponible para la adsorción. De esta forma se obtuvo un polvo finamente disperso de  $Al_2O_3$  con un contenido de 12% de  $TiO_2$  p/p y una superficie  $S_{BET} = 193 \text{ m}_2/\text{g}$ .

Se prepararon catalizadores de molibdeno soportado sobre el producto obtenido de la preparación anterior. Para ello se empleó el método de impregnación incipiente utilizando una solución acuosa de APM con la concentración deseada de Mo con el objeto de obtener Mo al 16% p/p sobre  $TiO_2/Al_2O_3$  (Muestra 1) y Mo al 8% p/p sobre el mismo soporte (Muestra II). La última concentración corresponde a la empleada cuando se desea obtener una monocapa de Mo-O sobre  $Al_2O_3$ . La solución impregnante se mantuvo con un valor pH = 6 por adición de  $NH_4(OH)$ . Con el empleo de un evaporador rotatorio a 373 K fue eliminado el exceso de agua. Las muestras permanecieron durante 15 h a Ta y fueron secadas a 383 K durante 8 h, posteriormente se calcinaron al aire a 523 K durante 2 h y luego a 773 K durante 4 h.

El isótopo de  $^{99}\text{Mo}$  presente en el Mo natural del catalizador permitió obtener  $^{99}\text{Mo}$  por irradiación con neutrones. Una vez encapsuladas al aire en un tubo de vidrio de cuarzo, las muestras fueron irradiadas en el reactor RA-3 de la CNEA, con un flujo de  $10^{13} \text{ neut}/\text{cm}^2 \text{ s}$ . Ambas muestras fueron calentadas a 573 K al aire durante unas 2 h con el fin de eliminar las vacancias de oxígeno producidas durante la irradiación.

### Resultados y discusión.

En el presente punto presentaremos nuestras investigaciones sobre especies de Mo-O soportadas en  $TiO_2/Al_2O_3$  a través de medidas TDPAC. La Fig.22 muestra los espectros TDPAC tomados a Ta (Fig.22(a)) y 553 K (Fig.22(b)) para la muestra I. La Fig. 23 muestra los espectros TDPAC tomados a Ta (Fig.23(a)) y 493 K (Fig.23(b)) para la muestra II. Las más altas temperaturas de medida están incluidas en el rango de temperaturas 453-553 K donde el sistema funciona como catalizador en la reacción de oxidación de etanol a acetaldeído.

La forma de los espectros TDPAC indica en todos los casos la presencia de una fuerte interacción cuadrupolar eléctrica (i.e.  $\omega_0 > 100 \text{ MRad/s}$ ), puesta en evidencia por la presencia de máximos de oscilación antes de los 10 ns y por el rápido decrecimiento de la función  $R(t)$ .

Como dijimos en la introducción, deberíamos esperar diferentes especies de Mo-O adsorbidas sobre el soporte. A partir de que esto implica diferente coordinación y/o posiciones para los primeros vecinos del  $^{99}\text{Mo}$ , deberíamos encontrar diferentes interacciones hiperfinas en nuestras espectros TDPAC. Debido a la corta vida media  $\tau$  del nivel intermedio de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  y a la calibración temporal empleada en el equipo experimental (0,29 ns/can), la información que presentan los espectros experimentales es lo suficientemente minuciosa para poder discriminar la presencia de altas frecuencias. Como

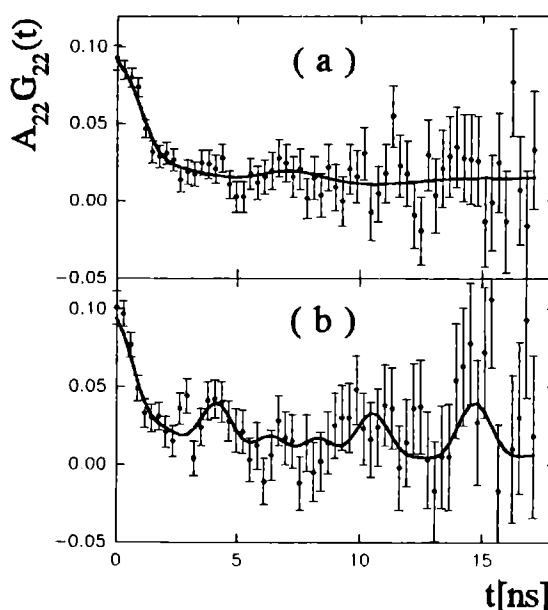


Figura 22: espectros TDPAC de Mo(16%) sobre Ti-Al-O medidos a Ta (a) y 280°C (b).

contrapartida de esta ventaja, la configuración experimental adoptada para el equipo hace que exista una pobre acumulación de datos experimentales, fundamentalmente en aquella región de la función  $R(t)$  que está más allá de los 15 ns. Por este motivo nuestros ajustes no incluyen más de dos interacciones hiperfinas desconocidas. Los ajustes con un número mayor de parámetros libres introducen considerables errores relativos en los parámetros ajustados (con valores de acuerdo en los ajustes tales que  $\chi^2 < 1$ ).

Los resultados obtenidos en ambas muestras indican también que los parámetros hiperfinos no varían sustancialmente cuando las muestras son medidas en el rango de temperaturas en que el catalizador funciona como tal. Las principales diferencias se encuentran en las fracciones relativas,  $f_i$ , y en la distribución de frecuencias,  $\delta_i$ . Todos los valores ajustados para los parámetros están en acuerdo dentro de los errores experimentales. Aun cuando estas variaciones tuvieran algún significado físico, esto no tendría influencia sobre las asignaciones efectuadas sobre las especies responsables de cada interacción hiperfina.

Para la muestra I nosotros ajustamos dos interacciones hiperfinas (ih). La más débil de ellas está caracterizada por  $\omega_0 = 34 \pm 5$  Mrad/s o  $45 \pm 10$  Mrad/s, de acuerdo a que tomemos el valor para  $\eta$  fijo en 1 o 0 respectivamente. Dichos valores constituyen los extremos del rango de valores posibles para este parámetro. Ya vimos que similares valores para  $\omega_0$  fueron reportados como característicos del  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  másico libre de defectos<sup>[23]</sup>. En el mismo trabajo los autores reportan valores similares de  $\omega_0$  para especies adsorbidas de Mo-O sobre alúmina (ver Tabla.3). Nosotros pensamos que esta interacción no corresponde a  $^{99}\text{Mo}$  en especies adsorbidas de Mo-O debido a que en nuestro caso la superficie de la alúmina está completamente cubierta por óxido de titanio (o al menos los grupos más básicos del soporte ya han reaccionado con él). En efecto, los resultados obtenidos mediante FT-IR<sup>[46]</sup> revelan que los grupos O-H de la superficie de la alúmina desaparecen luego de la impregnación con isopropóxido de titanio. El hecho de que, como se menciona en la introducción, se espere la presencia de  $\text{MoO}_3$  másico en las muestras, nos permite asignar esta baja interacción a la presencia de  $\text{MoO}_3$  másico libre de defectos. Por este motivo nosotros fijamos los parámetros para esta interacción en los valores correspondientes para el  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  másico que obtuvimos en los ajustes de nuestras medidas previas sobre trióxido de molibdeno, i.e.  $\omega_0 = 29$  Mrad/s y  $\eta = 0,45$ . La abundancia relativa para esta interacción resulta ser del 22%. En adelante nos referiremos a esta ih como ih1. La ih restante que hemos ajustado, ih2, está caracterizada por  $\omega_0 = 144 \pm 17$  Mrad/s y  $\eta = 0,0 \pm 0,6$ .

Cuando ajustamos los espectros correspondientes a la muestra II con dos ih, los resultados indican la presencia de interacciones caracterizadas por 100 y 300 Mrad/s aproximadamente. La primera interacción resulta bastante distribuida y los espectros de las transformadas de Fourier correspondientes a los mejores ajustes indican la necesidad de incorporar una nueva interacción para reproducir los datos experimentales. En efecto, cuando realizamos ajustes con dos ih desconocidas adicionales a ih1, el acuerdo con los datos experimentales resulta mejorado sustancialmente. Así, el último ajuste realizado muestra la existencia de tres interacciones: las mismas dos que las ajustadas en la muestra I más una adicional, ih3, caracterizada por  $\omega_0 = 335 \pm 10$  Mrad/s y  $\eta = 0$ . Las poblaciones relativas son 17, 52 y 31% para ih1, ih2 e ih3 respectivamente. En la Fig.23 se muestran ajustes con 3 interacciones hiperfinas de los espectros tomados a Ta (Fig.23(a)) y 493 K (Fig.23(b)) en la muestra II.

El hecho de que esperemos la presencia de  $\text{MoO}_3$  másico en ambas muestras y de especies bidimensionales de Mo-O adsorbidas, fundamentalmente en la muestra con menor carga de Mo, permite una interpretación simple de nuestros resultados. Si nosotros asignamos la ih más débil (ih1) a  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  másico, las más intensas (ih2 e ih3) deberían corresponder a  $^{99}\text{Mo}$  en especies bidimensionales de Mo-O. De esta forma, debería haber  $\text{MoO}_3$  másico en ambas muestras, disminuyendo su concentración con la carga de Mo, y existiría un único tipo de entorno para el  $^{99}\text{Mo}$

Muestra	$\omega_0$ [MRad/s]	$\eta$	$\delta$ [%]	Tratamiento	Ref.
Mo(5)/Al-O	29 ± 1(*)	0,45(*)	0 ± 3	luego de irradiar	35
Mo(21)/Al-O	29 ± 2(*)	0,45(*)	2 ± 3	luego de irradiar	35
Mo(21)/Al-O	29 ± 5(*)	9,45(*)	0	773 K	35
Mo(21)/Al-O	98 ± 3	0(*)	7 ± 3	773 K	35
MoO <sub>2</sub>	12 ± 1	0*	0*		24
MoO <sub>3</sub>	29 ± 1	0.55 ± 0.05	0		24
AHM	28 ± 1 ; 40 ± 2	0.29* 0.59 ± 0.05	0 0		24
AHM	25 ± 1 ; 63 ± 2	0.46 ± 0.03 0.29 ± 0.05	0 0		24
MoO <sub>3</sub> (@)	6.7 ± 0.1 ; 24.8 ± 0.2(#)	0.2 0.28 ± 0.01	11 ± 4 4 ± 1		26
MoO <sub>3</sub>	29 ; 100(#) 146	0.45 0.4 0.27	3 < 1		51
$\gamma$ -Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	62(#) 76 ; 9.5 to 11.6 or 8.2 to 9.9	0.75 0.67 0* 1*		Calentada a 473 K durante 15h	42
Mo(4)/Al-O	34 ± 1.3	0.36 ± 0.07		Secada a 393 K durante 12h	42
Mo(9)/Al-O	41.9 ± 1.5 ; 15.9 ± 0.1	0.44 ± 0.04 1		Calcinada a 723 K durante 10h	42
Mo(11)/Al-O	31.5 ± 0.2 ; 12.6 ± 0.3	1 1			42
Mo(22)/Al-O	54.6 ± 0.5 ; 23.7 ± 0.16	0.62 ± 0.11 0.35			42
Mo(5)/Si-O	28 ± 3 ; 133 ± 4	0.45* 0.6	12 0 ± 5	Calcinada a 873 K durante 7h	En esta tesis y 52
Mo(16)/ Ti(12)-Al-O	29 144 ± 17	0.45* 0.1 ± 0.6	0 25 ± 10	Calcinada a 773 K durante 4h	En esta tesis y 53.
Mo(8)/ Ti(12)-Al-O	29 ; 148 ± 21 ; 335 ± 10	0.45* 0.3 ± 0.4 0*	0 15 0	Calcinada a 773 K durante 4h	En esta tesis y 53.

**Tabla.3:** parámetros hiperfinos obtenidos sobre diversos compuestos con Mo obtenidos mediante el empleo de la técnica TDPAC. (\*) corresponde a parámetros que se han mantenido fijos durante el ajuste, (@) corresponde a caracterizaciones realizadas con <sup>111</sup>In (en lugar de emplear <sup>99</sup>Mo) y (#) corresponde a especies que han sido asignadas a <sup>99</sup>Mo en un entorno con una vacancia de oxígeno en sitio de primer vecino.

en especies de Mo-O bidimensionales para concentraciones de Mo de 16% p/p. Finalmente, un entorno diferente adicional se hace presente cuando la carga del Mo en la muestra representa el 8% de su peso.

Es posible realizar alguna hipótesis sobre el origen de ih2 e ih3. Para ello primero debemos tener en cuenta que mientras ih2 está presente en ambas muestras, ih3 sólo aparece en la muestra con menor contenido de Mo. De las caracterizaciones complementarias realizadas sobre las muestras (Anexo VI.1) sabemos, además, que la superficie de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la muestra I está cubierta en su totalidad, mientras que para la muestra II dicha superficie estaría parcialmente cubierta. Por lo tanto, en la muestra II se espera tener una fracción apreciable de átomos de Mo alojados en los bordes de los cristales. De esta manera es posible asignar ih3 a la interacción que experimenta el  $^{99}\text{Mo}$  ubicado en los bordes de los cristales de Mo-O adsorbidos sobre el soporte. Evidentemente, esta asignación es compatible con el hecho de que la concentración de bordes de cristales para la muestra I es despreciable (consistente con la ausencia de ih3) mientras que para la muestra II estas regiones comienzan a ser apreciables. Finalmente, ih2 debería ser asignada a  $^{99}\text{Mo}$  en el interior de los cristales bidimensionales de Mo-O. Por otra parte, el hecho de que esta interacción esté caracterizada por parámetros hiperfinos muy similares a los que obtuvimos para  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  con divacancias de oxígeno (caracterizado por  $\omega_0 = 146 \text{ MRad/s}$  y  $\eta = 0,27$ ) representa un indicio adicional a la presumible naturaleza bidimensional de la especie de Mo-O caracterizada por ih2. En efecto, en aquella oportunidad se determinó que una interacción así caracterizada con  $^{99}\text{Mo}$  podría deberse, según las predicciones realizadas a través de cálculos con PCM, a una configuración particular de los primeros vecinos del Mo. En ella deberían existir dos vacancias de oxígeno ubicadas en los extremos opuestos del octaedro de oxígenos primeros vecinos del Mo en el  $\text{MoO}_3$  másico.

Así, a partir de nuestra interpretación sobre el origen de ih2 e ih3, es posible efectuar una estimación del tamaño de los pequeños cristales bidimensionales de Mo-O. En efecto, si suponemos para los cristales una simetría cilíndrica, el cociente f entre el número de átomos en el interior del cristal y los que se ubican en el borde, está directamente relacionado con el cociente entre las poblaciones relativas de las respectivas interacciones asociadas. La superficie S del cristal de Mo-O es  $S = \pi(\text{Nd})^2$ , donde N es el número de átomos de Mo en el radio del cristal cilíndrico ( $N = 1 + f + [f(1 + f)]^{1/2}$ ) y d la distancia entre dos átomos de Mo. Como primera aproximación podemos tomar para d el valor promedio de las distancias entre molibdenos en el plano (0k0) del  $\text{MoO}_3$ , este valor resulta ser 0,379 nm. De esta forma, tomando ahora nuestros valores ajustados para las poblaciones relativas de ih3 e ih2 tenemos  $f = 53/31 = 1,7$ , con lo que el valor para S resulta de  $10 \text{ nm}^2$  aproximadamente. El valor así predicho correspondería a cristales "pequeños" de acuerdo a los valores típicos (del orden de las decenas de  $\text{nm}^2$ ) halladas en otras determinaciones<sup>1621</sup>.

Respecto al efecto del soporte, para la dispersión de las especies de Mo-O es posible hacer algunas consideraciones sobre los resultados obtenidos. Las interacciones hiperfinas ih2 e ih3 que hemos encontrado resultan los primeros valores de gradientes intensos encontrados para especies adsorbidas de Mo-O. En efecto, los trabajos de Butz y col.<sup>1391</sup> y de Guida y col.<sup>1401</sup> empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte muestran en todos los casos interacciones hiperfinas bastante más débiles (ver Tabla.3). El hecho de que no existan medidas previas sobre diferentes soportes hace difícil la interpretación de esta diferencia. Los resultados que analizaremos en el punto siguiente, correspondientes a Mo/ $\text{SiO}_2$ , también resultan compatibles con la presencia de interacciones caracterizadas por frecuencias cuadrupolares altas. Esto podría estar indicando que las diferentes interacciones obtenidas para  $^{99}\text{Mo}$  en especies adsorbidas de Mo-O estarían asociadas al diferente soporte empleado en cada caso. Además, si tenemos en cuenta que en aquellos casos donde el soporte es impregnado con una cantidad de Mo tal que se forma el  $\text{MoO}_3$  másico, los parámetros hiperfinos que lo caracterizan resultan independientes del tipo de soporte empleado. Esto estaría indicando que las especies de Mo-O (diferentes al  $\text{MoO}_3$ ) interactúan apreciablemente con la superficie del soporte.

En este contexto, resulta interesante continuar con nuevas medidas sobre Mo soportado en



diferentes soportes, en particular el sistema Mo/TiO<sub>2</sub> permitiría clarificar el origen de la presencia de intensos GCE en el sitio del <sup>99</sup>Mo cuando se utiliza TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte.

### Resumen y conclusiones.

La técnica TDPAC ha sido aplicada al estudio de especies de Mo-O adsorbidas sobre un soporte de alúmina modificada por titanio. La capacidad que posee la técnica para poder distinguir los diferentes entornos de la sonda permitió caracterizar diferentes especies adsorbidas de Mo-O. Estas incluyen al MoO<sub>3</sub> y a otras dos especies adicionales, probablemente vinculadas a especies de óxidos bidimensionales. Respecto a las especies bidimensionales, uno de los entornos podría ser asignado al que tendría el <sup>99</sup>Mo en los bordes de los cristales adsorbidos, mientras que el otro al que tendría la sonda en el interior de estos cristales bidimensionales.

La concentración de los diferentes entornos permite determinar tentativamente las dimensiones de los pequeños cristales. Las medidas efectuadas a temperaturas más altas que T<sub>a</sub>, en el rango de operación del catalizador para reacciones de oxidación de metanol, indican que la configuración de las especies de Mo no cambian en tales condiciones.

La variación de valores de los parámetros hiperfinos ajustados para el <sup>99</sup>Mo en las especies de Mo-O presumiblemente bidimensionales respecto a los valores correspondientes al MoO<sub>3</sub> másico permiten suponer que existe una interacción intensa entre las especies de Mo-O y el soporte de Ti-Al-O

## IV.2.3 - Óxidos de molibdeno soportados en dióxido de silicio.

### Introducción.

Ya hemos mencionado las numerosas aplicaciones industriales que tienen los catalizadores de óxidos de Mo soportados (Sección III.1). En particular, la obtención de compuestos de valor petroquímico a partir de metano es un tema que ha atraído el interés de numerosos investigadores en la última década. Una de las formas de alcanzar este objetivo lo constituye la oxidación parcial de CH<sub>4</sub> para obtener compuestos oxigenados, siendo los catalizadores más estudiados los que contienen óxidos de Mo y V soportados sobre sílice<sup>[63 a 66]</sup>.

En la sección IV.2.1 describimos de qué manera se produce la adsorción de molibdatos sobre el soporte. La dispersión de estos monómeros depende directamente del número de grupos reactivos de hidroxilos presentes en la superficie del soporte. Así, tanto para la alúmina como para el óxido de titanio (que hemos empleados en nuestras investigaciones con TDPAC como soportes catalíticos) se esperan buenas dispersiones de especies de Mo-O debido a la alta densidad de grupos hidroxilos que ellas poseen. Por el contrario, teniendo la sílice baja densidad de grupos reactivos básicos, se espera una débil interacción entre los óxidos de Mo y el soporte de SiO<sub>2</sub>.

Desde hace un tiempo se han depositado esfuerzos en la caracterización de las diferentes especies de Mo-O sobre diferentes soportes, su estabilidad y la determinación de los métodos óptimos de preparación. No obstante lo anterior existen grandes controversias sobre algunos aspectos referidos a la determinación del origen de las especies adsorbidas, fundamentalmente en lo que hace a establecer su comportamiento como fases catalíticamente activas (para determinadas reacciones y soportes).

En el caso del sistema Mo/SiO<sub>2</sub> para la oxidación de metanol, existen hasta el momento diferentes propuestas para el origen de la especie activa. Por un lado García Fierro y col.<sup>[66]</sup> proponen que la especie activa en este catalizador estaría constituida por óxidos másicos de molibdeno sobre la sílice. Por otro lado, Spencer<sup>[67]</sup> atribuye la actividad al SiO<sub>2</sub>, el cual estaría modificado por la presencia de óxidos de Mo que interactúan con el soporte, arrojando de esta manera una mayor actividad para el óxido de silicio.

Como vemos, la determinación de las especies de Mo-O adsorbidas y su comportamiento catalítico no resulta concluyente en algunos aspectos. Uno de los factores más importantes que

impiden una clara determinación de las especies de Mo-O adsorbidas reside en las bajas cargas de Mo con que funcionan estos catalizadores soportados. En particular, cuando se emplea  $\text{SiO}_2$  como soporte se suele utilizar una concentración de Mo del orden del 3% p/p. Esta característica no constituye una limitación importante para la técnica TDPAC, y por lo tanto su aplicación resulta, en principio, atractiva para estos sistemas que contienen bajas cargas en Mo. Para tener una idea de la dosis necesaria para contar con actividad radioactiva de 1 mCi en la muestra (que permita utilizar la técnica de las correlaciones dentro de límites aceptables) se muestra en la Fig.27 la relación entre el tiempo de irradiación necesario sobre la muestra y la cantidad de Mo presente en ella. Para ello se ha tenido en cuenta que el flujo de neutrones es de  $10^{13}$  neut/cm<sup>2</sup> s y que, dada la baja densidad del  $\text{SiO}_2$ , el peso de la muestra no puede superar los 0,5 g, con el objeto de evitar perder la necesaria "puntualidad" de la muestra (esta característica y su efecto sobre la pérdida de anisotropía es discutida en la sección II.1.2).

En este marco nos proponemos realizar los primeros experimentos TDPAC sobre muestras de Mo/SiO<sub>2</sub>. Para una misma concentración se tratará de determinar los efectos de diferentes tratamientos, incluyendo su uso como catalizador. Veremos que si bien no hemos obtenido numerosos y concluyentes resultados, las primeras evidencias encontradas, fundamentalmente la determinación de la existencia de MoO<sub>3</sub> másico y otras especies de Mo-O en bajas concentraciones, animan a continuar los estudios sobre este sistema y mostrar la utilidad de la técnica para ser aplicada sobre sistemas que por su baja concentración y por las características locales de los elementos (simetría coordinación, etc.) resultan difíciles de analizar con las técnicas convencionales de caracterización. En esto es precisamente donde reside el interés fundamental del presente trabajo de tesis.

#### Preparación de las muestras.

Un catalizador de Mo/SiO<sub>2</sub> fue preparado por impregnación de sales de Mo (APM) sobre sílice (Cabosil) no porosa de alta superficie específica (200 m<sup>2</sup>/g). La muestra obtenida fue secada al aire a 473 K durante 12 horas. De esta forma se obtuvo un sólido de aproximadamente 5% en peso de molibdeno.

Los productos finales obtenidos fueron irradiados en el reactor RA-3 de la CNEA con un flujo de neutrones de  $10^{13}$  neut/cm<sup>2</sup> s. Los tiempos de irradiación fueron estimados en unas 24 h con el objeto de obtener una actividad final de 1 mCi aproximadamente.

#### Resultados, discusión y conclusiones.

En la Fig.25 se muestran los espectros TDPAC de la muestra de Mo/SiO<sub>2</sub>. Los mismos

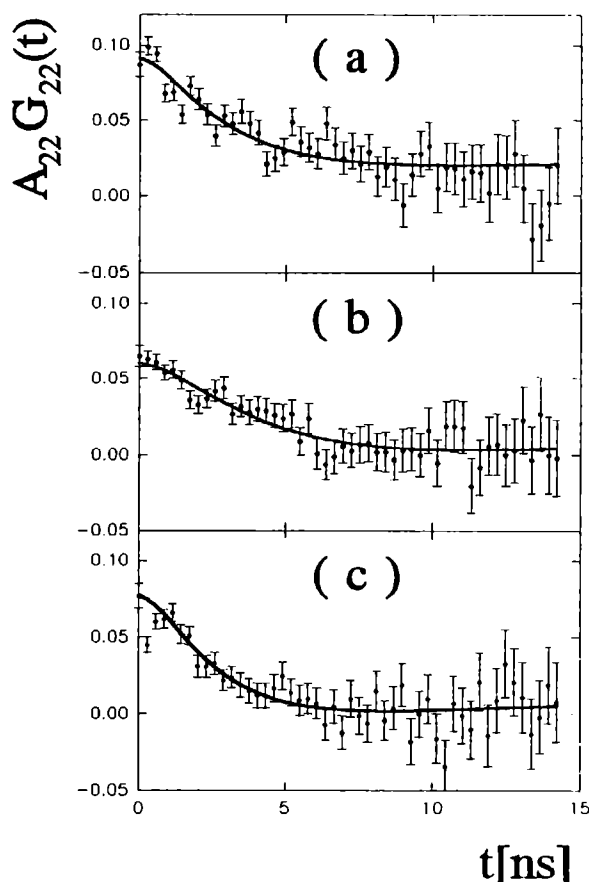


Figura 25: espectros TDPAC de Mo(5%) sobre SiO<sub>2</sub> luego de tratamientos a 400°C (a), 700°C (b) y de ser usado en un reactor catalítico (c).

fueron tomados a Ta y presión atmosférica. El espectro de la Fig.25(a) fue tomado sobre la muestra luego de calentarla unas 4 h a unos 673 K; el de la Fig.25(b) corresponde a la misma muestra a la que se le incorpora un tratamiento adicional a 973 K durante 7 h y finalmente el de la Fig.25(c) fue tomado sobre una muestra similar luego de practicar un ensayo en un reactor catalítico para la reacción de oxidación de metano.

Como mencionamos sobre el final de la Introducción de esta sección, los espectros obtenidos no permiten arriesgar ninguna hipótesis de manera concluyente (en particular los espectros 1-a y 1-c poseen puntos experimentales con mucha dispersión estadística). El primer punto que debemos destacar sobre los ajustes que realizamos introduciendo una sola interacción hiperfina, es que en todos ellos es posible introducir los mismos parámetros hiperfinos que posee el  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  másico con un primer entorno libre de vacancias de oxígeno.

Con el objeto de extraer más información de los espectros experimentales se realizaron ajustes con mas interacciones en aquellos espectros donde tenía sentido tal propósito. En efecto, en algunos casos es posible mejorar sustancialmente el resultado del ajuste, sin que los parámetros introducidos carezcan de significado físico. Por ejemplo, el espectro de la Fig.25(b) permite extraer más información sobre el sistema. Una segunda interacción caracterizada por  $\omega_0 = 145 \pm 7$  Mrad/s y  $\eta = 0,76 \pm 0,08$ , es experimentado por el 20% de las sondas en este espectro. Esta interacción puede ser también introducida en el resto de los espectros TDPAC. El valor obtenido para esta segunda interacción adicional a la característica del  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  másico se corresponde con una de las encontradas para una muestra de  $\text{Mo}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En efecto, los parámetros  $\omega_0 = 144 \pm 17$  MRad/s y  $\eta = 0,0 \pm 0,6$  fueron encontrados en dicho catalizador y asignados a  $^{99}\text{Mo}$  en especies bidimensionales de Mo-O. Parámetros similares también fueron asignados a  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  con un entorno en el cual dos vacancias de oxígeno se encontraban en los vértices opuestos del octaedro de primeros vecinos. Una vez más, como en el caso del sistema Mo-Ti-Al-O, tenemos un indicio sobre la presencia de una especie de Mo-O, diferente el  $\text{MoO}_3$  másico, presumiblemente de mayor interacción con el soporte debido a la distorsión del entorno del  $^{99}\text{Mo}$ , lo que se traduce en la presencia del intenso GCE determinado con la técnica TDPAC.

Esta asignación nos permite suponer la existencia de una especie de Mo-O ligada al soporte,

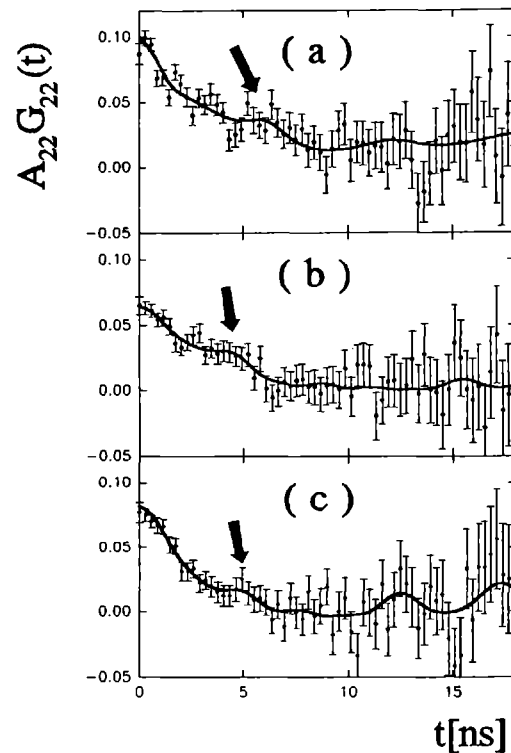


Figura 26: idem Fig.25 ajustando con tres interacciones. La flecha indica en cada caso la oscilación de la alta frecuencia adicional (respecto a los ajustes con dos interacciones).

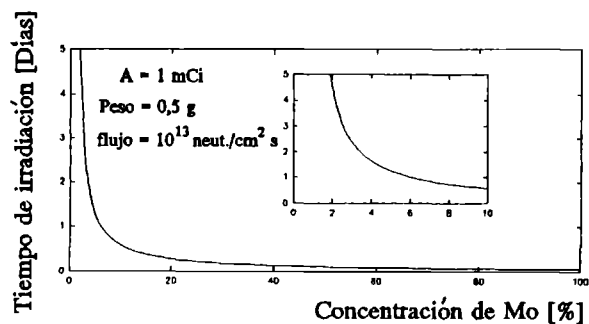


Figura 27: tiempo de irradiación necesario para obtener 1 mCi de actividad en una muestra de Mo soportado en sílice en función de la concentración de Mo.

cuyos parámetros hiperfinos estarían caracterizados por  $\omega_0 = 145$  y  $\eta = 0,7$ . Para poder determinar con mayor detalle y confiabilidad el origen de esta interacción, tanto para establecer sus características estructurales como catalíticas, se encuentran en pleno desarrollo experimentos TDPAC sobre muestras de silicatos de molibdeno y sobre catalizadores de Mo(Na)/SiO<sub>2</sub>. Las medidas en los silicatos estarían destinadas a determinar si las especies de Mo-O adsorbidas sobre SiO<sub>2</sub> poseen características similares a este sistema. Los experimentos TDPAC en Mo(Na)/SiO<sub>2</sub> se realizan para evaluar las características catalíticas de los óxidos de Mo presentes. Los átomos de Na inhibirían la actividad del catalizador y esto se debería reflejar en las medidas de los parámetros hiperfinos del <sup>99</sup>Mo en las especies de Mo-O.

## REFERENCIAS.

- [1] - *B.Harrison, A.F.Diwell y C.Hallet,*  
Plat.Met.Rev. **32** (1988) 73.
- [2] - *F.Oudet,*  
Actas del "Grupo Especializado de Catálisis: catálisis y Medio Ambiente". **V4**, (1991) p.113.  
Ed. Univ. País Vasco. Bilbao 1991.
- [3] - *J.Soria, A.Martínez Arias, J.C.Conesa, G.Munuera y A.R.González Elípe,*  
Surf.Sc. **251/252** (1991) 990.
- [4] - *J.Soria, F.G.Requejo, A.Martínez Arias y J.C.Conesa.*  
Trabajo enviado a publicar (1992).
- [5] - *M.A.Gutierrez Ortiz, J.Entrena, J.A.González Marcos, J.I.Gutierrez Ortiz y J.R.González Velasco.*  
Actas del "Grupo Especializado de Catálisis: catálisis y Medio Ambiente". **V4**, (1991) p.95.  
Ed. Univ. País Vasco. Bilbao 1991.
- [6] - *H.L.Tuller y A.S.Nowick,*  
J.Electrochem.Soc. **126** (1979) 2207.
- [7] - *F.G.Requejo, A.G.Bibiloni, H.Saitovitch y P.R.J.Silva,*  
Phys.Stat.Sol.(a) **120** (1990) 105.
- [8] - *A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, J.Desimoni, L.A.Mendoza Zélis, F.H.Sánchez, A.F.Pasquevich, L.Damonte y A.R.López García,*  
Phys.Rev. **B32** (1985) 2393.
- [9] - *M.Rentería, A.G.Bibiloni, M.S.Moreno, J.Desimoni, R.C.Mercader, A.Bartos, M.Urmacher y K.P.Lieb,*  
J.Phys: Cond.Matt. **3** (1991) 3625.  
*M.S.Moreno, J.Desimoni, A.G.Bibiloni, M.Rentería, C.P.Massolo y K.P.Freitag,*  
Phys.Rev. **B43** (1991) 10086.
- [10] - *F.G.Requejo, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo y K.P.Freitag,*  
Enviado a publicar a J.Mod.Phys. (1993).
- [11] - *F.G.Requejo, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, M.Rentería y J.Shitu,*  
Anuario de la AFA, **V?** (1992).
- [12] - *H.T.Su, P.Wang, H.Fuchs y J.H.Gardner,*  
J.Am.Ceram.Soc. **73** (1990) 3215.
- [13] - *R.Wang, J.A.Gardner, W.E.Evenson y J.A.Sommers,*  
Phys.Rev. **B47** (1993) 638.
- [14] - *O.T.Sørensen,*  
"Nonstoichiometric oxides". Ed. O.T.Sórensen. New York. Ac.Press. Cap.I (1981).

- [15] - *S.P.Ray y D.E.Cox*,  
J.Sol.St.Chem. **15** (1975) 344.
- [16] - *L.Manes, O.T.Sørensen, C.Meri y I.Ray*,  
"Thermodynamics of Nuclear Materials" V1 (1980) 405. IAEA, Viena.
- [17] - *A.F.Pasquevich, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, M.Rentería, J.Vercesi y K.P.Freitag*.  
Phys.Rev.B (1993). En prensa.
- [18] - *M.D.Bevan y K.Kordis*,  
J.Inorg.Nucl.Chem. **26** (1964) 1509.
- [19] - *A.Baudry, P.Boyer y A.L. de Oliveira*,  
J.Phys.Chem.Sol. **43** (1982) 871.
- [20] - *A.S.Nowick y D.S.Park*,  
"Superionic Conductors", eds. G.D.Mahan and W.L.Roth (Plenum, 1976), p.395.
- [21] - *F.W. de Wette*,  
Phys.Rev. **123** (1969) 39.
- [22] - Datos de  $^{111}\text{In}$  de:  
*A.Bartos, K.P.Lieb, A.F.Pasquevich, M.Uhrmacher y colaboraciones con ISOLDE*,  
Phys.Lett.A **157** (1991) 513.  
Datos de  $^{181}\text{Hf}$  de la ref.17.
- [23] - *T.Butz, C.Vogdt, A.Lerf y H.Knözinger*,  
J.Catal. **116** (1989) 31, y refs. allí citadas.
- [24] - *H.Tøpsoe, B.S.Clausen, y S.Mørup*,  
Hyp.Int. **27** (1986) 231, y refs. allí citadas.
- [25] - *F.G.Requejo, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, J.Desimoni y M.Rentería*,  
Phys.Stat.Sol.(a) **116** (1989) 503.
- [26] - *C.Vogdt, T.Butz, A.Lerf y H.Knözinger*,  
Polyedron **5** (1986) 95, y refs. allí citadas.
- [27] - *S.K.Deb y J.A.Choporian*,  
J.Appl.Phys. **37** (1966) 4818.
- [28] - *S.Andersson y A.D.Wadsley*,  
Nature, **211** (1966) 581.
- [29] - *R.W.G.Wyckoff*,  
"Crystal Structures", V2, Inter.Publ., (1965) p.81.
- [30] - *M.R.Tubbs*,  
Phys.Stat.Sol.(a) **21** (1974) 253.
- [31] - *J.S.Anderson*,  
J.Physique **38** (1977) C7-17.
- [32] - *L.A.Bursill*,  
Proc.Roy.Soc. **A311** (1969) 267.
- [33] - *R.P.Sharma, M.B.Korup y K.G.Prasad*,  
Hyp.Int. **4** (1978) 622.
- [34] - *F.G.Requejo*,  
Trabajo de Diploma, Dto. Física, Fac.Cs.Ex., UNLP. 1988, sin publicar.
- [35] - *M.Rentería*,  
Tesis Doctoral, UNLP. (1992, sin publicar) y refs. citadas en el Cap.4.
- [36] -
- [37] - *R.Prins, H.J. de Beer y G.A.Somorjai*,  
Catal.Rev.Sci.Eng. **31** (1 y 2) (1989) 1, y refs. allí citadas.
- [38] - *T.Butz, A.Lerf, C.Vogdt y A.M.M.Eid*,  
Hyp.Int. **15/16** (1983) 915.

- [39] - *T. Butz, C. Vogdt, A. Lerf y H. Knözinger*,  
J.Catal. **116** (1989) 31.
- [40] - *S. Guida, T. Tingyun, Y. Fushan, R. Liguó y N. Xinbo*,  
"10th Int. Cong. Cat." Budapest, Hungría (1991). Parte B, p.1895.
- [41] - *Y. Matsuoka, M. Niwa y Y. Murakami*,  
J.Phys.Chem. **94** (1990) 1477.
- [42] - *C. V. Cáceres, J. L. García Fierro, J. Lázaro, A. López Agudo y J. Soria*,  
J.Catal. **122** (1990) 113.
- [43] - *Y. Masuyama, Y. Tomatsu, K. Ishida, V. Korusu y K. Sagawa*,  
J.Catal. **114** (1988) 347.
- [44] - *S. R. Stampfl, Y. Chen, J. A. Dumesi, C. Niu y C. G. Hill Jr.*,  
J.Catal. **105** (1987) 445.
- [45] - *C. Martín, M. J. Martín y V. Rives*,  
"3rd Europ. Work. Meet. Select. Oxid. Heter. Catal.", Louvain-la-Neuve, Bélgica, 1993.
- [46] - *F. G. Requejo, N. Quaranta, H. Thomas, J. M. Coronado y J. Soria*,  
"4th Europ. Meet. Select. Oxid.", Benalmadena, España (1993).
- [47] - *T. Ono, Y. Nakagawa, H. Miyata y Y. Kubokawa*,  
Bull. Chem. Soc. Jpn. **57** (1984) 1205.
- [48] - *K. Y. S. Ng y E. Gulari*,  
J.Catal. **92** (1985) 340.
- [49] - *N. Xinbo y T. Butz*,  
Hyp. Int. **52** (1989) 131.
- [50] - *F. G. Requejo, A. G. Bibiloni, E. Lede, E. Miró y S. Irusta*,  
"7? Reunión de la AFA". Rosario, Argentina (1993).
- [51] - *F. G. Requejo y A. G. Bibiloni*,  
Enviado a publicar a Phys. Stat. Sol. (a), 1993.
- [52] -
- [53] - *Q. Sun, R. Herman y K. Klier*,  
Catal. Lett. **16** (1992) 251.
- [54] - *N. Spencer y C. Pereira*,  
J.Catal. **116** (1989) 399.
- [55] - *A. Pamoliano, V. Sobolovskü, D. Miceli, F. Arena y N. Giordano*,  
"Catal. Sel. Oxidat.", Cap. 4, p. 43, Ed. Am. Chem. Soc. (1993).
- [56] -
- [57] - *N. D. Spencer*,  
J.Catal. **109** (1988) 187.

## ANEXO IV: CARACTERIZACIONES COMPLEMENTARIAS DE LOS CATALIZADORES DE $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Y MEDIDAS DE SU ACTIVIDAD CATALITICA PARA LA OXIDACION DE ETANOL A ACETALDEIDO.

### INTRODUCCION.

Los catalizadores de hidrotratamiento más comunmente usados contienen molibdeno promovido por Co y/o Ni sobre un soporte de alúmina de elevada superficie específica<sup>[1-3]</sup>. Se ha tratado de obtener mejoras sobre dichos sistemas (ahorro de H, diseño de procesos capaces de modificar drásticamente el balance de las diferentes reacciones en un solo paso, mayor selectividad) a través del empleo de nuevos modificadores y soportes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc)<sup>[4-8]</sup>. El ejemplo más reciente lo constituye el óxido mixto  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual ha cobrado un gran interés<sup>[9]</sup>. En efecto, debido a que la mayor actividad corresponde a los catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$  y que la mayor superficie específica corresponde a la alúmina, en trabajos recientes se ha tratado de combinar ambas características para obtener un soporte con la porosidad y área superficial de la alúmina y con las propiedades químicas superficiales similares a las del óxido de titanio.

Los catalizadores de óxido de molibdeno soportado también han resultado activos en diversos procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos, como por ejemplo en la oxidación parcial de alcoholes<sup>[4,10,11]</sup>.

En el presente estudio, se ha preparado un óxido mixto  $\text{TiO}_2(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  y catalizadores de Mo-Ti-Al-O con concentraciones de 8 y 16% de  $\text{MoO}_3$  sobre dicho soporte mixto. Para determinar las características y propiedades de estos sistemas se realizaron medidas con técnicas tales como RX,  $S_{\text{BET}}$ , TPR, FTIR, microscopía SEM y ESR. Con fines comparativos también se realizaron ensayos de caracterización análogos sobre los sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3(8\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , este último preparado según el método utilizado para las muestras ternarias Mo-Ti-Al-O.

El comportamiento catalítico de estos catalizadores de óxidos de molibdeno soportados fue analizado en la reacción de oxidación de etanol para determinar el efecto que produce la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en las reacciones catalíticas.

### CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES.

#### *Superficie Específica ( $S_{\text{BET}}$ ).*

Las áreas superficiales específicas fueron determinadas en un equipo Accusorb Micrometetics, por el método BET, por isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y tomando un valor de 0.164  $\text{nm}^2$  para el área de la molécula de  $\text{N}_2$  adsorbida. Las muestras fueron desgasificadas a 373 K durante 12 horas, antes del ensayo de adsorción.

#### *Difracción de Rayos X (DRX).*

Los espectros de difracción de Rayos X fueron registrados en un equipo Philips PW 1390, en el intervalo de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $10^\circ$ , a una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ . Se utilizó radiación  $\text{CuK}$  y filtro de Ni. El tubo de RX fue operado a 40 KV y 20 mA.

#### *Reducción Térmica Programada (TPR).*

Los ensayos de reducción fueron realizados en una celda de flujo, conectada a una línea de mezclado de gases,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ . Las muestras (c.a. 50 mg) fueron desgasificadas primero a temperatura ambiente, y luego a 373 K para remover el agua adsorbida. La mezcla de gases utilizada, 10 %  $\text{H}_2$  en  $\text{N}_2$ , fue aplicada con una velocidad de flujo de 25  $\text{cm}^3/\text{min}$ , a presión de 760 torr. El calentamiento hasta 373 K fue realizado a una velocidad de 5K/min.

### *Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).*

Para estos análisis se utilizó un equipo de infrarrojo de transformada de Fourier, BRUKER IFS 66. Las muestras ensayadas se midieron depositadas en forma de tabletas sobre BrK. Los espectros obtenidos reflejan un promedio de 32 determinaciones.

### *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).*

Las medidas correspondientes a microanálisis con sonda de electrones se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido, Philips 505, con detector de Rayos X de electrones secundarios y de electrones retrodifundidos. La señal originada por los electrones secundarios genera la imagen en un tubo de rayos catódicos. El microscopio tiene adicionado un sistema de análisis de rayos X, dispersivo de energía (EDAX 9100), que procesa los espectros. La preparación de las muestras ensayadas (metalizado con oro) se realizó en un equipo Balzers SCD 030, cuyas condiciones de trabajo se fijaron en 30 mA de corriente y con un tiempo de exposición de 30 seg.

### *Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).*

Los espectros XPS fueron adquiridos con un equipo SHIMATZU ESCA 750 provisto de un ánodo de magnesio ( $MgK\alpha = 1253,6$  eV) operando a 8KV de tensión y 30 mA de corriente. Las muestras fueron analizadas en su forma original y colocadas en portamuestras de acero inoxidable. La presión de la cámara de análisis durante la adquisición de los datos fue de  $10^{-6}$  Pa. Las energías de enlace ( $E_b$ ) fueron referidas a la línea del C 1s (284,6 eV) y del Al 2p (74,3 eV).

### *Resonancia electrónica de spin (ESR).*

Los espectros ESR fueron obtenidos entre 77 K y temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker ER200D operando en la banda X. Como calibrador se empleó DPPH ( $g = 2,0036$ ). Las muestras fueron colocadas en celdas apropiadas para mantener un vacío dinámico superior a  $3 \times 10^{-2}$  Nm<sup>-2</sup>. Luego de desgasar las muestras se introdujo en las celdas H<sub>2</sub> a una presión de 50 Torr. Posteriormente se realizaron diferentes calentamientos sobre las muestras en el rango 373-773 K, determinando las señales ESR luego de cada tratamiento térmico.

## MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA.

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de flujo, de lecho fijo, a presión atmosférica y en el rango de temperatura de 433 a 553 K. Se utilizó etanol (Merck p.a., 99.8 vol %), y aire cromatográfico (99.99 %), con una composición de 5 % en moles de etanol, como mezcla de reacción. La velocidad espacial fue  $F/W = 1.04$  micromoles de etanol/(gr.cat. seg). Las muestras de catalizador (c.a. 500 mg) fueron diluidas con partículas de cuarzo de 1 mm de diámetro, con el fin de obtener un volumen de lecho de 5 ml. Los reactivos y productos fueron analizados por cromatografía gaseosa, con un equipo Shimadzu GC-9A, conectado en línea con el reactor. Se utilizaron dos columnas, Tamiz molecular 5A, para análisis de CO y O<sub>2</sub>, y Porapak Q para el resto de los compuestos. Los balances de masa ( $100 \pm 5\%$ ) se calcularon en base a los átomos de C. La conversión y selectividad a productos se expresan respectivamente como moles % de etanol transformado a etanol de entrada, y de etanol transformado a cada producto a etanol

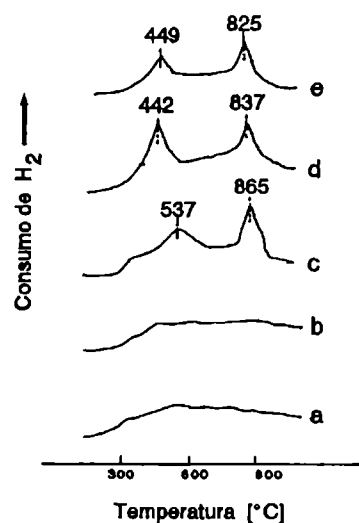


Figura 1: Espectros de TPR correspondientes a: a) Al-O, b) Ti-Al-O, c) Mo(8)Al-O, d) Mo(16)-Ti-Al-O y e) Mo(8)-Ti-Al-O.



transformado total.

## RESULTADOS Y DISCUSION.

**SBET:** las superficies específicas determinadas en soportes y catalizadores, indican que el área superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye aproximadamente un 10% por el depósito de óxido de titanio, debido posiblemente al bloqueo de los poros más pequeños de la alúmina. La incorporación posterior de un 8% de  $\text{MoO}_3$  sobre estos soportes, provoca una nueva disminución de la  $S_{\text{BET}}$  (7%), siendo más importante con un contenido de 16% de Mo (14%). No obstante, los catalizadores ternarios obtenidos, poseen superficies específicas muy por encima de la de  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , hallada para  $\text{Mo-TiO}_2$ <sup>[6]</sup>.

**DRX:** los espectros de difracción de Rayos X obtenidos para los soportes y catalizadores mostraron únicamente algunas líneas de difracción anchas correspondientes a la  $\gamma$ -alúmina. En ningún caso se observaron señales de difracción pertenecientes a  $\text{TiO}_2$  o a los óxidos de Mo. Debido a que la técnica de DRX se limita a tamaños de partícula mayores a 4 nm para el caso de los óxidos, estos resultados nos indican que en ambos casos (óxidos de Ti y Mo), se han obtenido fases muy dispersas, ya sea como pequeños microcristales, o como compuestos superficiales altamente desordenados.

**TPR:** los perfiles de TPR de los soportes no presentaron ningún pico de reducción como puede observarse en la Fig.1. El catalizador  $\text{Mo-Al-O}$  en cambio, mostró dos picos a temperaturas 810 y 1138 K, mientras que en las muestras ternarias éstos se corren a temperaturas menores. El  $\text{MoO}_3$  no soportado presenta dos picos a 900 y 1138 K, originados por la reducción  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoO}_2$  a  $\text{Mo}^0$  respectivamente<sup>[12]</sup>. Los resultados obtenidos en los ensayos, evidencian la presencia de estos dos pasos de reducción, indicando diferencias en la reducibilidad según el soporte utilizado. Esto sugiere que la interacción entre Mo y el soporte es mayor en el caso de  $\text{Al-O}$  que para  $\text{Ti-O-Al}$ , el mismo fenómeno ha sido observado en otros trabajos<sup>[13]</sup>.

**FTIR:** se obtuvieron los espectros IR, de soportes y catalizadores, observándose en todos ellos, en la zona  $3000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , una banda ancha característica de  $\text{OH}^-$  correspondiente al agua adsorbida superficialmente. Sobre dicha banda, en el caso del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se notó la presencia de tres picos, a valores  $3457$ ,  $3522$ , y  $3616 \text{ cm}^{-1}$ , asignados a la vibración del grupo  $\text{Al-OH}$ . Estos picos, no se observaron en el espectro del soporte mixto  $\text{Ti-Al-O}$ , ni en el catalizador  $\text{Mo-Al-O}$ ; este fenómeno se interpretó como debido al cubrimiento superficial de la alúmina por una capa de óxido de Ti o Mo respectivamente, o bien debido a la desaparición real de estos grupos por reacción con el alcóxido de Ti o con el APM, usado en la preparación.

En la Fig.2, se observa la respuesta IR correspondiente a la zona  $400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ , de las muestras ensayadas. El soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta un "plateau" característico entre  $520$  y  $870 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>. El catalizador de óxido de Mo obtenido con este soporte ( $\text{Mo}(8\%)\text{-Al-O}$ ) responde de manera similar, sin detectarse ninguna señal característica de los compuestos de Mo ( $\text{MoO}_6$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ , polimolibdatos, etc.), todos ellos con respuesta entre  $800$  y  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . La ausencia de bandas correspondientes a modos  $\text{Mo-O}$ , debe asignarse a la presencia dispersa de alguna de las especies molibdato, o incluso a su coexistencia<sup>[10,15]</sup>.

Los catalizadores ternarios y el soporte mixto  $\text{Ti-Al-O}$ , presentaron una mayor transparencia en la zona analizada. Los picos presentes en el espectro del soporte mixto son asignables a la estructura rutilo del  $\text{TiO}_2$ <sup>[16]</sup>. Los catalizadores con Mo, presentan básicamente el mismo espectro del soporte binario, al que se agrega una señal en  $825 \text{ cm}^{-1}$  para la muestra que contiene 8% de Mo, y dos picos en  $826$  y  $953 \text{ cm}^{-1}$  para un contenido de Mo de 16%. Estas bandas han sido previamente asignadas a  $\text{MoO}_3$  sobre una matriz de  $\text{TiO}_2$  por Ng y col.<sup>[6]</sup>.

Mediante IR también se caracterizaron los catalizadores recuperados luego de la reacción

de oxidación de etanol. Los espectros de IR obtenidos no presentaron modificaciones respecto de los correspondientes a las muestras frescas.

**SEM:** mediante esta técnica se observó la morfología superficial, notándose que las muestras que contienen Ti, presentan un aspecto menos granular, con bordes más rectos y definidos, correspondientes a una mayor cristalinidad, y con tamaño promedio de partículas mayores que las de alúmina y Mo-Al-O. Mediante el análisis con microsonda de electrones se determinó una muy buena dispersión de Ti sobre el soporte mixto Ti-Mo-O, sin observarse zonas concentradas ni espacios libres en la superficie de la alúmina. Las concentraciones determinadas varían entre el 9 y el 16 %.

**XPS:** los valores de los niveles Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ti 2p<sub>3/2</sub> de los catalizadores estudiados se observa en la Tabla. 1. La presencia de Ti no modifica sustancialmente los valores de Eb, tan solo los valores correspondientes al nivel Mo 3d<sub>5/2</sub> resultan levemente menores (Eb = 0,5eV) al correspondiente para el catalizador sin Ti. Dicho corrimiento estaría indicando la presencia de estados menos ligados de las especies de Mo-O con el soporte para el caso del sistema que contiene óxido de titanio. Este resultado es consistente con los valores obtenidos para los picos de reducción (TPR) del óxido de molibdeno.

Para tener una idea de la abundancia relativa de las especies de Mo en la superficie de estas preparaciones se calcularon las relaciones entre intensidades: I(Mo)/I(Al) y comparadas con los valores correspondientes de las relaciones másicas (ver Tabla.2).

MUESTRA	Mo 3d 5/2 [Ev]	Ti 2p 3/2 [Ev]
Ti(12)-Al-O	-	459,0
Mo(8)-Al-O	232,6	-
Mo(8)-Ti-Al-O	232,1	459,1
Mo(16)-Ti-Al-O	232,1	459,2

Tabla 1: valores de las energías de enlace (Eb) para los niveles Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ti 2p<sub>3/2</sub>.

De las relaciones Mo/Al surge que en las muestras con 8% de Mo la dispersión de la fase activa es alta, mientras que para aquellas con 16% de Mo el valor superior obtenido por XPS puede deberse tanto a una segregación de la fase MoO<sub>3</sub> como a razones experimentales, dado que la técnica XPS no es capaz de detectar la presencia de la totalidad de la alúmina. La dispersión fue mayor para las muestras con 8% de Mo, donde aún fue más alta para el caso del soporte con contenido de titanio. El efecto de una mayor dispersión para soportes con TiO<sub>2</sub> ha sido observado también por otros autores<sup>(17)</sup>.

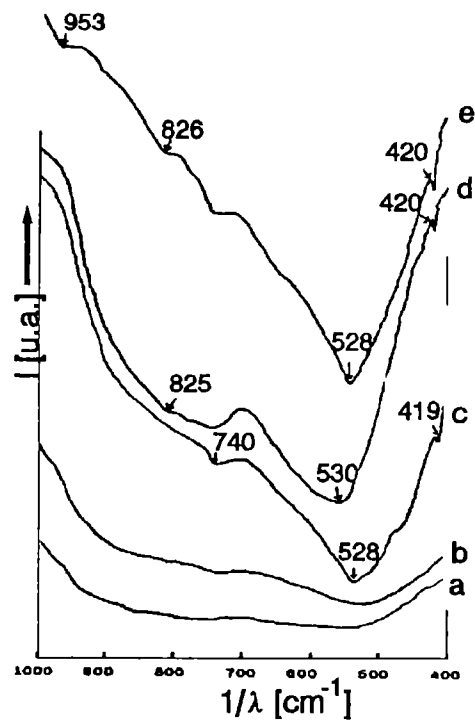


Figura 2: Espectros de IR correspondientes a: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Mo(8)-Al-O, c) Ti(12)-Al-O, d) Mo(8)-Ti-Al-O y e) Mo(16)-Ti-Al-O.

MUESTRA	(Ti/Al)XPS	(Ti/Al)(EXP)	Mo/Al (XPS)	Mo/Al (EXP)
Ti(12)-Al-O	0.074	0.076	-	-
Mo(8)-Al-O	-	-	0.35	0.31
Mo(8)-Ti-Al-O	0.068	0.076	0.032	0.032
Mo(16)-Ti-Al-O	0.074	0.076	0.083	0.064

Tabla II: valores de abundancia relativa de las especies presentes en cada muestra obtenidos de acuerdo a la cantidad de producto utilizado durante la preparación (EXP) y calculado por XPS.

**ESR:** los espectros sobre la muestra de Mo(8)/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvieron luego de tratamientos térmicos en flujo estático de H<sub>2</sub>. El espectro de ESR, luego de calentar la muestra a 373 K, está constituido esencialmente por una señal caracterizada por  $g_{\perp} = 1,953$  y  $g_{\parallel} = 1,910$ . Para 77 K y temperatura ambiente se observan espectros similares, donde la única diferencia reside en la intensidad de las señales. Luego de la reducción de MoO<sub>3</sub> es posible hallar señales de Mo<sup>+6</sup>. Lo mismo sucede cuando este óxido es soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o TiO<sub>2</sub><sup>[3,8]</sup>. Las señales obtenidas para Ti<sup>+3</sup> sobre la muestra de Mo(8)/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no coinciden con las obtenidas para esta especie cuando se reduce TiO<sub>2</sub> (rutilo) o cuando se mide TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De todas formas, a pesar de las pequeñas diferencias mencionadas, las señales registradas deben ser asignadas a especies de Mo<sup>+6</sup> y/o Ti<sup>+3</sup>, que resultan las únicas especies paramagnéticas esperables sobre la muestra de Mo soportado sobre TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luego de los mencionados tratamientos. Considerando que las señales están presentes a Ta y que la señal de Ti<sup>+3</sup> no es usualmente observable a esta temperatura, debido a efectos de relajación, dicha señal debe ser entonces asignada a la presencia de iones Mo<sup>+6</sup>. La diferencia observada para los valores de g en dicha especie, respecto a los que se observan para el mismo ión soportado en alúmina o dióxido de titanio, puede ser justificada asignando un entorno diferente para el Mo<sup>+6</sup> en cada caso. El ancho de la señal ESR y su intensidad aumentan conforme aumenta la temperatura del tratamiento, hasta alcanzar su máximo a 473 K. Este comportamiento indica la reducción por la superficie del MoO<sub>3</sub> soportado, la cual se alcanza a temperaturas más bajas que las necesarias para reducir al MoO<sub>3</sub> másico (en acuerdo con los resultados encontrados con TPR). Para temperaturas superiores a los 473 K las señales ESR disminuyen. Ningún espectro ESR muestra alguna evidencia sobre la formación de Ti<sup>+3</sup>. Para brindar una posible interpretación de los comportamientos de las intensidades de las señales podemos considerar lo siguiente. Los valores de intensidad de las señales de Mo<sup>+6</sup> están relacionadas con la estabilización de este estado particular de oxidación, antes que al grado de reducción de la muestra, ya que la reducción directa Mo<sup>+6</sup> → Mo<sup>+4</sup> no es detectada por ESR. Sin embargo, si la reducción tiene lugar a bajas temperaturas, la observación de señales de Mo<sup>+6</sup> debe ser más parecida a las que se observan en MoO<sub>3</sub>. /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[31]</sup>, que cuando las condiciones de reducción favorecen la formación de Mo<sup>+4</sup>. En efecto, la observación de un máximo de intensidad

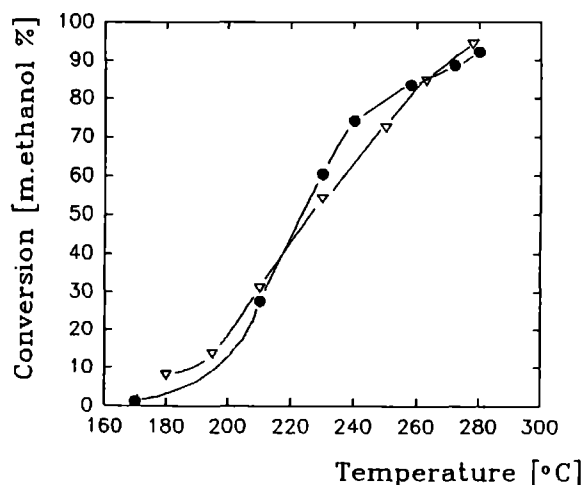


Figura 3: valores de conversión a acetaldeído en función de la temperatura de trabajo para los catalizadores de Mo(8)-Al-O (círculos) y Mo(8)-Ti-Al-O (triángulos).

a temperaturas más bajas respecto a las medidas de la ref. 3 indica que la estabilización de los iones  $\text{Mo}^{+6}$  y la reducibilidad de  $\text{MoO}_3$  es incrementada por la incorporación de Ti. En el caso de  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$ <sup>[3]</sup>, el máximo de intensidad es observado a temperaturas más bajas. Este resultado muestra nuevamente que la presencia de Ti y Al modifican las propiedades de los iones de molibdeno. Cuando se emplean ambos óxidos simultáneamente la situación, respecto a la reducibilidad de las especies de Mo, resulta intermedia entre las que se observa en cada óxido por separado. Este efecto tal vez esté asociado con el hecho de que los iones Ti interactúan con el  $\text{MoO}_3$  modificando la relación de este óxido con la alúmina.

**Actividad catalítica:** la oxidación de etanol, realizada con los catalizadores con contenido de 8% de  $\text{MoO}_3$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , muestra un comportamiento catalítico similar para ambos, en lo que respecta a la conversión del alcohol en función de la temperatura de trabajo. Esto se observa en la Fig.3. Ambos resultaron muy activos en la mencionada reacción y las diferencias en moles de etanol convertido %, no superan en ningún caso el 10 %. Sin embargo, los productos mayoritarios obtenidos difieren notablemente. El catalizador ternario Mo-Ti-Al-O, oxida selectivamente a acetaldehído, siendo éste el único producto, mientras que el catalizador convencional Mo-Al-O, lleva la reacción hacia acetaldehído y ácido acético. La selectividad a acetaldehído es menor para la muestra sin Ti, 25 % inferior para una conversión del 50 %, a expensas de la producción del ácido. Esto es, la selectividad a productos mayoritarios (acetaldehído para la muestra ternaria y acetaldehído más ácido acético para la binaria), es constante, hasta que comienza a tener importancia la reacción de combustión ( $\text{CO}_2$ ), que como se observa en la Fig.4 sigue una misma línea para ambas muestras. En el catalizador Mo-Ti-Al-O, la producción de ácido acético se mantuvo inferior al 2 % en todos los ensayos. Como productos minoritarios (inferior a 5 %) se obtuvieron acetato de etilo y etileno, y a altas conversiones (superior a 80 %),  $\text{CO}$ .

Un comportamiento similar frente a la oxidación de metanol fue observado por Matsuoka y col.<sup>[18]</sup> en catalizadores de  $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$  y  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , donde la selectividad al aldehído correspondiente fue mayor para el  $\text{MoO}_3$  soportado sobre óxido de titanio.

## CONCLUSIONES.

El método de preparación utilizado para obtener el sistema Ti-Al-O condujo a un soporte mixto de alta superficie específica, con una fase de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) muy dispersa sobre la matriz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las especies de Mo-O obtenidas durante la preparación de los catalizadores ternarios, reaccionan preferentemente con el  $\text{TiO}_2$ . Se registra en este caso, una mayor reducibilidad de dichas especies respecto a cuando se emplea alúmina como soporte.

De los ensayos de actividad catalítica realizados se concluye que la incorporación de Ti al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifica el comportamiento catalítico de la fase activa  $\text{MoO}_3$ , en la reacción de oxidación parcial de etanol a acetaldehído, inhibiendo la producción de ácido acético que se observa en el catalizador convencional Mo-Al-O, y presentando selectividades mayores a

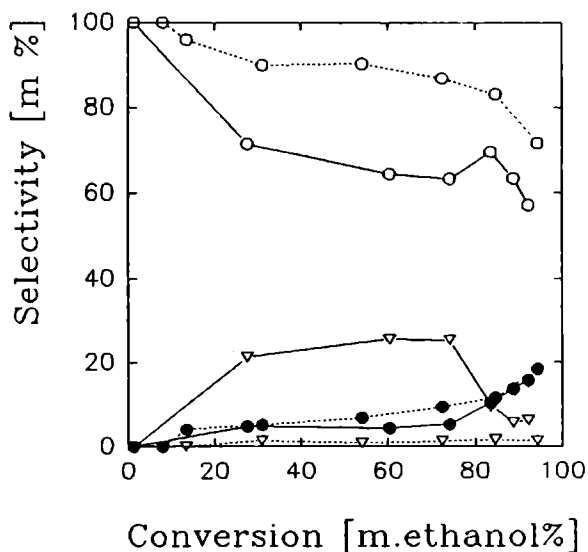


Figura 4: selec. vs. conver. a acetaldehído (círc. vacíos), a. acético (círc. llenos) y  $\text{CO}_2$  (triángulos) para los catalizadores de Mo-Al-O (l. llena) y Mo-Ti-Al-O (l. de trazos).

acetaldehido.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- *F.E.Massoth,*  
Adv.Catal. **27** (1978) 265.
- 2.- *P.Grange,*  
Catal.Rev.Sci.Eng. **21** (1980) 135.
- 3.- *J.L.G.Fierro, J.Soria, y A.L.Agudo,*  
Appl.Catal. **3** (1982) 117.
- 4.- *Y.Matsuoka, M.Niwa y.Murakami,*  
J.Phys.Chem. **94** (1990) 1477.
- 5.- *R.Quincy, M.Houalla y D.Hercules,*  
J.Catal. **106** (1987) 85.
- 6.- *K.Y.S.Ng y E.Gulari,*  
J.Catal. **92** (1985) 340.
- 7.- *Y.Chang Xie y. Qi Tang,*  
Adv.Catal. **37** (1990) 1.
- 8.- *S.Stampfl, Y.Chen, J.Dumesic, C.Niu y C.Hill,*  
J.Catal. **105** (1987) 445.
- 9.- *J.Ramírez, V.Harle, L.Ruiz-Ramírez, L.Cerdeño, M.Vrinat y M.Breysse,*  
Proceedings del Congreso Iberoamericano de Catálisis (España), **V2**, (1992) 151.
- 10.- *C.Martín, M.J.Martín y V.Rives,*  
New Develop.Select.Oxidation, St.Surf.Sc.Catal.  
(Eds. P.Ruiz y B.Delmon) **72** (1992) 415.
- 11.- *M.Ai,*  
J.Catal. **83** (1983) 242.
- 12.- *P.Arnoldy, J.C.M.de Jonge y J.A.Moulijn,*  
J.Phys.Chem. **89** (1985) 4517.
- 13.- *C.V.Cáceres, J.L.García Fierro, A.López Agudo, M.N.Blanco y H.J.Thomas,*  
J.Catal. **95**, (1985) 501.
- 14.- *N. Giordano,*  
La chimica e l'Industria **61** (1979) 283.
- 15.- *J. Okamoto y T. Imanaka,*  
J.Phys.Chem. **83** (1979) 1166.
- 16.- *J.A.Gadsden,*  
Infrared Spectra of Mineral and Related Inorganic Compounds. Butterworth & Co Publishers  
(1975).
- 17.- *C.Cáceres, J.L.G.Fierro, J.Lozano, A.L.Agudo y J.Soria,*  
J.Catal. **94**, (1990) 1477.
- 18.- *Y.Matsuoka, M.Niwa and Y.Murakami.*  
J. Phys. Chem. **94**, (1990) 1477.



## CONCLUSIONES.

De los trabajos realizados por Butz y col. con TDPAC en superficies técnicas, previos a los efectuados para el desarrollo de esta Tesis, se encontró que era posible distinguir especies de Mo monoméricas de las poliméricas, adsorbidas sobre alúmina, obteniendo los valores relativos de sus concentraciones. De acuerdo a nuestros resultados, además de confirmar este importante logro, es posible llegar a nuevas conclusiones.

Las características hiperfinas de los óxidos de molibdeno pueden ser determinadas aun para cuando éstos están soportados, en concentraciones tan bajas como el 5% respecto al peso total de la muestra. Esto resulta importante desde dos puntos de vista. Por un lado podemos saber así que las características hiperfinas de Mo en el MoO<sub>3</sub> másico se mantienen aun cuando éste está soportado sobre óxidos de diferentes características como lo son: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. Por otro lado encontramos que es posible caracterizar las diferentes especies formadas de Mo-O soportado, no sólo el MoO<sub>3</sub> másico, empleando cargas tan bajas como el 5% de Mo p/p. Este es de sumo interés para las caracterizaciones de sistemas catalíticos. Las técnicas convencionales de caracterización, en general, no resultan útiles cuando se trabaja con concentraciones tan bajas de los metales (el Mo para nuestro caso, que es un metal de transición). Así aparecen, por ejemplo, trabajos con DRX para estudiar Mo/SiO<sub>2</sub> donde se deben emplear altas concentraciones de Mo (15%) para extraer algún tipo de información de los espectros experimentales. Este tipo de determinaciones presenta la dificultad de que los resultados no pueden ser directamente extrapoladas para valores de concentraciones más bajas, ya que por variar la concentración de la carga del Mo, el nuevo sistema constituye un catalizador (o ni siquiera eso) diferente al que se pretendía estudiar en un principio.

La sonda <sup>111</sup>In fue utilizada en esta tesis para medir CeO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>, siendo posible el reemplazo sustitucional de esta sonda en óxidos pensamos que también podría alcanzarse en compuestos de estructuras similares (abiertas) a las del MoO<sub>3</sub>, tales como los óxidos de V y W, también de amplia aplicación en catálisis.

Hemos comparado los resultados experimentales obtenidos con diferentes sondas sobre los óxidos CeO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>, con las predicciones de modelos tales como PCM y estocástico de Blume. Para el caso de PCM se verificó su aplicabilidad al sistema MoO<sub>3</sub> medido con TDPAC con las sondas <sup>111</sup>In y <sup>99</sup>Mo. La correlación entre las predicciones obtenidas con PCM y el GCE experimental (parámetro de asimetría y cociente entre frecuencias cuadrupolares) se verificaron para los resultados obtenidos con ambas sondas radioactivas. Por otro lado, las medidas realizadas sobre el sistema CeO<sub>2</sub>, con <sup>111</sup>In y <sup>181</sup>Hf, además de verificar la aplicabilidad de las estimaciones cualitativas del modelo de PCM demostraron la validez del modelo estocástico de Blume para describir la dinámica de defectos en el CeO<sub>2</sub>. Las predicciones de los modelos antes mencionados serán de apreciable utilidad en aquellos casos donde la concentración de sondas radioactivas es muy baja. Por ejemplo cuando los resultados experimentales obtenidos con los óxidos soportados resulten menos concluyentes que los obtenidos sobre los óxidos másicos será provechoso contar con un "soporte modelístico" para establecer nuevas hipótesis sobre la naturaleza de las especies soportadas.

Los resultados experimentales obtenidos sobre las muestras con óxidos de molibdeno soportado, junto con las estimaciones de PCM permitieron caracterizar en forma tentativa con los siguientes parámetros hiperfinos las especies de Mo-O bidimensionales adsorbidas sobre diferentes soportes:

$\omega_o = 98$  MRad/s y  $\eta = 0$  para el caso en que se emplea  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte;

$\omega_o = 144$  Mrad/s y  $\eta = 0$  para el caso en que se emplea  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificado con TiO<sub>2</sub> como soporte;

$\omega_o = 145$  Mrad/s y  $\eta = 0,76$  para el caso en que se emplea SiO<sub>2</sub> como soporte.

De esta forma se puso en evidencia la sensibilidad que tendrían las determinaciones de la técnica TDPAC para caracterizar las especies adsorbidas de Mo-O según el tipo de soporte empleado.

Si tomamos como referencia los parámetros hiperfinos del  $^{99}\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  y los comparamos con los obtenidos sobre las diferentes especies adsorbidas de Mo-O en los soportes empleados durante los experimentos que se presentan en esta Tesis, encontramos que: existen considerable variaciones de la simetría del entorno del Mo, evidenciados por las variaciones del parámetro  $\eta$ ,  $\Delta\eta$ , para cada especie soportada respecto al que caracteriza al Mo en  $\text{MoO}_3$ .  $\Delta\eta$  resulta mayor para los casos en que se emplea  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  que para el caso de  $\text{SiO}_2$ . Las modificaciones en la intensidad del GCE respecto a la del Mo en  $\text{MoO}_3$ , revelados por el cociente  $C = \omega Q(\text{especie soportada})/\omega_0(\text{óxido másico})$ , resultan muy grandes para todos los soportes empleados, siendo menor en el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $C \approx 3$ ) y de características muy similares entre  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  ( $C \approx 5$ ).

A pesar de que las medidas experimentales sobre óxidos de Mo soportados no se han realizado sobre un conjunto suficientemente variado de soportes, los resultados obtenidos en la sistemática iniciada con TDPAC sobre estos sistemas soportados son alentadores. La sensibilidad de la técnica a las modificaciones locales del entorno de la sonda (tanto carga como simetría y coordinación del mismo) han mostrado que la técnica distinguiría especies de Mo-O adsorbidas según el soporte empleado. Como mencionamos en el transcurso de la presente Tesis (en el Capítulo), el efecto del soporte constituye uno de los aspectos más importantes y menos entendido en numerosos sistemas catalíticos y las determinaciones TDPAC podrían contribuir al esclarecimiento de esta cuestión.

Nuestras primeros resultados constituyen apreciaciones cualitativas si pretendemos establecer una sistemática sobre las especies de Mo-O soportadas en función del soporte. Con determinaciones TDPAC adicionales en especies de Mo-O soportadas sobre otros soportes diferentes a los empleados en la presente Tesis, se dispondría de un conjunto mayor de parámetros hiperfinos de óxidos de molibdeno soportados. En tal sentido nos proponemos continuar estas investigaciones sobre diversos soportes óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , etc). Es de esperar que las nuevas caracterizaciones TDPAC permitan establecer relaciones cuantitativas entre el EFG en el sitio del Mo y el efecto del soporte con el objeto de contribuir a la comprensión del fenómeno de la catálisis en los catalizadores de Mo soportados.





