### CARACTERIZACIÓN DE ENTORNO LOCAL ATÓMICO MEDIANTE DISPERSIÓN RAMAN RESONANTE DE RAYOS X

### Juan José Leani

# Facultad de Matemática, Astronomía y Física Universidad Nacional de Córdoba



A mi madre

## <u>Agradecimientos</u>

Son muchas las personas que deseo agradecer y que son, de una u otra manera, responsables de esta tesis de doctorado.

Ante todo debo agradecer, no sólo por los conocimientos impartidos sino también por sus consejos, a mi director Dr. Héctor Jorge Sánchez, quien confió en mí y me permitió trabajar con la independencia que requería. Agradecimiento que debo hacer extensivo a otros miembros de mi grupo de investigación, como el Dr. Roberto Daniel Pérez.

Al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), de la ciudad de Campinas, Brasil, donde se llevaron a cabo la totalidad de las experiencias experimentales expuestas en este trabajo, y en particular al Dr. Carlos Pérez de esa institución.

Este trabajo se concretó gracias al aporte económico del CONICET/MinCyT de Argentina y del LNLS/CNPEM de Brasil.

J. J. L.

Ciudad de Córdoba, Marzo de 2013.

<u>Palabras Claves</u>: Raman Resonante de Rayos X, RRS, Caracterización estructural, Patrones de interferencia.

Esta tesis se centra en las características que presenta el espectro de dispersión Raman resonante de rayos X (RRS), y en particular de su estructura fina. Se realizó un estudio tanto teórico como experimental de este proceso. Se observó, por primera vez, la presencia de un patrón de interferencia, debido a la interacción del fotoelectrón emitido por el átomo de interés con los átomos vecinos, en un espectro de dispersión de rayos X, utilizando además un sistema de detección del tipo EDS. Este significativo resultado de física básica brinda asimismo una herramienta para la discriminación de entornos químicos mediante el análisis de este proceso de dispersión. A este respecto, se empleó el fenómeno RRS para la caracterización de diversas muestras de interés en varias geometrías de irradiación. Se brindan las bases y se discuten las características únicas que presentaría una nueva técnica basada en la dispersión Raman resonante de rayos X.

El científico no tiene por objeto un resultado inmediato. Él no espera que sus ideas sean fácilmente aceptadas. Su deber es sentar las bases para aquellos que están por venir, y señalar el camino.

Nikola Tesla

## <u>Índice</u>

Capítulo I: Breve Introducción a la Dispersión Raman Resonante de Rayos X (RRS)	1
I.1 - Referencias	7
${f Capítulo~II}$ : Cuantificación de Probabilidades de Ocurrencia para la Dispersión Raman Re	
de Rayos X	9
II.1 - Introducción	9
II.2 - Detalle Experimental y Mediciones	13
II.3 - Análisis de Datos	15
II.4 - Determinación de la Sección Eficaz RRS	18
II.5 - Comparación entre Secciones Eficaces RRS de Elementos Puros y Compuesto	os25
II.6 - Conclusiones	29
II.7 - Referencias	30
Capítulo III: Cálculos Teóricos sobre la Influencia de la Dispersión Raman de Rayos	X en el
Análisis y Cuantificación de Espectros de FRX	
III.1 - Metodología de Cálculo Teórico para la Dispersión Raman de Rayos X	34
III.2 - Resultados Y Discusiones	38
III.3 - Comentarios Finales	47
III.4 - Referencias	48
Capítulo IV: Modelos Teóricos para la Descripción de la Dispersión Raman Resonante o	de Rayos
X	51
IV.1 - Modelo de Eisenberger	52
IV.2 - Modelo de Tulkki v Åberg	60

IV.3 - Discusiones Finales	65
IV.4 - Referencias	65
Capítulo V: Determinación de la Estructura Fina del Espectro Ram	nan de Rayos X en Metales de
Transición	67
V.1 - Mediciones y Tratamiento de Datos	67
V.2 - Resultados y Discusiones	72
V.3 - Corolario del Capítulo	78
V.4 - Referencias	79
${f Capítulo~VI}$ : Evidencia Experimental de Información de Interferenc	ia Interatómica en el Espectro
Raman de Rayos X	81
VI.1 - Mediciones y Tratamiento de Datos	81
VI.2 - Resultados y Discusiones	85
VI.3 - Conclusiones	89
VI.4 - Referencias	90
Capítulo VII: Discriminación de Entorno Químico en Muestras  Arsénico	
VII.1 - Análisis de Muestras Biológicas	
VII.2 - Análisis de Compuestos de Arsénico	
VII.3 - Discusión general	
VII.4 - Referencias	102
Capítulo VIII: Dispersión Raman en Geometría de Reflexión Tota	I. Caracterización de Entornos
Químicos en Profundidad con Resolución Nanométrica	105
VIII.1 - Generalidades y Motivación	105
VIII.2 - El Fenómeno de la Reflexión Total de Rayos X	107
VIII.3 - Láminas de Fe y Cu Oxidadas	109

VIII.3.a - Mediciones y Tratamiento de Datos	109
VIII.3.b - Consideraciones sobre los Procesos de Oxidación	111
VIII.3.c - Resultados Y Discusiones	114
VIII.4 - Muestras Estratificadas de Fe	120
VIII.4.a - Mediciones y Tratamiento de Datos	120
VIII.4.b - Resultados Y Discusiones	123
VIII.5 - Comentarios Finales	127
VIII.6 - Referencias	127
Capítulo IX: Dispersión Raman de Rayos X en Geometría Confocal. Caracterización de         Químicos en 3D con Resolución Micrométrica	
IX.1 - El Microanálisis Tridimensional	
IX.2 - Mediciones y Tratamiento de Datos	134
IX.3 - Resultados y Discusiones	137
IX.4 - Corolario del Capítulo	139
IX.4 - Corolario del Capítulo  IX.5 - Referencias	
	140
IX.5 - Referencias	140 143

I

#### Breve Introducción a la Dispersión Raman Resonante de Rayos X (RRS)

Este primer capítulo pretende brindar una brevísima introducción al fenómeno de la dispersión Raman Resonante de Rayos X (RRS). Además, se procura proporcionar una idea general del estado actual de las investigaciones llevadas a cabo a este respecto, como así también de lo mucho que falta aun por comprender de este complejo proceso atómico de segundo orden.

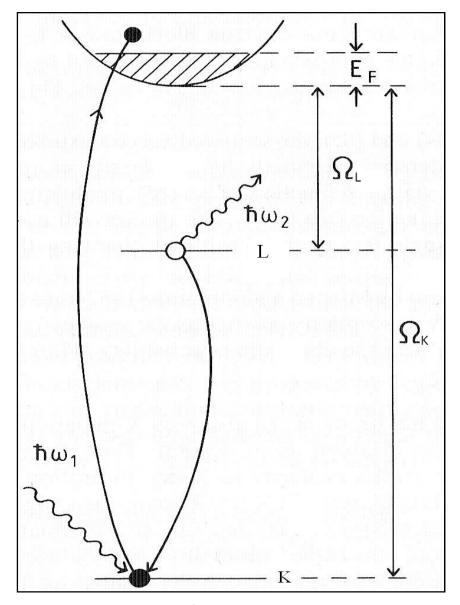
Cuando los átomos son irradiados por rayos X distintos tipos de interacciones pueden ocurrir: el fotón puede ser absorbido por el efecto fotoeléctrico, y dar lugar al conocido proceso fluorescente, o sufrir dispersiones elásticas (Rayleigh) o inelásticas (Compton). Sin embargo, y bajo determinadas condiciones experimentales, otras interacciones consideradas de baja probabilidad pueden ocurrir. Una de estas interacciones es la dispersión Raman resonante de rayos X (RRS) [1.1]. La dispersión inelástica resonante de rayos X, al ser un proceso de segundo orden, posee una intensidad mucho más débil que la correspondiente a procesos de primer orden, como la fluorescencia de rayos X. Sin embargo, se observa un comportamiento inverso cuando la energía de los fotones incidentes es muy cercana a la de un borde de absorción, en esta situación de resonancia su sección eficaz aumenta abruptamente y el fenómeno se torna dominante [1.2].

El efecto Raman de rayos X fue observado por primera vez en el año 1974 por Sparks [1.3] y explicado un año después por Bannet y Freund [1.4]. Desde entonces, se han publicado diversos trabajos analizando distintos aspectos del efecto Raman. Entre los más importantes se destacan los trabajos de Eisenberger y otros [1.5,1.6] donde se analizó por primera vez el comportamiento de parámetros relacionados con el pico

RRS, como su ancho a altura media (FWHM) y su posición relativa. Posteriormente en la década de 1980 se desarrollaron modelos teóricos más avanzados para la descripción de este fenómeno [1.7,1.8]. Se realizaron, con el objeto de profundizar los conocimientos de este proceso atómico, mediciones de dispersión Raman de rayos X utilizando tubos de rayos X y radiación de sincrotrón [1.9,1.10]. Se reportó también el uso de haces de rayos X monocromáticos inducidos por protones. Estos sistemas se utilizaron para hacer mediciones de secciones eficaces Raman entre las capas L y M y la capa K de varios elementos entre Al y Hf [1.11-1.13]. En años recientes la técnica espectroscópica de Dispersión Inelástica Resonante de Rayos X (RIXS) (o dispersión Raman resonante de rayos X) se ha transformado en una poderosa herramienta para el estudio de estados electrónicos, tanto del estado fundamental como de estados excitados en átomos de sólidos y líquidos [1.14,1.15]. Otra importante aplicación que presenta es la posibilidad de medición de bordes de absorción de rayos X sin el ensanchamiento natural introducido por la vida media finita del hueco de la capa atómica interna, permitiendo un estudio más detallado de la estructura fina próxima al borde de absorción de rayos X que con técnicas de absorción convencionales [1.16]. Cierto interés por determinar secciones eficaces totales Raman de rayos X ha resurgido recientemente [1.17,1.18].

El requerimiento más importante en un experimento RRS es una fuente de rayos X intensa que permita una gran versatilidad en su ajuste para lograr así una aproximación a la condición de resonancia tan exacta como sea posible. Las modernas fuentes de radiación de sincrotrón han jugado un papel primordial a este respecto. La capacidad de controlar tanto la energía como el momento transferido y la posibilidad de lograrlo con un haz muy intenso, monocromático y de energía variable, han convertido a la dispersión Raman en una técnica ampliamente divulgada en la última década. Asimismo, espectrómetros basados en cristales de alta resolución, funcionando en estas fuentes de radiación de sincrotrón, brindan nuevas posibilidades en este campo. Incluso excitaciones en el rango de los meV, como fonones, son ahora accesibles utilizando rayos X [1.19]. Estudios varios sobre excitaciones electrónicas son ahora posibles con una resolución energética del orden del eV. Problemas relevantes

con regímenes de bajo momento transferido incluyen plasmones y una amplia gama de propiedades de estados desocupados [1.20].



<u>Figura 1.1</u>: Esquema de niveles de energía y transiciones para el proceso Raman resonante de rayos X del tipo KL (electrones 2p).

El Hamiltoniano de interacción, no relativista, entre los electrones del sistema y el campo de radiación electromagnética incidente está dado por [1.21]

$$H_{\text{int}} = \sum_{j} \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}_{j}^2 - \sum_{j} \frac{e}{mc} \mathbf{p}_{j} \cdot \mathbf{A}_{j}$$
 (1.1)

donde la suma se extiende sobre todos los electrones del sistema dispersor,  $\mathbf{p}_j$  es el operador momento del j-ésimo electrón y  $\mathbf{A}$  es el potencial vector del campo electromagnético. Además, e y m representan la carga y la masa del electrón y c es la velocidad de la luz. Particularizando a procesos de interacción que involucran la dispersión inelástica de fotones, el primer término en ecuación 1.1 describe, en primer orden de teoría de perturbaciones, el bien conocido proceso de dispersión Compton o la dispersión por excitación de electrones de valencia [1.20], dependiendo de la magnitud de momento y energía transferida. El segundo término de  $H_{int}$  contribuye a procesos de dos fotones solamente en segundo orden, exhibiendo fuertes resonancias ante determinadas condiciones experimentales (energía del fotón incidente próxima a la diferencia de energía entre un estado intermedio y el estado inicial del átomo dispersor). Bajo estas circunstancias estamos ante la denominada dispersión Raman resonante de rayos X (o dispersión inelástica resonante de rayos X) [1.1]. Descripciones teóricas detalladas serán provistas en los respectivos capítulos.

Las transiciones electrónicas involucradas en un proceso de dispersión Raman resonante de rayos X se muestran esquemáticamente en la Figura 1.1 [1.21]. Un electrón en una capa interna, por ejemplo la capa K, es excitado a un estado por encima del nivel de Fermi por la absorción de un fotón incidente, de energía  $\hbar\omega_1$ , de modo que el estado intermedio consiste de un hueco en una capa interna del átomo y un electrón por encima del nivel de Fermi. Se hace notar que esta transición es virtual y no necesariamente satisface la conservación de la energía. Así,  $\hbar\omega_1$  puede ser menor que  $\Omega_{1s}+\mathrm{E}_F$ , la energía de ligadura del electrón virtualmente excitado. El estado final consiste de un hueco en alguna capa más externa que la anterior, por ejemplo en la capa L, y del electrón sobre el nivel de Fermi. Se arriba a este estado mediante la transición virtual de un electrón desde la capa L a la capa K, seguida de una emisión radiactiva de energía

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - \Omega_{2p} - E_F - \varepsilon \tag{1.2}$$

cumpliendo la conservación de energía entre el estado inicial y final.  $\epsilon$  representa la energía cinética del electrón en un estado del continuo. Se asumió que un electrón de

la subcapa  $L_2$  o  $L_3$ , con energía de ligadura  $\Omega_{2p}$ +  $E_F$ , experimentó la transición. La condición de resonancia exacta ocurre para

$$\hbar\omega_1 = \Omega_{1s} + E_F \tag{1.3}$$

 $(\epsilon=0)$  correspondiendo a un pico resonante en el espectro de dispersión en  $\hbar\omega_2=\Omega_{1s}-\Omega_{2p}$  (energía de la línea de emisión  $K_{\alpha}$ ).

La ecuación 1.2 muestra que en el proceso Raman de rayos X la energía disponible debe ser compartida entre el electrón excitado y el fotón emitido, en contraste con el proceso fluorescente donde el fotón emitido tiene una energía fija bien determinada y el resto de la energía disponible se la lleva el electrón. Así, en un proceso Raman, para un fotón incidente de una dada energía, una variedad de energías emitidas son posibles, dando origen a una estructura fina muy rica en información.

Dependiendo en que capas son creadas las vacancias, distintos tipos de procesos Raman pueden ser experimentalmente distinguidos: KL-RRS (vacancia original creada en la capa K con hueco en la capa L en el estado final), LM-RRS, KN-RRS y LM-RRS. En este trabajo se estudiarán procesos RRS del tipo KL. A este respecto, cabe aclarar que el espectro Raman KL es en verdad superposición de dos procesos Raman distintos, debido a las transiciones permitidas entre las subcapas atómicas  $L_2$  ( $2_{p1/2}$ ) y  $L_3$  ( $2_{p3/2}$ ), tema que será tratado posteriormente.

Como se mencionó anteriormente, la dispersión inelástica resonante de rayos X es un proceso de segundo orden, por lo que la intensidad es mucho más débil que la correspondiente a procesos de primer orden. Sin embargo, se observa un comportamiento inverso cuando la energía de los fotones incidentes es muy cercana a la de un borde de absorción, en esta situación de resonancia su sección eficaz aumenta abruptamente. A este respecto, y debido a que las facilidades sincrotrón de tercera generación son muy recientes, la dispersión Raman de rayos X no ha sido extensamente estudiada. La bibliografía existente es escasa en trabajos donde se de cuenta detallada del comportamiento de muchos de los parámetros relacionados con este efecto. Por ejemplo, sobre como su sección eficaz varía en función de la energía

incidente, tema que se tratará en el capítulo II; sobre el importante rol que la dispersión RRS puede jugar en un típico espectro de Fluorescencia de Rayos X (FRX), como lo muestran los resultados del capítulo III; sobre la necesidad de mejorar y actualizar los modelos teóricos que describen este fenómeno, tema a tratar en el capítulo IV; etc. Se debe hacer una mención especial a la falta general de trabajos científicos que brinden información sobre los procesos físicos que dan lugar a la riquísima información contenida en la estructura fina de su espectro, tema que será motivo de estudio del capítulo V y posteriores.

Finalmente, se advierte que el proceso de Dispersión Raman Resonante de Rayos X (RRS), motivo de estudio del presente trabajo, no debe ser confundido con el fenómeno denominado Dispersión Raman de Rayos X. Este último, el cual puede ser interpretado de la misma manera que el efecto Raman en la región del espectro visible, ha sido descrito con anterioridad y de manera exhaustiva en la década de 1960 [1.22-1.26]. Este otro proceso de dispersión requiere de dos condiciones características para su ocurrencia [1.22]:

- $2\pi a/\lambda_0 < 1$  (donde a es el radio orbital del electrón y  $\lambda_0$  la longitud de onda del fotón incidente).
- $\hbar v_0 >> \Omega_{1s}$  (con  $v_0$  la frecuencia del fotón incidente y  $\Omega_{1s}$  la energía de ligadura de los electrones de la capa K).

Así, la condición para que ocurra este efecto Raman es que la longitud de onda del fotón incidente debe ser mayor que el radio orbital del electrón pero suficientemente pequeña a fin de asegurar que la energía del fotón incidente sea mucho mayor que la energía de ligadura del electrón.

De esta manera se pone de manifiesto una de las principales diferencias entre ambos procesos: en la espectroscopía Raman descrita en el párrafo anterior, la energía de los fotones incidentes debe ser *mucho mayor* que la energía de ligadura de los electrones, pudiendo verse este proceso como un efecto Compton de capas atómicas profundas. En la espectroscopía Raman Resonante de Rayos X (RRS) descrita en esta tesis la energía de los fotones incidentes debe ser *menor* a la energía de ligadura de los

electrones de la capa K, pudiendo de alguna manera verse este proceso como un efecto túnel de la fluorescencia.

Se desea aclarar al lector, a fin de despejar cualquier duda al respecto, que el trabajo original aportado por el autor de esta tesis a la misma puede verse reflejado en el Capítulo II y IV, de manera parcial, y en los capítulos III y V al X, de manera íntegra.

#### I.1 - Referencias

- **1.1**. F. Gel'mukhanov y H. Ågren, *Physics Reports* **312**, 87 (1999).
- **1.2**. H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi y C. Pérez, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 4317 (2006).
- 1.3. C. J. Sparks, Phys Rev Lett 33, 262 (1974).
- 1.4. Y. B. Bannet y I. Freund, Phys Rev Lett 34, 372 (1975).
- **1.5**. P. Eisenberger, P. M. Platzman y H. Winick, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 623 (1976).
- **1.6**. P. Eisenberger, P. M. Platzman y H: Winick, *Phys. Rev. B.* **13**, 2376 (1976).
- **1.7**. T. Aberg y J. Tulkki, *Inelastic X-Ray Scattering Including Resonance Phenomena, Atomic Inner-Shell Physics*, cap. 10, ed. por B. Crasemann (Plenum Press, New York, 1985).
- **1.8**. J. Tulkki y T. Åberg, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** L435 (1982).
- 1.9. P. Suortti, Phys. Status Solidi B 91, 657 (1979).
- **1.10**. Ch. Zarkadas, A.G. Karydas, M. Müller y B. Beckhoff, *Spectrochim. Acta Part B* **61**, 189 (2006).
- **1.11**. P. Singh, D. Mehta, N. Singh, S. Puri y J. S. Shahi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **225**, 198 (2004).
- **1.12**. A. G. Karydas y T. Paradellis, J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys. **30**, 1893 (1997).
- **1.13**. A. G. Karydas, M. Budnar, Z. Smit, Ch. Zarcadas y T. Paradellis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **189**, 43 (2002).

- **1.14**. K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, S. Maekawa, M. Hoesch, K. Kuzushita, M. Tsubota, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, y K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 207003 (2005).
- 1.15. A. Kotani y S. Shin, Rev. Mod. Phys. 73, 203 (2001).
- **1.16**. K. Hämäläinen, D.P. Siddons, J.B. Hastings y L.E. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2850 (1991).
- **1.17**. J. Szlachetko, J. Dousse, J. Hoszowska, M. Pajet, R. Barret, M. Berset, K. Fennane, A. Kubala-Kukus y M. Szlachetko, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 73001 (2006).
- **1.18**. J. Szlachetko, J. Dousse, M. Berset, K. Fennane, M. Szlachetko, J. Hoszowska, R. Barret, M. Pajet y A. Kubala-Kukus, *Phys. Rev. A* **75**, 22512 (2007).
- **1.19**. E. Burkel, *Inelastic Scattering of X Ray with Very High Energy Resolution* (Springer-Verlag, Berlín, 1991).
- **1.20**. W. Schülke, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 7557 (2001).
- **1.21**. W. Schülke, Inelastic scattering by electron excitations, *Handbook on Synchrotron Radiation*, cap. 15, ed. por G. Brown y D.E. Moncton. North Holland, Amsterdam (1991).
- 1.22. Y. Mizuno y Y. Ohmura, J. Phys. Soc. Japan 22, 445 (1967).
- 1.23. T. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan 22, 1139 (1967).
- 1.24. T. Suzuki, T. Kishimoto, T. Kaji y T. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan 29, 730 (1970).
- **1.25**. T. Suzuki, H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Japan **39**, 730 (1975).
- 1.26. T. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan 21, 2087 (1966).



### Cuantificación de Probabilidades de Ocurrencia para la Dispersión Raman Resonante de Rayos X

En este capítulo se llevan a cabo mediciones experimentales de secciones eficaces Raman de rayos X para elementos como Mn, Fe, Cu, Zn y algunos compuestos de los mismos. Para ello se realizaron barridos de la energía incidente en diferentes rangos cercanos al borde de absorción K de los elementos bajo estudio. Debido a la forma asimétrica del pico Raman, se utilizaron modelos teóricos para la sección eficaz diferencial, la cual se convolucionó con la función resolución del sistema de detección, a fin de determinar la sección eficaz Raman de rayos X como una función de la energía incidente.

Si bien se cuenta con trabajos analizando el efecto Raman de rayos X en diversas muestras y con distintas fuentes de excitación, no hay un estudio detallado de algunos de los parámetros involucrados, como son las secciones eficaces. El objetivo de este capítulo es brindar una completa descripción de este proceso de dispersión para varias muestras y proponer un método que permita conocer y calcular las secciones eficaces Raman de rayos X para cualquier elemento y energía de excitación.

#### II.1 - Introducción

En la bibliografía existente, mediciones experimentales detalladas de parámetros característicos relacionados con la dispersión Raman resonante de rayos X (RRS), como por ejemplo su sección eficaz, son escasas. Sin embrago, han sido reportados estudios sobre la sección eficaz KL-RRS para elementos como K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn utilizando tubos de rayos X con monocromadores [2.1-2.5] y radiación de sincrotrón [2.6,2.7]. Han sido medidas incluso secciones eficaces KL-RRS y KM-RRS con haces de rayos X monocromáticos inducidos por protones [2.8,2.9]. Mediciones RRS

radiactivas y no-radiactivas en gases nobles han sido también publicadas [2.10-2.12]. En adición, la sección eficaz KL-RRS fue considerada al estudiar impurezas de Al en Si [2.13]. Por último han sido también reportados estudios en las secciones eficaces KL-RRS y LM-RRS para Yb, Lu y Hf [2.14].

En un proceso de dos fotones, como es el caso de la dispersión inelástica, el primer término de la ecuación 1.1 del capítulo anterior, que es cuadrático en el potencial vector, debe ser tratado en primer orden de teoría de perturbaciones, mientras que el segundo término de la ecuación 1.1, lineal con respecto al potencial vector, contribuye en segundo orden.

Representando al potencial vector  ${\bf A}$  en términos de los operadores creación (  $a_{\lambda}^+$  ) y aniquilación (  $a_{\lambda}^-$  ), se tiene

$$A_{j} = \sum_{k} \{ a_{\lambda} A_{\lambda}(\vec{r}_{j}) + a_{\lambda}^{+} A_{\lambda}^{+}(\vec{r}_{j}) \}$$
(2.1)

con

$$A_{\lambda}(\vec{r}_{j}) = V^{-1/2} \vec{\mathcal{E}}_{\lambda} \left(\frac{2\pi\hbar c^{2}}{\omega_{\lambda}}\right)^{1/2} e^{i\vec{k}_{\lambda} \cdot \vec{r}_{j}}$$
(2.2)

Υ

$$a_{n_{\lambda}+1,n_{\lambda}}^{+} = a_{n_{\lambda},n_{\lambda}+1} = (n_{\lambda} + 1)^{1/2}$$
 (2.3)

donde  $\vec{\epsilon}_{\lambda}$  es el vector de polarización y  $\vec{k}_{\lambda}$  es el vector de onda de la componente del campo de fotones con frecuencia  $\omega_{\lambda}$  y  $n_{\lambda}$  fotones en el modo.

Usando las ecuaciones 2.1 a 2.3, para calcular la sección eficaz de dispersión doble diferencial a través de teoría de perturbaciones en el más bajo orden, se llega a la expresión conocida como la *fórmula de Kramers-Heisenberg generalizada* [2.15],

$$\begin{split} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega_2} &= r_0^2 (\frac{\omega_2}{\omega_l}) \sum_{I,F} \left| \left\langle F \middle| \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \middle| I \right\rangle (\vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\epsilon}_2) \right. \\ &- \frac{1}{m} \sum_N \{ \frac{\left\langle F \middle| \vec{\epsilon}_2 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} \middle| N \right\rangle \left\langle N \middle| \vec{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} \middle| I \right\rangle}{E_N - E_I - \hbar\omega_l - i\Gamma_N} \\ &+ \frac{\left\langle F \middle| \vec{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} \middle| N \right\rangle \left\langle N \middle| \vec{\epsilon}_2 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} \middle| I \right\rangle}{E_N - E_I + \hbar\omega_2} \} \right|^2}{\kappa \delta (E_{Final} - E_I - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)} \end{split}$$

Aquí,  $|I\rangle$  es el estado inicial con energía  $E_{\rm I}$  en el sistema dispersor y  $|F\rangle$  es el estado final con energía  $E_{\rm Final}$ . La sumatoria en el segundo término del lado derecho de la ecuación 2.4 se realiza sobre todos los estados intermedios  $|N\rangle$ , con energía  $E_{\rm N}$  en el sistema de electrones.  $\Gamma_{\!\! N}$  está relacionado con el tiempo de vida medio  $\tau_{\!\! N}$  del estado intermedio  $|N\rangle$  a través de la expresión

$$\Gamma_{\rm N} = \frac{\hbar}{\tau_{\rm N}} \tag{2.5}$$

que ha sido introducida para tratar el fenómeno resonante, el cual es debido al segundo término de la ecuación 2.4.  $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$  es el radio clásico del electrón.

Como se mencionó, si  $\hbar\omega_1$  se aproxima a  $\Omega_{1s}+E_F$ , pero permanece con valor menor a  $\Omega_{1s}+E_F$ , el proceso de dispersión inelástico se vuelve resonante y domina ampliamente sobre los otros términos (no resonantes) de la ecuación 2.4. Si se desprecian los términos no resonantes en la ecuación 2.4 y se realiza la aproximación dipolar, se arriba a la siguiente expresión para la sección eficaz diferencial de dispersión inelástica resonante de rayos X [2.16]:

$$\frac{d\sigma(\omega_1,\omega_2)}{d\hbar\omega_2} = (\frac{\omega_2}{\omega_1})r_0^2 \frac{2c}{\pi}$$

$$\chi \int \frac{d^{3}q}{(2\pi)^{3}} (1 - f_{q}) \left| M_{fi} \right|^{2} \frac{\Gamma_{3p}}{\left[ \hbar \omega_{1} - \hbar \omega_{2} - (\varepsilon_{k} + \Omega_{2p}) \right]^{2} + \Gamma_{2p}^{2}}$$
 (2.6)

donde

$$M_{fi} = \frac{\langle P | \vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}_2 | S \rangle \langle q | \vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}_1 | S \rangle}{m(\hbar \omega_1 - \varepsilon_k - \Omega_{1s} + i\Gamma_{1s})}$$
(2.7)

La ecuación 2.6 puede ser reescrita en función de la energía de los fotones incidente y dispersado como [2.17,2.18],

$$\frac{d\sigma(E_0, E_S)}{dE_S} = \left(\frac{E_S}{E_0}\right) \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 c \int \frac{(1 - n_{\bar{k}}) |M_{fi}|^2 \delta(E_0 - E_S - (u_{\bar{k}} + \Omega_L)) d^3k}{8\pi^3}$$
(2.8)

con

$$M_{fi} = \frac{\left\langle P \middle| \vec{p} \cdot \vec{u}_2 \middle| S \middle\rangle \left\langle k \middle| \vec{p} \cdot \vec{u}_1 \middle| S \middle\rangle \right\rangle}{m(E_0 - u_k - \Omega_k + i\Gamma_K)}$$
(2.9)

Donde los estados IS> y IP> son las funciones de onda, de un electrón, de los electrones de las capas K y L, respectivamente.  $\Gamma_{\rm K}$  es el tiempo de vida para la capa K, el estado Ik> representa las funciones de onda de los electrones de conducción con una función de Fermi  $n_{\vec{k}}$  y los vectores  $\vec{u}$  corresponden a los estados de polarización. Por debajo del borde de absorción la ecuación 2.8 puede escribirse como,

$$\frac{d\sigma(E_0, E_S)}{dE_S} = G(E_0, E_S) \frac{E_S}{(\Omega_K - \Omega_L - E_S)^2 + \Gamma_K^2}$$
 (2.10)

donde  $G(E_0,E_S)$  es un factor de absorción que puede ser asumido como constante y evaluado en  $E_0=\Omega_L-\Omega_K+E_S$  .

La contribución que aporta la dispersión Raman de rayos X a la atenuación total sufrida por los rayos X en la materia no ha sido aun incluida en detalle en la bibliografía existente. El efecto Raman de rayos X es al menos parcialmente responsable por

diferencias entre los valores medidos de coeficientes de atenuación másicos y sus correspondientes valores teóricos cuando haces monocromáticos de rayos X interactúan con la materia bajo condiciones resonantes [2.9,2.18]. A este respecto, se tratará con mayor detalle la contribución de la dispersión Raman de rayos X a espectros de FRX en el capítulo siguiente.

En este capítulo, y a fin de lograr un mejor conocimiento del comportamiento de este proceso con la energía incidente, se mostrarán mediciones experimentales de la sección eficaz RRS para Mn, Fe y Cu usando radiación de sincrotrón monocromática.

#### II.2 - Detalle Experimental y Mediciones

Las mediciones se llevaron a cabo en la estación XRF de la línea D09B-XRF [2.19] del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) [2.20] de la ciudad de Campinas, Brasil. Este sincrotrón opera a una energía nominal de 1.37 GeV con una corriente máxima de 250 mA en modo multibunch, emitiendo fotones con una energía crítica de 2.08 KeV. La línea XRF esta equipada con un doble cristal monocromador tipo channelcut, con una resolución de energía de ≈3 eV @ 10 KeV usando un cristal de Si(111). Para las mediciones realizadas en este capítulo, el haz incidente fue colimado a través de slits ortogonales a un tamaño de 1 mm x 1 mm y monitoreado con cámaras de ionización, resultando en un flujo sobre la muestra de ≈ 10<sup>8</sup> fotones por segundo @ 10 KeV. El sistema de detección fue del tipo dispersivo en energía y se utilizó un detector de estado sólido Ultra-LEGe con una ventana de Be de 8 µm con una resolución en energía de 158 eV para la línea Mn-K<sub>α</sub>. El procesamiento de pulsos se realizó a través de un amplificador rápido de forma triangular y el espectro fue procesado y colectado con un MCA 8K. La geometría de irradiación fue la típica de 45°-45°, en el plano de las órbitas de los electrones, y las mediciones se llevaron a cabo en atmosfera de aire, como en todos los capítulos de esta tesis.

Las muestras analizadas fueron láminas, de pureza 0.9999, de:

- Mn, con un espesor de 45 micrones,
- Fe, con un espesor de 100 micrones,
- Cu, con un espesor de 7.5 micrones,

 Zn, pureza de 0,99995 (2.8 ppm de Cu y 15 ppm de Fe) y espesor de 100 micrones.

Todas las láminas, de pureza certificada, pertenecen a materiales de referencia provistos por Alfa-Aesar.

Las mediciones se llevaron a cabo en tres etapas:

- 1. Energías incidentes por debajo del umbral de absorción K. Se realizó un barrido de la energía incidente con un paso de 50 eV, comenzando en energías cercanas a 800 eV por debajo de la energía del umbral K de cada elemento. Cada espectro tuvo un tiempo de adquisición de 300 segundos.
- 2. Energías incidentes cercanas al umbral de absorción K. Se realizó un barrido de la energía incidente alrededor del umbral K, en un rango aproximado de 30 eV, con un paso de 1 eV. Cada espectro tuvo un tiempo de adquisición de 5 segundos.
- 3. Energías incidentes por encima del umbral de absorción K. Dos mediciones se llevaron a cabo, a aproximadamente 400 eV sobre la energía del umbral de absorción K. El tiempo de adquisición de cada espectro fue de 300 segundos.

El objetivo del paso 1 fue estudiar la variación de la intensidad de los espectros Raman en función de la energía incidente para valores muy por debajo de los correspondientes al umbral de absorción K. En el paso 2 el cerrado barrido en energía tuvo la finalidad de determinar con precisión la energía del umbral K de cada elemento. Este paso es importante ya que cuando la energía del fotón incidente es menor a la del umbral, el efecto Raman de rayos X ocurre; sin embargo, cuando la energía de la radiación incidente es mayor a la del borde de absorción, el efecto Raman deja de ocurrir, dando lugar al efecto fotoeléctrico y el correspondiente pico fluorescente. El paso 3 permite determinar la intensidad fluorescente de los picos  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  de cada elemento bajo análisis. Este paso es necesario a fin de comparar la intensidad del pico fluorescente con la correspondiente al pico Raman, esta comparación permitirá determinar la sección eficaz RRS a través de la relación entre el número de fotones fluorescentes y fotones Raman.

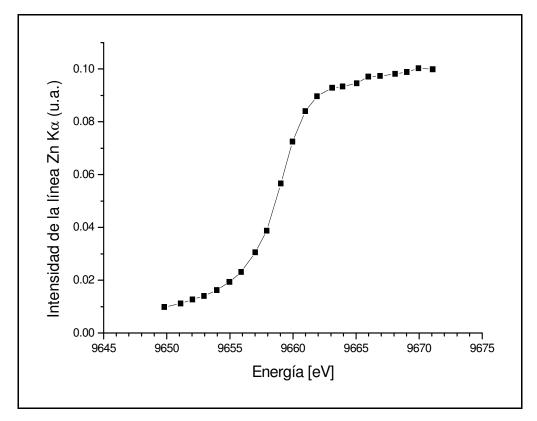
Todos los espectros fueron normalizados a la intensidad de la cámara de ionización con el objetivo de compensar cualquier posible fluctuación en el flujo del haz del sincrotrón, al igual que todas las mediciones subsiguientes de esta tesis.

Los espectros fueron analizados con programas específicos para análisis de espectros (Peakfit [2.21]) utilizando funciones no-convencionales para el ajuste de los datos experimentales, como funciones de Voight modificadas para picos Compton, funciones Gaussianas para picos fluorescentes y para picos de baja intensidad como picos escape. Los picos Raman fueron ajustados con funciones específicas descritas más abajo.

#### II.3 - Análisis de Datos

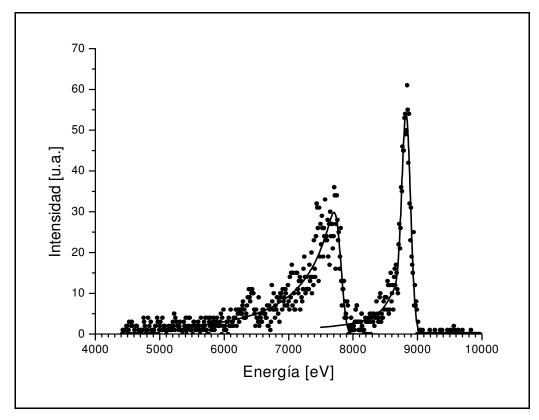
El borde de absorción K para cada muestra se obtuvo a partir de la intensidad de las líneas  $K_{\alpha}$  descrita en la etapa 2 de la sección anterior. A modo de ejemplo, la Figura 2.1 muestra las intensidades experimentales para la muestra de Zn. A fin de obtener el valor del borde de absorción, se empleó el método usual de inspeccionar el cambio en la derivada primera, dando el valor de Zn-K = (9659  $\pm$  5) eV. Este valor presenta un buen acuerdo con el valor tabulado para Zn puro de 9661 eV [2.22]. A través del método mencionado, se obtuvo el valor del umbral K para las otras muestras, siendo los mismos: Mn-K = (6536  $\pm$  5) eV, Fe-K = (7106  $\pm$  5) eV y Cu-K (8978  $\pm$  5) eV. Los valores correspondientes tabulados son 6540 eV, 7111 eV, 8979 eV, respectivamente [2.22].

Las figuras 2.2, 2.3 y 2.4 muestran los espectros obtenidos para la muestra de Zn a tres energías incidentes diferentes; el pico de más baja energía (izquierda) corresponde con el pico Raman y el de más alta energía (derecha) con el pico Compton. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales (ver más abajo).

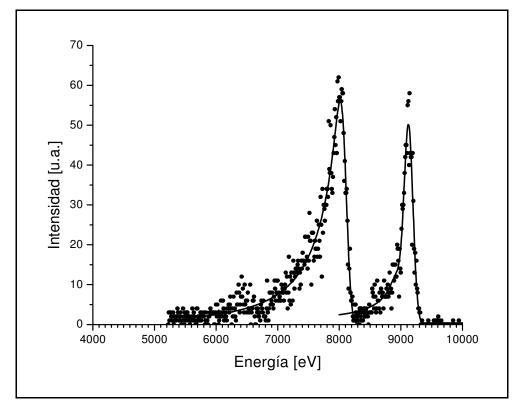


<u>Figura 2.1</u>: intensidad de la línea K<sub>®</sub> de Zn en función de la energía incidente.

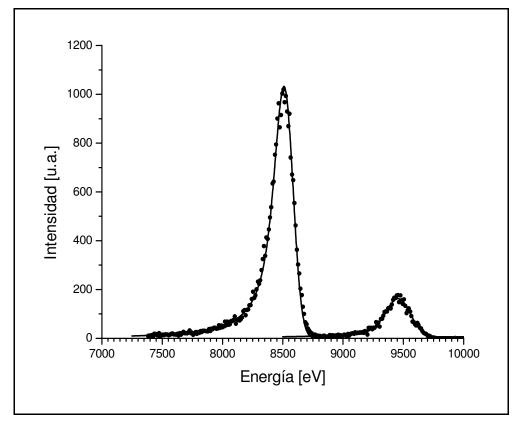
Como se puede apreciar, a medida que la energía incidente se aproxima a la energía del umbral K de Zn, la intensidad del pico Raman aumenta hasta tornarse dominante y superar la correspondiente al pico Compton. El pico coherente es casi inobservable debido a la polarización del haz de fotones incidentes. Este mismo comportamiento resonante puede observarse para las muestras de Mn, Fe y Cu.



<u>Figura 2.2</u>: espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn. Energía incidente 8844 eV.



<u>Figura 2.3</u>: espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn. Energía incidente 9144 eV.



<u>Figura 2.4</u>: espectro de dispersión Raman tipo KL para la muestra de Zn. Energía incidente 9594 eV.

#### II.4 - Determinación de la Sección Eficaz RRS

El número de fotones, producidos por la interacción de los átomos de la muestra con un haz monocromático de fotones incidentes de energía  $E_0$ , que llegan a ser detectados por el detector, puede expresarse como:

$$N(E_s) = N_0(E_0) \Delta \sigma(E_0) c \varepsilon(E_s) G$$
 (2.11)

siendo  $N_0(E_0)$  el número de fotones incidentes,  $\Delta$  el ángulo sólido subtendido por el detector,  $\sigma(E_0)$  la sección eficaz de interacción, c la concentración de elemento de interés en la muestra y G un factor de absorción que depende de los coeficientes de atenuación másicos para los fotones incidentes y dispersados,  $\mu(E_0)$  y  $\mu(E_S)$ .  $\varepsilon(E_S)$  representa la eficiencia del detector a la energía del fotón dispersado  $E_S$ . En el rango de energías utilizadas en este capítulo, la eficiencia puede considerarse constante.

Con el objetivo de determinar la sección eficaz RRS total, se utilizó la intensidad de la línea fluorescente  $K_{\alpha}$  a fin de cancelar factores experimentales. A este respecto,

la ecuación 2.11 se escribe para el pico Raman como así también para el pico fluorescente, con el objeto de calcular el cociente entre ellos. De esta manera, se obtuvo la sección eficaz RRS de la siguiente expresión,

$$\sigma(E_0) = \frac{I_0^F I_R \tau(E_0) G_F}{I_0^R I_F R G_S}$$
 (2.12)

donde  $I_0^F$  e  $I_0^R$  son las intensidades de los haces incidentes para los procesos fluorescente y Raman respectivamente;  $I_F$  e  $I_R$  son las intensidades respectivas de los picos fluorescentes y Raman y el factor R se define como,

$$R = 1 - \frac{1}{r} \tag{2.13}$$

siendo r la razón de salto.

Considerando una muestra de espesor d y densidad  $\rho$ , una energía de fotones incidentes  $E_0$  y fluorescentes  $E_F$  y considerando además ángulos incidentes y emergentes a 45°, el factor de absorción  $G_F$  puede expresarse como,

$$G_F = \frac{1 - e^{-\frac{2(\mu(E_0) + \mu(E_F))d\rho}{\sqrt{2}}}}{\mu(E_0) + \mu(E_F)}$$
(2.14)

El factor de absorción  $G_S$  depende de la energía de los fotones Raman, por lo cual se requiere de un cálculo más cuidadoso. Utilizando como base la ecuación 2.10, se considera una distribución de emisión normalizada de la forma,

$$d\Sigma(E_0, E_S) = \frac{1}{N(E_0)} \frac{E_S}{(\Omega_K - \Omega_I - E_S)^2 + \Gamma_K^2} dE_S$$
 (2.15)

donde

$$N(E_0) = \int_0^{E_0 - \Omega_L} \frac{E_S}{(\Omega_K - \Omega_L - E_S)^2 + \Gamma_K^2} dE_S$$
 (2.16)

es el factor de normalización. De esta manera, el factor de absorción  $G_S$  para una energía incidente fija en  $E_0$  es,

$$G_{S} = \int_{0}^{E_{0} - \Omega_{L}} \frac{1 - e^{\frac{-2(\mu(E_{0}) + \mu(E_{S}))d\rho}{\sqrt{2}}}}{\mu(E_{0}) + \mu(E_{S})} \frac{d\Sigma(E_{0}, E_{S})}{dE_{S}} dE_{S}$$
 (2.17)

Al producirse una vacancia en una capa atómica, como en el caso del proceso fluorescente, la misma puede ser llenada mediante una transición radiactiva o mediante una transición no radiactiva; es decir, cuando el fotón incide con una energía menor a la correspondiente al borde de absorción un electrón es arrancado, esa vacancia puede ser llenada por un electrón de una capa más externa emitiéndose un fotón o bien puede tener lugar el llamado efecto Raman-Auger [2.23]. Las secciones eficaces obtenidas a partir de la ecuación 2.12 son las totales, debiéndose multiplicar las mismas por la producción de fluorescencia a fin de obtener las secciones eficaces radiactivas.

Como puede apreciarse en las figuras anteriores, el pico Raman posee una forma asimétrica, presentando un decaimiento suave hacia la zona de bajas energías. Esto se debe al continuo de estados que se encuentran disponibles por encima del nivel de Fermi para los fotoelectrones excitados; la probabilidad de transición decrece exponencialmente a medida que la energía del estado final sobre el mínimo de la banda de conducción aumenta [2.13].

A fin de obtener una función de ajuste aceptable, se convolucionó el modelo teórico para la sección eficaz diferencial con la resolución del detector, la cual se representó por una función Gaussiana. De esta manera, se ajustó el pico RRS con la función:

$$Y = \Phi \int_{0}^{E_0 - \Omega_L} \frac{E}{(\Omega_K - \Omega_L - E)^2} e^{-\frac{(E_S - E)^2}{2\delta^2}} dE$$
 (2.18)

donde  $E_0$  es la energía de los fotones incidentes,  $E_S$  la energía de los fotones dispersados,  $\Omega_K$  y  $\Omega_L$  las energías de los bordes de absorción K y L, respectivamente. El término Gaussiano responde a la función instrumental, representando  $\delta$  la resolución del detector.  $\Phi$  es una constante que representa parámetros experimentales como la intensidad del haz incidente, ángulos sólidos, eficiencia del detector, etc.

Las variables de ajuste a considerar en la ecuación anterior son el limite superior de la integral ( $E_0$  -  $\Omega_{\rm L}$ ) y el factor  $\Phi$ . La intensidad neta del pico Raman es calculada por integración numérica.

Utilizando la ecuación 2.12 conjuntamente con las intensidades calculadas a partir de la ecuación 2.18, se calculó la sección eficaz KL-RRS para las cuatro muestras estudiadas. Las curvas así resultantes se ajustaron con una función de la forma:

$$y = \frac{A}{(B-x)} \tag{2.19}$$

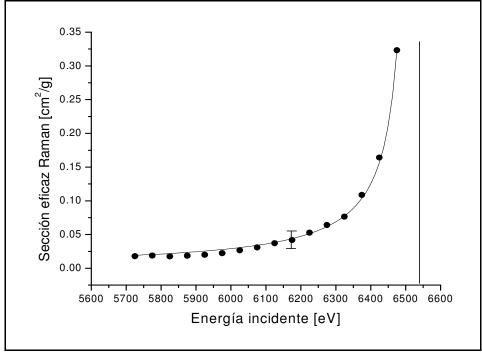
siendo A y B parámetros de ajuste. A es el factor de normalización y B representa el valor  $\Omega_K$ . Los valores de estos parámetros se muestran en la tabla 2.1; se comparan los valores obtenidos de las energías con valores tabulados [2.22].

<u>Tabla 2.1</u>. Parámetros de ajuste obtenidos para las cuatro muestras analizadas y comparación con valores tabulados.

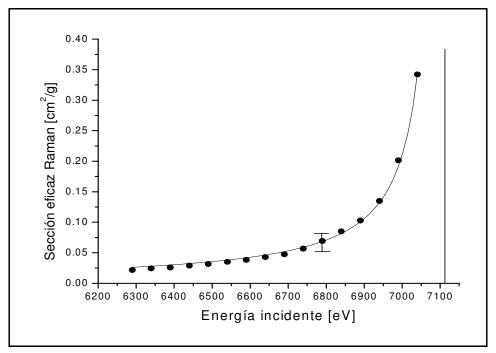
Elemento	A (cm <sup>2</sup> eV/g)	B [eV]	Valores tabulados [eV] ([2.22])
Mn	$56 \pm 2$	$6534 \pm 4$	6540
Fe	64 ±1	$7107 \pm 3$	7111
Cu	$59.1 \pm 0.9$	$8980 \pm 2$	8979
Zn	$56 \pm 2$	$9665 \pm 6$	9661

Las incertezas correspondientes se determinaron mediante propagación de errores en la ecuación 2.12, siendo en todos los casos menores al 15%; se consideraron incertezas correspondientes a las magnitudes de intensidades, energías del borde de absorción y energías de los fotones dispersados.

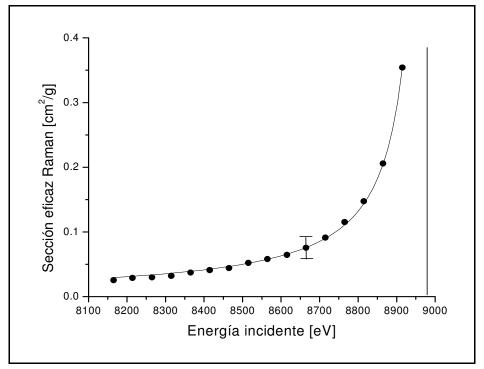
Las figuras 2.5 a 2.8 muestran las secciones eficaces medidas en función de la energía incidente y la función de ajuste dada por la ecuación 2.19. Las rectas verticales indican la energía del borde de absorción K para cada elemento.



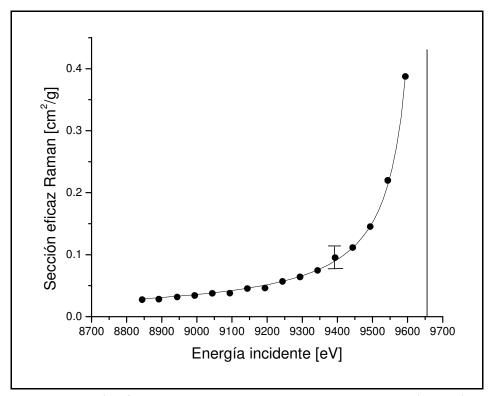
<u>Figura 2.5</u>: sección eficaz RRS tipo KL obtenida para la muestra de Mn (puntos) y el correspondiente ajuste (línea continua).



<u>Figura 2.6</u>: sección eficaz RRS tipo KL obtenida para la muestra de Fe (puntos) y el correspondiente ajuste (línea continua).



<u>Figura 2.7</u>: sección eficaz RRS tipo KL obtenida para la muestra de Cu (puntos) y el correspondiente ajuste (línea continua).



<u>Figura 2.8</u>: sección eficaz RRS tipo KL obtenida para la muestra de Zn (puntos) y el correspondiente ajuste (línea continua).

Se realizó una comparación entre los valores de secciones eficaces obtenidas en este capítulo con valores informados por otros autores. Cabe destacar que no se encontró información sobre secciones eficaces RRS para elementos como Mn y Fe previamente. Secciones eficaces radiactivas diferenciales para Cu y Zn a energías incidentes específicas han sido publicadas por Sparks [2.1], Bannet y otros [2.6] y Hämäläinen y otros [2.3]. Con el objeto de realizar una comparación directa, las secciones eficaces diferenciales (originalmente en unidades de  $r_0^2$ ) fueron transformados a cm $^2$ /g y multiplicados por  $4\pi$  a fin de obtener las secciones eficaces radiactivas. En el caso del trabajo de Hämäläinen y otros [2.3] los valores fueron extraídos de una figura, debido a que ningún dato numérico era aportado, por lo que los errores asociados con estos valores son meras estimaciones. La sección eficaz total calculada con la ecuación 2.19 fue multiplicada por la producción de fluorescencia de Cu y Zn a fin de obtener las secciones eficaces RRS radiactivas correspondientes (0.439 y 0.473 respectivamente [2.24]). Aun cuando las incertezas obtenidas por propagación de la ecuación 2.19 son del orden del 2%, las incertezas de las secciones eficaces calculadas están dominadas por la incerteza en las mediciones (~ 15%). La comparación se presenta en la tabla 2.2. Como puede apreciarse, existe un buen acuerdo entre los resultados obtenidos en este capítulo y los valores reportados previamente.

<u>Tabla 2.2</u>. Comparación de las secciones eficaces radiactivas Raman obtenidas en este capítulo con valores informados por distintos autores. Secciones eficaces en  $[cm^2/g]$  y energías en [eV].  $^a$  de [2.1],  $^b$  de [2.6] y  $^c$  de [2.3].

Elemento	Energía	Este capítulo	Sparks <sup>a</sup>	Bannett et al.b	Hämäläinen <i>et al.</i> °
Cu	8041	0.027±0.004	0.024±0.004	0.022±0.002	
Cu	8730	0.10±0.02			$0.09 \pm 0.02$
Cu	8830	0.17±0.02			0.19±0.02
Zn	8041	0.016±0.002	0.012±0.004	0.012±0.001	
Zn	9410	0.11±0.02			0.11±0.02
Zn	9510	0.18±0.03			0.22±0.04

# II.5 - <u>Comparación entre las Secciones Eficaces RRS de Elementos Puros y</u> Compuestos

En la ecuación 1.2 del capítulo anterior, correspondiente a la conservación de energía de las magnitudes involucradas en el proceso de dispersión, se mencionó la energía de Fermi, la cual si bien puede ser despreciada cuando se refiere a elementos puros, debe ser considerada a la hora de determinar secciones eficaces de compuestos.

Como se mencionó anteriormente, el pico Raman de rayos X presenta una forma altamente asimétrica, siendo la energía máxima de los fotones dispersados igual a  $E_0$  -  $\Omega_L$  -  $E_F$ . Debido a este hecho, el pico Raman se corre algunos eV dependiendo de su estado de oxidación. En cuanto a la estructura del espectro Raman de los compuestos, es de esperarse que se influya también en la forma de la cola Raman, ya que la misma da cuenta de la probabilidad que tienen los fotoelectrones de ser excitados a estados por encima del nivel de Fermi [2.18], probabilidad que es claramente afectada por la existencia de enlaces moleculares y las condiciones de vecindad del átomo bajo estudio.

A este respecto, se estudiaron las emisiones Raman de compuestos a fin de analizar si el estado de oxidación de un elemento influye de manera significativa en su sección eficaz, es decir, si el estado de oxidación de la muestra puede influir en la probabilidad de ocurrencia del proceso de dispersión Raman.

La metodología de trabajo fue la misma a la utilizada en el caso de elementos puros, detallada anteriormente. Se calculó entonces las secciones eficaces para distintas energías incidentes y se estableció una dependencia con la energía para cada compuesto. Posteriormente, se compararon las secciones eficaces de los compuestos respecto a la sección eficaz de los elementos puros correspondientes.

Las muestras analizadas consistieron en láminas de compuestos de alta pureza (>0.99) de  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CuO y  $Cu_2O$ , con espesores de 2.2 mm, 1.3 mm, 1.25 mm, y 1.3 mm, respectivamente.

Todas las muestras fueron irradiadas con haces monocromáticos realizando un barrido de la energía incidente por debajo del umbral de absorción de cada elemento.

El barrido se realizó en pasos de 50 eV comenzando aproximadamente a una energía de 1000 eV por debajo de cada borde de absorción K. El tiempo de medición varió de 300 a 600 segundos por punto, dependiendo de la muestra.

Se realizó también un barrido de la energía incidente en pasos de 1 eV alrededor del borde de absorción de cada elemento en un rango aproximado de 40 eV, a fin de determinar el valor del umbral en cada compuesto. También se obtuvieron picos fluorescentes, esto es, energías de excitación por encima del borde de absorción K, a fin de normalizar los picos Raman. El tiempo de adquisición fue de 300 segundos para cada pico fluorescente.

El montaje experimental es el mismo que el descrito anteriormente para las mediciones en elementos puros, al igual que el tratamiento de datos.

La tabla 2.3 muestra las energías correspondientes al borde de absorción de cada compuesto obtenidas a partir de la curva de intensidad versus energía, inspeccionando el cambio de signo en la derivada.

Tabla 2.3. Energías obtenidas para los bordes de absorción K de compuestos.

muestra	Energía del borde de absorción K(eV)
$Mn_2O_3$	$6542 \pm 5$
$Fe_2O_3$	$7110 \pm 5$
CuO	$8982 \pm 5$
Cu <sub>2</sub> O	8979 ± 5

Una vez determinadas las energías de los bordes de absorción K, se estudiaron los espectros Raman en la condición de resonancia. En el caso de óxidos, la máxima energía de los picos Raman varía según la relación  $E_0$  -  $\Omega_L$  -  $E_F$ ; cada pico se desplaza unos pocos eV hacia la zona de bajas energías debido al cambio en la energía del umbral de absorción. Sin embargo, las áreas de los picos Raman son sumamente similares a aquellas de los elementos puros, no observándose cambios significativos en los mismos.

Siguiendo el tratamiento de datos detallado anteriormente para elementos puros, se calcularon las secciones eficaces radiactivas para los compuestos propuestos. Se graficaron los valores de secciones eficaces obtenidos en función de la energía

incidente respecto al umbral de absorción K para cada compuesto; luego se compararon los valores obtenidos con aquellos correspondientes a las muestras puras. Ajustando nuevamente los valores con una función de la forma

$$Y = \frac{A}{B - x} \tag{2.20}$$

donde A es una constante y *B* debe ahora tomar valores cercanos a cero, debido a que la variable independiente es la energía incidente respecto a la energía del borde de absorción K.

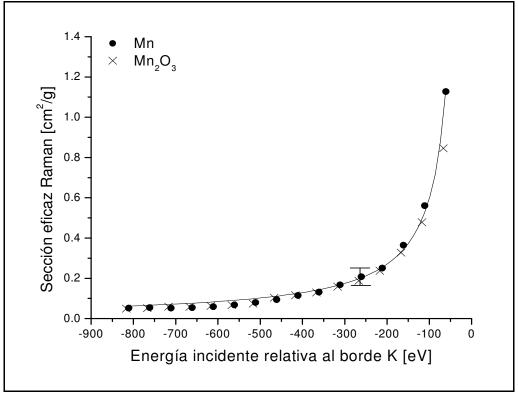
La tabla 2.4 muestra los valores de los parámetros A y B resultantes de los ajustes.

<u>Tabla 2.4</u>. Parámetros de ajuste obtenidos para los compuestos estudiados.

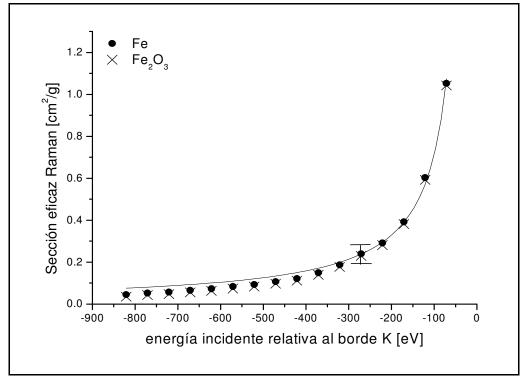
muestra	$A (cm^2 eV/g)$	B (eV)
$Mn_2O_3$	$49 \pm 2$	$10 \pm 2$
$Fe_2O_3$	$61 \pm 2$	$10 \pm 2$
CuO	45 ± 1	11 ± 1
Cu <sub>2</sub> O	45 ± 1	12 ± 1

Las figuras 2.9, 2.10 y 2.11 muestran los valores de las secciones eficaces en función de la energía incidente relativa al borde, tanto para compuestos como muestras puras, como así también los ajustes no lineales correspondientes, utilizando la expresión de la sección eficaz teórica provista por la ecuación 2.20.

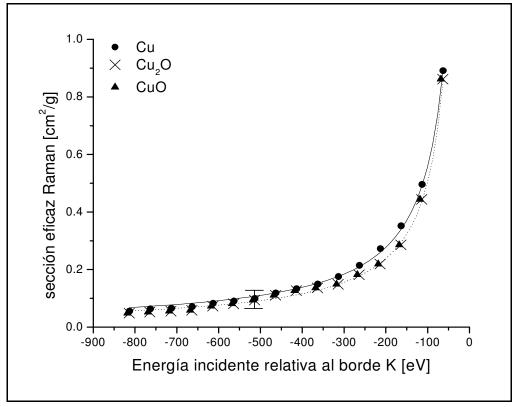
De las figuras 2.9 a 2.11 puede apreciarse que las curvas correspondientes a muestras puras presentan un comportamiento similar a aquellas correspondientes a compuestos; es decir, el parámetro *A* perteneciente a un elemento puro es comparable con el perteneciente al compuesto, como puede apreciarse en las tablas 2.1 y 2.4. Incluso la pequeña diferencia observada en la figura 2.11 entre el cobre en su estado puro y sus óxidos esta dentro de la incerteza calculada.



<u>Figura 2.9</u>: secciones eficaces Raman tipo KL-RRS para Mn (puntos) y Mn₂O₃ (cruces). Ajuste no lineal para Mn en línea continua.



<u>Figura 2.10</u>: Secciones eficaces Raman tipo KL-RRS para Fe (puntos) y  $Fe_2O_3$  (cruces). Ajuste no lineal para Fe en línea continua.



<u>Figura 2.11</u>: Secciones eficaces Raman tipo KL-RRS para Cu (puntos), CuO (triángulos) y  $Cu_2O$  (cruces). Ajuste no lineal con línea continua para Cu y línea punteada para CuO y  $Cu_2O$ .

# II.6 - Conclusiones

En este capítulo se determinaron las secciones eficaces KL-RRS para muestras de Mn, Fe, Cu, Zn y compuestos utilizando radiación monocromática de sincrotrón. En todas las muestras, las secciones eficaces KL-RRS obtenidas aumentan a medida que la energía incidente se aproxima a la del borde de absorción K, consistentemente con las predicciones teóricas.

La comparación de los valores obtenidos con valores previos reportados por otros autores, en los casos donde es posible, muestran un muy buen acuerdo.

Se calcularon las secciones eficaces RRS de distintos elementos y compuestos para diversas energías incidentes y se propuso una dependencia para con esta. Esta metodología permite determinar las secciones eficaces Raman en un amplio rango de energías incidentes. Por otro lado, mediante el método empleado en este capítulo, pueden calcularse las secciones eficaces para otros elementos de interés. Esta contribución no es menor, ya que hasta el momento no se cuenta con una base de

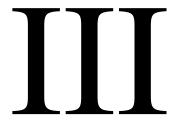
datos completa que permita cuantificar la probabilidad de ocurrencia de este proceso, el cual, como se verá en el próximo capítulo, puede afectar notoriamente la Espectroscopía por fluorescencia de rayos X bajo determinadas condiciones experimentales.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el estado de oxidación de un elemento no influye en la probabilidad de ocurrencia del efecto Raman de rayos X, ya que las secciones eficaces RRS pertenecientes a elementos puros y aquellas pertenecientes a compuestos no presentan diferencias apreciables.

## II.7 - Referencias

- 2.1. C. J. Sparks, Phys Rev Lett 33, 262 (1974).
- **2.2.** P. Suortti, *Phys Stat Sol* **B 91,** 657 (1979).
- **2.3**. K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Suorti, S.P. Collins, M.J. Cooper y D. Laundy, *J. Phys.:Condens. Matter* **1**, 5955 (1989).
- **2.4**. J. Tulki y T. Aberg, J Phys B **15**, 435 (1982).
- **2.5**. J.P. Briand, D. Girard, V.O. Kostroun, P. Chevalier, K. Wohrer y J.P. Moss, *Phys Rev Lett* **46**, 1625 (1981).
- **2.6**. Y. B. Bannett, D. C. Rapaport y I. Freund, *Phys Rev A* **16**, 2011 (1977).
- **2.7**. S. Manninen, P. Suortti, M. J. Cooper, J. Chomilier y G. Loupias, *Phys Rev B* **34**, 8351 (1986).
- 2.8. A. G. Karydas y T. Paradellis, J Phys B At Mol Opt Phys 30, 1893 (1997).
- **2.9**. A. G. Karydas, M. Budnar, Z. Smit, Ch. Zarkadas y T. Paradellis, *Nucl Instrum and Methods* **B 189**, 43 (2002).
- **2.10**. G. B. Armen, J. C. Levin y I. A. Sellin, *Phys Rev A* **53**, 772 (1996).
- **2.11**. T. LeBrun, S. H. Southworth, G. B. Armen, M. A. MacDonald y Y. Azuma, *Phys Rev* A **60**, 4667 (1999).

- **2.12**. M.A. MacDonald, S.H. Southworth, J.C. Levin, A. Henins, R.D. Deslattes, T. LeBrun, Y. Azuma, P.L. Cowan y B.A. Karlin, *Phys Rev A* **51**, 3598 (1995).
- **2.13**. K. Baur, J. Kerner, S. Brennan, A. Singh y P. Pianetta, J Appl Phys 88, 4642 (2000).
- **2.14**. P. Singh, D. Mehta, N. Singh, S. Puri y J. S. Shahi, *Nucl Instrum and Methods* **B 225**, 198 (2004).
- **2.15**. W. Schülke, Inelastic scattering by electron excitations, *Handbook on Synchrotron Radiation*, cap. 15, ed. por G. Brown y D.E. Moncton, North Holland, Amsterdam, (1991).
- **2.16**. P. Eisenberger, P. M. Platzman y H. Winick, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 623 (1976).
- **2.17**. H. Angren y F. Gel'mukhanov, J Electr Spectros Relat Phenom **110-111**, 153 (2000).
- **2.18**. J. E. Rubenson, J Electr Spectros Relat Phenom **110-111**, 135 (2000).
- **2.19**. C. A. Pérez, M. Radke, H. J. Sánchez, H. Tolentino, R. T. Neuenshwander, W. Barg, M. Rubio, M. I. Silveira Bueno, I. M. Raimundo y J. R Rohwedder, *X Ray Spectrom.* **28**, 320 (1999).
- **2.20.** A. R. D. Rodrigues, R. H. A Farias, M. J. Ferreira, G. S. Franco, L. C. Janhnel, L. Lin, A. C. Lira, R. T. Neuneschwander, C. Pardine, F. Rafael, A. Rosa, C. Scorzato, , C. E. T. Goncalves da Silva, A. Romeu da Silva, P. F. Tavares, D. Wisnivesky y A. Craievich. *Proceedings of the Particle Accelarator Conference* PAC97, Vancouver (1997).
- **2.21**. PeakFit v4.12 for Windows, Copyright 2003, SeaSolve Software Inc., Portions Copyright 2000-2003 SYSTAT Software Inc.
- **2.22.** W. H. McMáster, N. Kerr del Grande, J. H. Mallet y J. Hubbell, *Compilation of X Ray Cross Sections*, Report UCRL 50174, Sect. 2 Rev. 1 Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, CA (1969).
- **2.23**. A. Karydas G. Brown, M. Chen, B. Crasemann y G. Ice, *Phys Rev Lett* **45** 1937 (1980).
- **2.24**. M.O. Krause, J Phys Chem Data **8**, 307 (1979).



Cálculos Teóricos sobre la Influencia de la Dispersión Raman de Rayos X en el Análisis y Cuantificación de Espectros de FRX

A fin de continuar comprendiendo la influencia de la dispersión Raman resonante de Rayos X, en este capítulo se realiza un estudio teórico de la contribución de este efecto al fondo, o background, de diversos espectros de fluorescencia de rayos X (FRX).

Además de lograr un mejor entendimiento de la importancia de este efecto, el objetivo final de este capítulo es obtener un procedimiento simple y confiable para calcular la influencia del efecto Raman en el análisis espectroquímico de diversas muestras, incluyendo procesos de segundo orden. Para la realización de los cálculos, se utiliza el modelo de Shiraiwa y Fujino, considerando correcciones posteriores, a fin de calcular las intensidades características de los diferentes procesos atómicos involucrados. Se consideran además diferentes muestras y formas de irradiación, como excitación policromática, el caso de un típico tubo de rayos X, y excitación con radiación monocromática, como es el caso de radiación de sincrotrón.

Los resultados muestran que la contribución de la dispersión Raman de rayos X al fondo de los espectros de FRX puede ser mayor a la contribución debida a la dispersión Compton y muy superior al reforzamiento secundario. El fenómeno Raman puede ser de una importancia capital cuando se utiliza radiación monocromática para excitar muestras de número atómico próximo.

El modelo propuesto aquí permite el análisis de las distintas fuentes de background, lo cual contribuye a un mejor entendimiento de los procesos físicos involucrados en las diferentes técnicas de análisis en FRX. En adición, los cálculos presentados aquí pueden contribuir significativamente a una cuantificación más precisa de elementos minoritarios y trazas.

## III.1 - Metodología de Cálculo Teórico para la Dispersión Raman de Rayos X

El procedimiento básico para calcular intensidades fluorescentes fue presentado por Sherman en 1955 [3.1] y Shiraiwa y Fujino en 1966 [3.2]. Posteriormente, correcciones a estas ecuaciones fueron propuestas por Li-Xing en 1984 [3.3] y Fernández y Rubio en 1989 [3.4]. En estos trabajos, se realizan varias asumciones, aproximaciones y consideraciones acerca de la geometría de irradiación, de constantes físicas y de parámetros varios, etc. Por transición, las mismas consideraciones de estos trabajos se aplican a los cálculos presentados en este capítulo.

A diferencia del proceso fluorescente y de dispersión Compton o coherente, el proceso Raman de rayos X presenta una distribución de energía dispersada para una dada energía incidente. De esta manera, puede derivarse un factor de emisión para interacciones Raman a partir de la ecuación 2.10 del capítulo anterior; la misma puede expresarse como:

$$Q_{i}^{r}(E,E') = \int_{0}^{E-\Omega_{Li}+e_{f}} \frac{H^{R}(E) C_{i}E'}{(\Omega_{Ki}-E)[(\Omega_{Ki}-\Omega_{Li}-E')^{2}-e_{f}^{2}]} dE'$$
(3.1)

donde el factor  $H^R(E)$  es el factor de normalización para la dispersión Raman [3.5] y cuyo objetivo es tomar en cuenta la eficiencia de absorción y de emisión de los fotones dispersados. Este factor depende del elemento estudiado y de la energía de los fotones incidentes.

Los factores de emisión para fluorescencia, dispersión coherente y dispersión Compton estas dados, respectivamente, por

$$Q_{ip}^{f}(E) = C_{i}\omega_{ip}J_{ip}f_{ip}\tau_{i}(E),$$

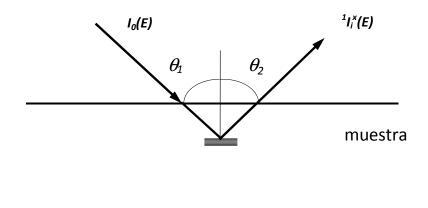
$$Q^{c}(E) = \sum_{i} C_{i} \sigma_{i}^{c}(E)$$

$$Q^{i}(E) = \sum_{j} C_{j} \sigma_{j}^{i}(E)$$

La notación utilizada en los factores de emisión, ecuaciones en general y Figuras 3.1 y 3.2, se muestran en la Tabla 3.1.

Se consideraron en los cálculos líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , se calcularon también efectos de reforzamiento (interacciones de segundo orden), tomando en cuenta además la resolución intrínseca del sistema de detección. A este respecto, los resultados obtenidos reflejan las principales características de un espectro de FRX típico. Por otro lado, la divergencia infrarroja de dispersión Compton [3.6] y procesos de *Bremsstrahlung* se consideran despreciables, ya que los mismos contribuyen a los rangos de energía más bajos del espectro, el cual esta generalmente fuera de la región de los elementos de interés estudiados.

Se tomaron en consideración procesos de atenuación e interacción de los fotones dentro de la muestra, tanto para haces incidentes como emergentes (Figura 3.1).

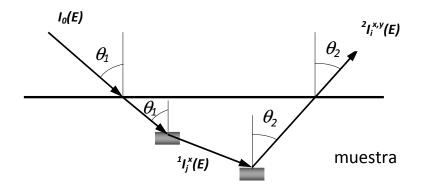


<u>Figura 3.1</u>: esquema de haces incidente y emergente para interacciones de primer orden. Las magnitudes involucradas se describen en la tabla 3.1.

Las intensidades primarias para el elemento *i* fueron obtenidas a través de la siguiente ecuación,

$${}^{1}I_{i}^{x}(E) = \int_{0}^{E_{max}} \frac{\Delta}{4\pi} \frac{I_{0}(\tilde{E})Q_{i}^{x}(\tilde{E},E)}{\mu_{s}(\tilde{E}) - \mu_{s}(E)G} d\tilde{E}$$
(3.2)

donde x denota interacción del tipo: fluorescente (f), coherente (c), incoherente (i) o Raman (r); en el caso de interacciones fluorescentes, como se mencionó anteriormente, se consideran líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  separadamente.



<u>Figura 3.2</u>: esquema de haces incidente, emergente e internos a la muestra para interacciones de segundo orden. Las magnitudes involucradas se describen en la tabla 3.1.

Con el objetivo de obtener una expresión que reprodujera un espectro lo más similar posible a aquel obtenido con un espectrómetro de un sistema real de detección, la ecuación 2.7 capítulo anterior fue convolucionada con la función,

$$\Gamma(E, E') = \frac{e^{-\frac{(E-E')^2}{2\delta^2}}}{\sqrt{2\pi}\delta}$$
 (3.3)

siendo E' la energía de los fotones emitidos por el elemento i como resultado de un proceso x (esto es, fluorescente, Compton, coherente o Raman).

Consecuentemente, la intensidad primaria para el elemento *i* queda expresada como,

$${}^{1}I_{i}^{x}(E) = \int_{0}^{E_{max}} \int_{0}^{E_{max}} \frac{\Delta}{4\pi} \frac{I_{0}(\tilde{E})Q_{i}^{x}(\tilde{E},E')}{\mu_{s}(\tilde{E}) - \mu_{s}(E')G} d\tilde{E} \frac{e^{-\frac{(E-E')^{2}}{2\delta^{2}}}}{\sqrt{2\pi}\delta} dE'$$
(3.4)

Efectos de segundo orden son estudiados considerando el arreglo geométrico mostrado en la Figura 3.2. A partir del análisis de la trayectoria del haz, sus interacciones y atenuaciones, y luego de integraciones volumétricas parciales, se obtiene una expresión general para la intensidad del reforzamiento de cada interacción;

$${}^{2}I_{i}^{x,y}(E) = \sum_{k=1}^{N} \int_{0}^{E_{max}} \frac{\Delta}{8\pi} \frac{I_{0}(\tilde{E})Q_{k}^{x}(\tilde{E},E'')Q_{i}^{y}(E'',E')}{\mu_{s}(\tilde{E}) - \mu_{s}(E')G} \left\{ \frac{\cos\theta_{1}}{\mu_{s}(\tilde{E})} \ln\left[1 + \frac{\mu_{s}(E')}{\mu_{s}(E'')\cos\theta_{1}}\right] + \frac{\cos\theta_{2}}{\mu_{s}(E')} \ln\left[1 + \frac{\mu_{s}(E')}{\mu_{s}(E'')\cos\theta_{2}}\right] \right\} d\tilde{E}$$
(3.5)

donde x,y denotan procesos fluorescentes, de dispersión Compton, de dispersión coherente y Raman a primer y segundo orden, respectivamente. Esta expresión representa la intensidad de fotones emitidos por un proceso y excitado por los fotones emitidos luego de un proceso x dentro de la muestra. E' es la energía de los fotones emitidos por el elemento i como resultado de un proceso x, mientras que E'' es la energía de los fotones emitidos por el proceso y.

Finalmente, luego de la convolución con la función resolución, se obtiene la siguiente expresión:

$${}^2I_i^{x,y}(E) = \int_0^{E_{max}} \sum_{k=1}^N \int_0^{E_{max}} \frac{\Delta}{8\pi} \frac{I_0(\tilde{E})Q_k^x(\tilde{E},E^{''})Q_i^y(E^{''},E^{'})}{\mu_{\mathcal{S}}(\tilde{E}) - \mu_{\mathcal{S}}(E^{'})G} \left\{ \frac{\cos\theta_1}{\mu_{\mathcal{S}}(\tilde{E})} \ln\left[1 + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{\cos\theta_1}{\theta_1} \ln\left[1 + \frac{\cos\theta_1}$$

$$\frac{\mu_{S}(\tilde{E})}{\mu_{S}(E'')\cos\theta_{1}} + \frac{\cos\theta_{2}}{\mu_{S}(E')} \ln\left[1 + \frac{\mu_{S}(E')}{\mu_{S}(E'')\cos\theta_{2}}\right] d\tilde{E} \frac{e^{-\frac{(E-E')^{2}}{2\delta^{2}}}}{\sqrt{2\pi}\delta} d\hat{E}$$
(3.6)

Se hace notar que debido a todas las interacciones posibles, existen dieciséis procesos a segundo orden, de acuerdo con todas las combinaciones entre las interacciones fluorescentes, coherentes, incoherentes y Raman.

Los cálculos se realizaron utilizando el software MathCAD 13 [3.7]. Las integraciones se realizaron vía procedimiento de Newton por integración numérica y no utilizando la rutina interna del MathCAD con el objetivo de evitar divergencias durante los cálculos. Los coeficientes de atenuación másicos se tomaron de Hubbell y Seltzer [3.8], probabilidades de emisión se obtuvieron de Scofield [3.9,3.10] y Khan y Karimi [3.11], producción de fluorescencia se tomaron de la compilación de Hubbell y col. [3.12] y las energías de emisión y absorción de las compiladas por Bearden [3.13], Birks [3.14] y Bearden y Burr [3.15]. Para las convoluciones con la función del detector, se consideró un detector de estado sólido de Si(Li) típico, con una resolución de 145 eV para la línea  $K_{\alpha}$  del Mn.

Como primer paso, se consideró una muestra irradiada por un espectro continuo emitido por un tubo de rayos X con ánodo de Mo a 45 KV. El mismo se representó matemáticamente de acuerdo con el procedimiento descrito en la referencia [3.16] usando los parámetros típicos de tubos de rayos X utilizados en Espectroscopía. La muestra analizada consiste de un blanco multielemental con 15% de Mn, 1% de Fe, 6% de Ni, 53% de Cu y 25% de Zn. Esta muestra representa la composición química de un bronce estándar.

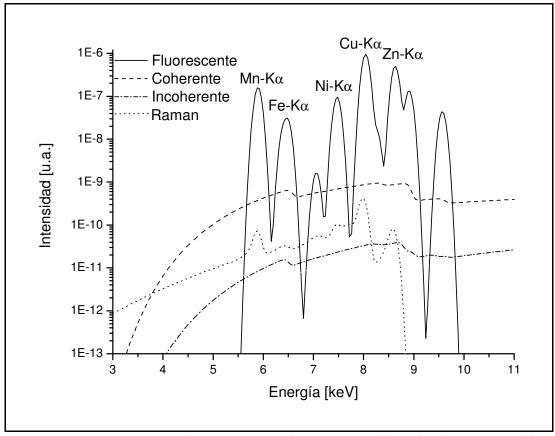
El siguiente paso consistió en realizar los cálculos considerando esta vez radiación incidente monocromática. La muestra bajo estudio consistió de impurezas de Al sobre un sustrato de Si, debido principalmente al importante rol de este material en aplicaciones tecnológicas y como sustrato reflector [3.17,3.18]. La muestra consistió de 99,95% Si con una contaminación de Al del 0,05%. La energía de excitación utilizada para esta muestra fue de 1739 eV, la cual esta por encima del umbral de absorción K del Al pero debajo del borde de absorción K del Si.

Finalmente, se llevaron a cabo cálculos para dos muestras binarias adicionales. Se estudiaron estas muestras debido a la relevancia de sus aplicaciones y la importancia en sus efectos de reforzamiento. Por una parte se estudió una aleación binaria de Fe con trazas de Mn, clásica en la industria del acero. Por otro lado, se analizó una muestra de Ti con trazas de V debido a su relevante aplicación en prótesis en ciencia médica. La concentración de elementos considerada fue 0,01% de Mn con 99,99% de Fe en el caso de la primer muestra y 99% Ti con 1% V para el segundo espécimen. Se consideró el espectro incidente de un tubo de rayos X con ánodo de Mo a 45 KV debido a que esta fuente de fotones es el dispositivo más comúnmente usado para el análisis de esta clase de aleaciones.

# **III.2** - Resultados Y Discusiones

La Figura 3.3 muestra los resultados de los cálculos teóricos, Ec. 3.6, para la muestra de bronce irradiada por medio de un tubo de rayos X de Mo. Las intensidades de las líneas fluorescentes y las contribuciones totales (a primer y segundo orden) de la dispersión incoherente, coherente y Raman son también mostradas. De acuerdo con

estos resultados, la dispersión coherente prevalece sobre los otros tipos de dispersión. La dispersión Raman presenta una contribución más importante que la debida a la dispersión Compton en la mayor parte del espectro (excepto en la región de más alta energía), especialmente debajo del área de los picos de interés.

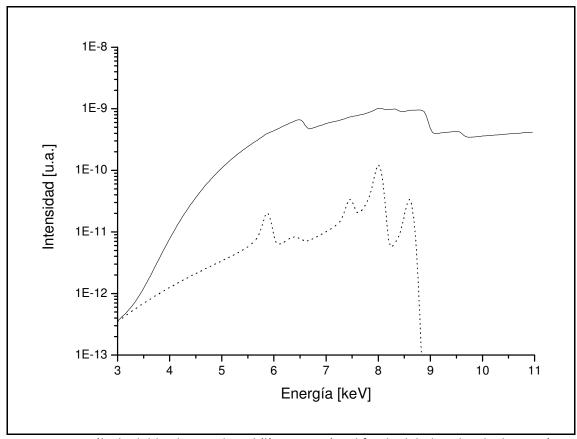


<u>Figura 3.3</u>: resultados de los cálculos para picos fluorescentes (línea sólida), coherente (línea de rayas), incoherente (línea de punto y rayas) y de dispersión Raman (línea de puntos). Se consideró una muestra multielemental irradiada con el espectro continuo emitido por un tubo de rayos X de Mo a 45 KV.

La Figura 3.4 expone el *background* calculado debido a todas las interacciones de dispersión y la debida sólo a la dispersión Raman. Esta figura indica que la dispersión Raman contribuye al fondo en la zona de energía baja y media de manera leve, siendo su mayor contribución en la zona de muy baja energía, lejos de la región de interés; de todos modos a energías más bajas, otras contribuciones como la

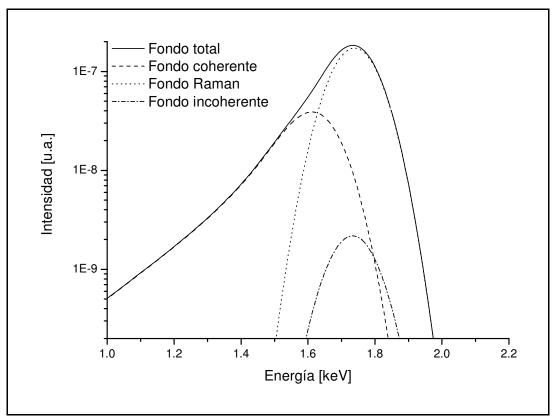
divergencia infrarroja de la dispersión Compton o procesos de *bremsstrahlung* pueden competir con estas fuentes típicas de *background*.

La Figura 3.5 muestra el resultado de los cálculos teóricos para el fondo en la muestra de Si contaminada con Al irradiada con fotones monocromáticos. Como puede observarse, la contribución más importante al mismo es la debida a procesos de dispersión coherente; sin embargo, la contribución Raman es de consideración, ya que la misma esta localizada a la izquierda (correspondiente a energías más bajas) del pico de dispersión coherente, resultando en una contribución final de forma asimétrica. De esta manera, la medición del pico fluorescente de Al es afectado como se muestra en la figura 3.6.



<u>Figura 3.4</u>: cálculo del *background* total (línea negra) y el fondo debido solo a la dispersión Raman (línea de puntos). Se consideró una muestra multielemental irradiada con el espectro continuo emitido por un tubo de rayos X de Mo a 45 KV.

La cola que se extiende hacia bajas energías del pico Raman perturba la región del pico fluorescente de Al y su contribución debe ser considerada a la hora de realizar procesos de cuantificación. De esta manera, y con el objetivo de evaluar la influencia de la contribución Raman, se realizó un procedimiento de cálculo cuantitativo, usando un software (AXIL [3.19]) basado en el método de parámetros fundamentales [3.20]. Con la muestra de Si-Al especificada más arriba, se procedió a utilizar las intensidades calculadas para el proceso de cuantificación. Como se usaron cálculos teóricos para las intensidades, las constantes experimentales no están presentes y no se requiere del uso de estándares para la cuantificación.

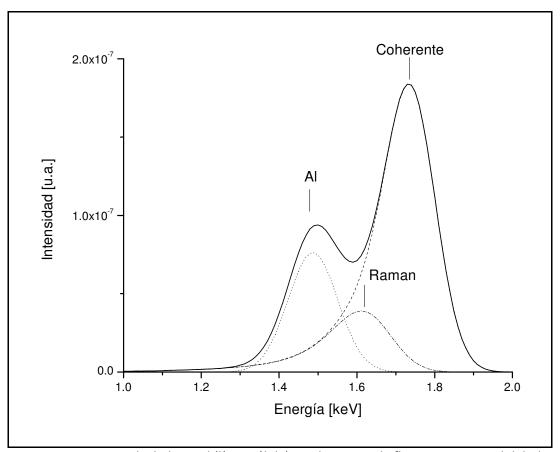


<u>Figura 3.5</u>: background total (línea sólida) calculado considerando contribuciones de dispersión Raman (línea de puntos), dispersión coherente (línea de rayas) y dispersión incoherente (línea de puntos y rayas). La muestra consiste de un sustrato de Si contaminado con Al. La energía de excitación monocromática se fijó en 1739 eV.

La concentración obtenida en muestra para Al si la dispersión Raman no es tomada en cuenta es de 0,32%, esto es más de seis veces su valor real (0,05%). Este

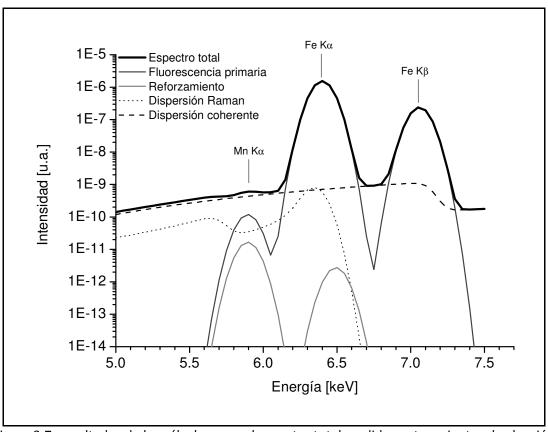
cotejo no puede ser realizado bajo condiciones experimentales debido a que es imposible discriminar la dispersión Raman del *background* total. Este resultado remarca la importancia de tomar en cuenta todas las interacciones atómicas involucradas a fin de lograr una apropiada cuantificación de muestras multielementales.

Por otro lado, se debe señalar también que este último ejemplo es un caso muy especial donde la dispersión Raman juega un papel muy relevante. De todos modos, actualmente la radiación monocromática de sincrotrón es utilizada a diario para cuantificar elementos trazas, volviéndose de esta manera el efecto Raman cada vez más frecuente y significativo.



<u>Figura 3.6</u>: espectro calculado total (línea sólida). Se distinguen la fluorescencia total debida a Al (línea de puntos) y el *background* total (línea de rayas). La contribución al fondo debida a la dispersión Raman también se muestra (línea de rayas y puntos). La muestra consiste de un sustrato de Si contaminado con Al. La energía de excitación monocromática se fijó en 1739 eV.

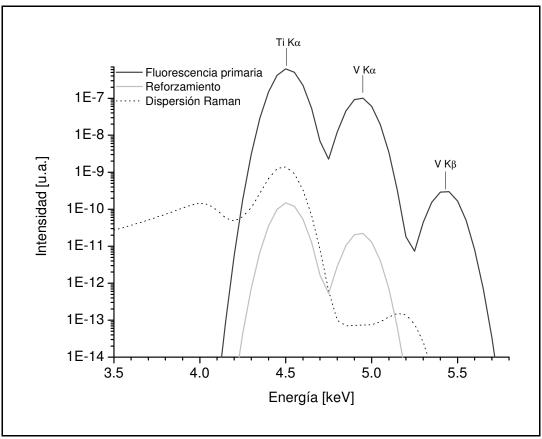
La Figura 3.7 exhibe las líneas fluorescentes para la aleación de Mn-Fe y las diferentes fuentes de background (solo dispersión coherente y Raman) como así también el reforzamiento debido a la fluorescencia secundaria. Como puede apreciarse, la contribución al fondo debido a la dispersión Raman debajo del pico Fe- $K_{\alpha}$  (~6,4 KeV) es del mismo orden de magnitud que el debido a la dispersión coherente y casi tres ordenes de magnitud mayor que la contribución debida al reforzamiento fluorescente. En cuanto a la contribución al *background* en la región del pico Mn-  $K_{\alpha}$  (5,9 KeV) la contribución más importante al fondo es la debida a procesos de dispersión coherente. Aun así, la dispersión Raman presenta nuevamente una contribución mayor que la debida a los procesos de fluorescencia secundaria. En adición, los procesos de dispersión Raman dan lugar además a la aparición de un pico espurio apenas por debajo de la región perteneciente al pico Mn-  $K_{\alpha}$  (5.65 KeV).



<u>Figura 3.7</u>: resultados de los cálculos para el espectro total medido perteneciente a la aleación binaria de Fe con trazas de Mn. Se distinguen fluorescencia primaria, reforzamiento y background debido a la dispersión coherente y la dispersión Raman. Se consideró una excitación con el espectro de un tubo de rayos X de Mo a 45 KV.

La contribución de la dispersión Raman al background de la aleación de Ti-V se muestra en la Figura 3.8. Como se puede apreciar, la contribución Raman debida a la presencia de V afecta el pico fluorescente de Ti y su contribución debe ser considerada durante el proceso de cuantificación si se desea obtener resultados precisos.

Es interesante notar que en todos las muestras consideradas en este capítulo la contribución al fondo debida a la dispersión Raman es mayor que la debida a efectos de reforzamiento (fluorescencia secundaria) [3.21], lo cual demuestra que algoritmos realistas dedicados a procesos de cuantificación deben tomar en cuenta la dispersión Raman de rayos X.



<u>Figura 3.8</u>: resultados de los cálculos para la aleación binaria de Ti con trazas de V. Se distinguen fluorescencia primaria, reforzamiento y *background* debido a la dispersión Raman. Se consideró una excitación con el espectro de un tubo de rayos X de Mo a 45 KV.

Estos resultados claramente señalan que en condiciones experimentales especificas la dispersión Raman de rayos X debe ser tenida en cuenta, sobre todo

cuando muestras constituidas por elementos de número atómico próximo son analizadas, ya que este proceso afecta especialmente la determinación de elementos minoritarios o contaminantes. Más aún, se observa que los valores experimentales de coeficientes de atenuación másicos difieren de los valores teóricos calculados cuando los materiales son analizados con radiación monocromática en condiciones cercanas a la resonancia. Los resultados exhibidos en este capítulo apuntan a la dispersión Raman resonante de rayos X como la principal responsable de estas discrepancias.

Finalmente, se hace notar que la elección de las muestras a la hora de realizar los cálculos teóricos dista de ser improvisada, ya que los especímenes elegidos reproducen aleaciones de relevante importancia, ya sea en la concepción de bronces (como en el caso de la muestra multielemental), de contaminación de Al sobre sustratos o wafers de Si (de suma importancia en aplicaciones tecnológicas), como así también de aceros para la construcción (generalmente se agregan pequeñas cantidades de Mn al Fe a fin de lograr que el acero presente distintos valores de rigidez) y prótesis de uso médico, como es el caso de Ti dopado con V. Este último caso es de especial interés, siendo la correcta determinación de este elemento de vital importancia, ya que el mismo es tóxico para el hombre.

Se ha corroborado en este capítulo que cuando la dispersión Raman de rayos X se presenta en muestras de elementos cercanos, la misma puede ocasionar serios errores en la cuantificación de sus elementos constitutivos, sobre todos en aquellos de tipo minoritario o trazas. Estas discrepancias pueden acarrear serios inconvenientes en la calidad y desempeño del producto final, como pueden ser *wafers* de Si contaminados, aceros de uso industrial presentando comportamientos incorrectos en sus propiedades mecánicas, o prótesis de uso humano con cantidades indeseadas de nocivo V.

<u>Tabla 3.1</u>: notación de las ecuaciones descritas en el capítulo.

Símbolo	Definición
H <sup>R</sup> (E)	factor de normalización para dispersión Raman [3.3]
R <sub>z</sub>	concentración del elemento i multiplicado por su producción de
	fluorescencia
$\Omega_{Ki},\Omega_{Li}$	energías de ligadura de los electrones de la capa K y L, para el
	elemento i , respectivamente.
e <sub>f</sub>	energía de Fermi
E	energía del haz incidente
Δ	ángulo solido subtendido por el detector
I <sub>0</sub>	intensidad del haz incidente
E <sub>max</sub>	máxima energía del haz incidente
τ <sub>i</sub> (E)	coeficiente de fotoabsorción másico para el elemento <i>i</i> a la energía E
$\sigma_{j}^{c}(E)$ , $\sigma_{j}^{i}(E)$	Sección eficaz total de dispersión coherente (c) e incoherente (i) para
J 、 /  ·  J 、 /	el elemento <i>j</i> a la energía E
<i>μ</i> <sub>i</sub> (E)	coeficiente de atenuación másico para el elemento i a la energía E
μ <sub>s</sub> (E)	coeficiente de atenuación másico de la muestra definido como:
	$\mu_s(E) = \sum_i C_i \mu_i(E)$
$Q_{ip}^f(E)$	factor de emisión fluorescente de la muestra para la línea p del
- <del> </del>	elemento i
$Q^{c}(E), Q^{i}(E)$	factor de emisión para dispersión coherente (c) e incoherente (i)
$\omega_{ip}$	producción de fluorescencia del elemento i, línea p
J <sub>ip</sub>	salto del borde de absorción para la línea p del elemento i

f <sub>ip</sub>	probabilidad de emisión para la línea $\it p$ del elemento $\it i$
C <sub>i</sub>	concentración del elemento <i>i</i> en muestra
G	factor geométrico dado por G = $\cos\theta_1$ / $\cos\theta_2$
$\theta_1, \theta_2$	ángulos incidentes y emergentes medidos desde la normal a la
	superficie de la muestra.
δ	resolución intrínseca del sistema de detección
<sup>1</sup> I,*	intensidad emitida por el elemento i luego de un proceso de tipo x; "1"
	denota interacción primaria
${}^{2}\mathbf{I}_{i}^{\mathbf{x},\mathbf{y}}$	intensidad emitida por el elemento i luego de un proceso de tipo y
	inducido por un proceso de tipo x; "2" denota interacción de segundo
	orden

#### III.3 - Comentarios Finales

Este capítulo presenta un procedimiento simple y confiable para calcular la contribución de la dispersión Raman resonante de rayos X a los espectros de fluorescencia de rayos X. El mismo fue aplicado a radiación incidente poli- y monocromática excitando típicas muestras en estudios espectroquímicos. El algoritmo utilizado incluye además interacciones a segundo orden de los principales procesos atómicos, los cuales pueden ser evaluados y cuantificados en cada una de las muestras bajo estudio. A conocimiento del autor de esta tesis, ningún algoritmo de la actualidad reproduce este tipo de información.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la dispersión Raman contribuye de manera significativa, más no determinante, a los espectros de FRX cuando la excitación de la muestra se produce con radiación policromática proveniente de un tubo de rayos X. De manera similar, no tienen una influencia relevante los efectos de reforzamiento de la radiación fluorescente en la cuantificación de los elementos constitutivos de una muestra. Los efectos más apreciables pueden observarse en los elementos más

livianos de la misma, sobre todo cuando el material esta compuesto de elementos con número atómico próximo.

Por otro lado, la dispersión Raman contribuye de manera determinante al fondo de espectros de FRX cuando radiación monocromática es utilizada para excitar muestras constituidas por elementos de número atómico cercano. La presencia de la contribución Raman puede afectar la intensidad de picos fluorescentes, causando importantes alteraciones en la detección y posterior cuantificación elemental.

Es claro que se debe profundizar en el estudio de este fenómeno, aumentando las bases de datos disponibles a través de mediciones y cuantificaciones, por ejemplo, de secciones eficaces Raman como las vistas en el capítulo anterior, a fin de que se incluyan las mismas en los cálculos de atenuación total de rayos X en la materia. Es de suma importancia entender el comportamiento de este proceso de dispersión y cuantificar correctamente su probabilidad de ocurrencia.

Con la asistencia del algoritmo presentado en este capítulo, futuros cálculos en diversas condiciones de excitación y muestras bajo estudio, revelarán la contribución de este fenómeno al fondo de los espectros de FRX en una variedad de situaciones experimentales. El algoritmo propuesto puede ser mejorado mediante la incorporación de otras interacciones secundarias que afectan el rango de bajas energías, como la divergencia infrarroja y los procesos de *bremsstrahlung*. La futura adición de estos efectos dará cuenta para precisos análisis de elementos de bajo número atómico, presentes en la zona más baja de energía de los espectros de FRX.

# III.4 - Referencias

- **3.1**. J. Sherman, *Spectrochim. Acta* **7**, 283 (1955).
- **3.2**. T. Shiraiwa y N. Fujino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **5**, 886 (1966).
- **3.3**. Z. Li-Xing, X-Ray Spectrom. **13**, 52 (1984).
- **3.4**. J. Fernandez y M. Rubio, *X-Ray Spectrom*. **18**, 281 (1989).

- **3.5**. H. J. Sánchez, M. C. Valentinuzzi y C. Pérez, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys* **39**, 1 (2006).
- **3.6**. Y. B. Bannet, D. C. Rapaport y I. Freund, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **16**, 2011 (1977).
- 3.7. Mathsoft Engineering & Education, Inc., www.ptc.com/products/mathcad/.
- **3.8**. J. M. Hubbell y S. M. Seltzer, *Tables of X-Ray Máss Absorption Coefficients and Máss Energy*, NISTIR 5632 (1995).
- 3.9. J. H. Scofield, Phys. Rev. 179, 9 (1969).
- 3.10. J. H. Scofield, Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 9, 1041 (1974).
- **3.11**. Md. R. Khan y M. Karimi, *X-Ray Spectrom.* **9**, 32 (1980).
- **3.12**. H. Hubbell, P. N. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M. L. Garg, R. R. Garg, S. Singh y S. Puri, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 339 (1994).
- 3.13. J. A. Bearden, Rev. Mod. Phys. 39, 78 (1969).
- 3.14. L. S. Birks, Handbook of Spectroscopy, CRC Press, Cleveland, OH, 3 (1974).
- **3.15**. J. A. Bearden y A. F. Burr, Rev. Mod. Phys. **39**, 125 (1967).
- **3.16**. R. Mainardi y R. Barrea, X-Ray Spectrom. **25**, 190 (1996).
- **3.17**. K. Baur, J. Kerner, S. Brennan, A. Singh y P. Pianetta, *J. Appl. Phys.* **88**, 4642 (2000).
- **3.18**. J. Szlachetko, C. L. Dousse, J. Hoszowska, M. Pajek, R. Barret, M. Berset, K. Fennane, A. Kubala-Kukus y M. Szlacheto, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 073001 (2006).
- **3.19**. P. Van Espen, H. Nullens y F. Adams, *Nucl. Instrum. Methods*, **142**, 243 (1977).
- **3.20**. W. Brefeld y P. Gurtler, *Handbook of Synchrotron Radiation*, Elsevier Science, vol. 4 (1991).
- **3.21**. H. J. Sánchez, M. C. Valentinuzzi y J. J. Leani, J. Anal. At. Spectrom. **27**, 232 (2012).



# Modelos Teóricos para la Descripción de la Dispersión Raman Resonante de Rayos X

En este capítulo se analizan dos modelos teóricos para la descripción de la dispersión Raman de rayos X. El modelo de átomo aislado propuesto por Eisenberger y col., permite un mejor entendimiento de diversos parámetros relacionados con el pico Raman, como su posición, ancho a altura media e intensidad, y la evolución de los mismos a medida que varía la energía de los fotones incidentes. Por otro lado, el modelo propuesto por Tulkki y Åberg admite una temprana interpretación de la estructura fina del espectro Raman, permitiendo predecir la existencia de información de entorno químico en el mismo. Aun así, la necesidad de mejorar los modelos teóricos existentes se hace evidente.

Como se mencionó en el Capítulo I, una descripción teórica del proceso Raman esta dada por la ecuación de Kramers-Heisenber en teoría de perturbaciones dependientes del tiempo a través del Hamiltoniano de interacción no relativista [4.1]:

$$H = \sum_{j} \frac{e^{2}}{2mc^{2}} A_{j}^{2} - \sum_{j} \frac{e}{mc} p_{j}. A_{j}$$
 (4.1)

donde la suma se extiende sobre todos los electrones del sistema dispersor,  $\mathbf{p}_{j}$  es el operador momento del j-ésimo electrón y  $\mathbf{A}$  es el potencial vector del campo electromagnético. Además, e y m representan la carga y la masa del electrón y c es la velocidad de la luz.

Particularizando a procesos de interacción que involucran la dispersión inelástica de fotones, el primer término en la ecuación anterior describe, en primer orden de teoría de perturbaciones, el bien conocido proceso de dispersión Compton o la dispersión por excitación de electrones de valencia [4.2]. El segundo término de *H* 

contribuye a procesos de dos fotones solamente en segundo orden, exhibiendo fuertes resonancias ante determinadas condiciones experimentales (energía del fotón incidente próxima a la diferencia de energía entre un estado intermedio y el estado inicial del átomo dispersor). Bajo estas circunstancias estamos ante la denominada dispersión Raman resonante de rayos X [4.3]. Dependiendo de la magnitud de momento y energía transferida distinto tipo de información puede ser obtenida.

Si se quiere explicar el comportamiento de las características principales, como el ancho a altura media (FWHM), posición e intensidad, de un pico Raman en función de la energía de los fotones incidentes, se puede utilizar el modelo teórico propuesto por Eisenberger et al. [4.4, 4.5].

# IV.1 - Modelo de Eisenberger

Para arribar a la deducción de Eisenberger et al [4.4,4.5], se debe derivar una expresión para la sección eficaz doble diferencial de la dispersión inelástica de rayos X partiendo del límite no relativista.

En un proceso de dos fotones, como es el caso de la dispersión inelástica, el primer término de la ecuación (4.1), que es cuadrático en el potencial vector, debe ser tratado en primer orden de teoría de perturbaciones, mientras que el segundo término de la ecuación (4.1), lineal con respecto al potencial vector, contribuye en segundo orden.

Representando al potencial vector  ${\bf A}$  en términos de los operadores creación (  $a_{\lambda}^+$  ) y aniquilación (  $a_{\lambda}$  ), se tiene

$$A_{j} = \sum_{k} \{ a_{\lambda} A_{\lambda}(\vec{r}_{j}) + a_{\lambda}^{+} A_{\lambda}^{+}(\vec{r}_{j}) \}$$
(4.2)

con

$$A_{\lambda}(\vec{r}_{j}) = V^{-1/2} \vec{\mathcal{E}}_{\lambda} \left(\frac{2\pi\hbar c^{2}}{\omega_{\lambda}}\right)^{1/2} e^{i\vec{k}_{\lambda} \cdot \vec{r}_{j}}$$

$$\tag{4.3}$$

У

$$a_{n_{\lambda}+1,n_{\lambda}}^{+} = a_{n_{\lambda},n_{\lambda}+1} = (n_{\lambda} + 1)^{1/2}$$
 (4.4)

donde  $\vec{\epsilon}_{\lambda}$  es el vector de polarización y  $\vec{k}_{\lambda}$  es el vector de onda de la componente del campo de fotones con frecuencia  $\omega_{\lambda}$  y  $n_{\lambda}$  fotones en el modo.

Utilizando las ecuaciones (4.2) a (4.4) para calcular la sección eficaz de dispersión doble diferencial a través de teoría de perturbaciones en el más bajo orden, se llega a la expresión conocida como la *fórmula de Kramers-Heisenberg generalizada* [4.6]

$$\begin{split} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega_2} &= r_0^2 (\frac{\omega_2}{\omega_1}) \sum_{I,F} \left| \left\langle F \middle| \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \middle| I \right\rangle (\vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\epsilon}_2) \right. \\ &- \frac{1}{m} \sum_N \{ \frac{\left\langle F \middle| \vec{\epsilon}_2 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} \middle| N \right\rangle \left\langle N \middle| \vec{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} \middle| I \right\rangle}{E_N - E_I - \hbar\omega_1 - i\Gamma_N} \\ &+ \frac{\left\langle F \middle| \vec{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} \middle| N \right\rangle \left\langle N \middle| \vec{\epsilon}_2 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} \middle| I \right\rangle}{E_N - E_I + \hbar\omega_2} \} \Big|^2 \\ &\times \delta(E_{\text{Final}} - E_I - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) \ \, (4.5) \end{split}$$

Aquí,  $|I\rangle$  es el estado inicial con energía  $E_{\scriptscriptstyle I}$  en el sistema dispersor y  $|F\rangle$  es el estado final con energía  $E_{\scriptscriptstyle Final}$ . La sumatoria en el segundo término del lado derecho de la ecuación (4.5) se realiza sobre todos los estados intermedios  $|N\rangle$ , con energía  $E_{\scriptscriptstyle N}$  en el sistema de electrones.  $\Gamma_{\scriptscriptstyle N}$  está relacionado con el tiempo de vida medio  $\tau_{\scriptscriptstyle N}$  del estado intermedio  $|N\rangle$  a través de la expresión

$$\Gamma_{\rm N} = \frac{\hbar}{\tau_{\rm N}} \tag{4.6}$$

que ha sido introducida para tratar el fenómeno resonante, el cual es debido al segundo término de la ecuación (4.5).  $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$  es el radio clásico del electrón.

Vale recalcar que el primer término en el lado derecho de la expresión (4.5) deriva del término con dependencia  ${\bf A}^2$  de la ecuación (4.1), mientras que el origen del segundo término en la ecuación (4.5) reside en el término con dependencia  ${\bf p}_j\cdot{\bf A}_j$  de la ecuación (4.1).

Como se mencionó anteriormente, si  $\hbar\omega_1$  se aproxima a  $\Omega_{1s}+\mathrm{E}_F$ , pero permanece con valor menor a  $\Omega_{1s}+\mathrm{E}_F$ , el proceso de dispersión inelástico se vuelve resonante y domina ampliamente sobre los otros términos (no resonantes) de la ecuación (4.5). Si  $\hbar\omega_1$  posee un valor mayor que  $\Omega_{1s}+\mathrm{E}_F$ , ya no se puede hablar solo de un proceso de dispersión, ya que se logra la condición para excitación de radiación fluorescente.

Si se desprecian los términos no resonantes en la ecuación (4.5) y se realiza la aproximación dipolar, se arriba a la siguiente expresión para la sección eficaz diferencial de dispersión inelástica para procesos KL-RRS [4.5]

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\omega_1,\omega_2)}{\mathrm{d}\hbar\omega_2} = (\frac{\omega_2}{\omega_1})r_0^2 \frac{2c}{\pi}$$

$$\chi \int \frac{d^{3}q}{(2\pi)^{3}} (1 - f_{q}) \left| M_{fi} \right|^{2} \frac{\Gamma_{2p}}{\left[ \hbar \omega_{1} - \hbar \omega_{2} - (\varepsilon_{k} + \Omega_{2p}) \right]^{2} + \Gamma_{2p}^{2}}$$
(4.7)

donde

$$M_{fi} = \frac{\langle P | \vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}_2 | S \rangle \langle q | \vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}_1 | S \rangle}{m(\hbar \omega_1 - \varepsilon_k - \Omega_{1s} + i\Gamma_{1s})}$$
(4.8)

Los estados  $|S\rangle$  y  $|P\rangle$  son funciones de onda de un electrón caracterizando los niveles 1s y 2p,  $|q\rangle$  y  $f_q$  son, respectivamente, la función de onda y el número de ocupación para los electrones de conducción,  $\vec{e}_1$  y  $\vec{e}_2$  son los vectores de polarización del fotón incidente y dispersado y  $\Gamma_{1s}$  y  $\Gamma_{2p}$  son los semianchos de los niveles 1s y 2p respectivamente. Para los cálculos se extrajeron valores de anchos de niveles atómicos de referencia [4.7], siendo los mismos  $\Gamma_{1s}$  = 1,16 eV y  $\Gamma_{2p}$  = 0,33 eV (el mismo es un

promedio entre los anchos de los niveles atómicos  $\Gamma_{2p1/2}$  = 0.34 eV y  $\Gamma_{2p3/2}$ = 0.32 eV) para manganeso.

Para átomos aleatoriamente orientados, los elementos de matriz al cuadrado de la ecuación (4.8) son independientes del ángulo entre  $\vec{\epsilon}_1$  y  $\vec{\epsilon}_2$ . Esto conduce a que la radiación dispersada inelásticamente está no polarizada [4.8].

Para tomar en cuenta efectos de vida media en el estado final se reemplazó la función delta de Dirac en la ecuación (4.5) por una función de Lorentz normalizada [4.5].

En la región resonante, el elemento de matriz  $\vec{p} \cdot \vec{\epsilon}$  es una función que varía suavemente. En este caso, la integral sobre k puede ser reemplazada por una integral sobre  ${\cal E}$ 

$$\int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} (1 - f_q) = \frac{(2m^3)^{1/2}}{(2\pi)^3} \int_{E_F}^{\infty} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E}$$
 (4.9)

si se hace la suposición adicional que los semianchos de las capas involucradas en la transición son pequeños comparados con la energía de Fermi (justificado para elementos en el rango de metales de transición, como los utilizados en este trabajo). Entonces, realizando la integral en la ecuación (4.7) se obtiene [4.5]

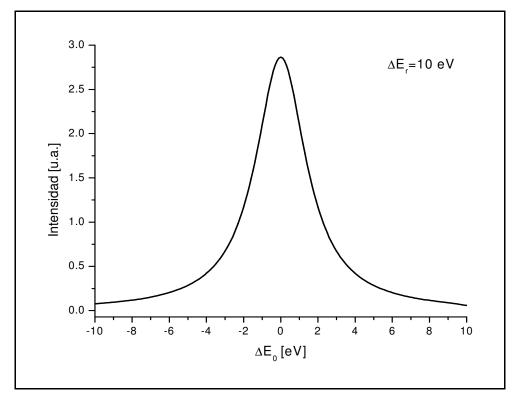
$$\frac{d\sigma(\omega_{1},\omega_{2})}{d\hbar\omega_{2}} = C(\omega_{1},\omega_{2}) \left\{ \frac{\pi(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p})}{2\Gamma_{1s}\Gamma_{2p}A} + \frac{1}{AB} \left[ \Delta E_{0} \ln(\frac{\Delta E_{r}^{2} + \Gamma_{1s}^{2}}{(\Delta E_{r} - \Delta E_{0})^{2} + \Gamma_{2p}^{2}}) + (\frac{\Delta E_{0}^{2} + \Gamma_{1s}^{2} - \Gamma_{1s}^{2}}{\Gamma_{1s}}) arctg(\frac{\Delta E_{r}}{\Gamma_{1s}}) + (\frac{\Delta E_{0}^{2} + \Gamma_{1s}^{2} - \Gamma_{2p}^{2}}{\Gamma_{1s}}) arctg(\frac{\Delta E_{r} - \Delta E_{0}}{\Gamma_{2p}}) \right] \right\} (4.10)$$

donde  $A = \Delta E_0^2 + (\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p})^2$ ,  $B = \Delta E_0^2 + (\Gamma_{1s} - \Gamma_{2p})^2$  y  $C(\omega_1, \omega_2)$  es una función de  $\omega_1$  y  $\omega_2$  que varía suavemente, la cual contiene los elementos de matriz. A fin de calcular los perfiles teóricos, se consideró a  $C(\omega_1, \omega_2)$  como constante.  $\Delta E_r = \hbar \omega_1 - \Omega_{1s} - E_F$  es la energía incidente relativa a la energía de ligadura de los electrones 1s y

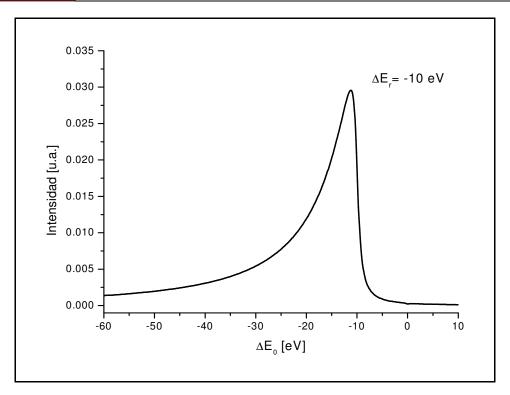
 $\Delta E_0 = \hbar \omega_2$  -  $(\Omega_{1s} - \Omega_{2p})$  es la energía del fotón dispersado relativa a la energía del pico fluorescente K $\alpha$ .

Para energías incidentes por encima del umbral ( $\Delta E_r >> \Gamma_{ls} + \Gamma_{2p}$ ) la ecuación (4.10) predice un pico Lorentziano fluorescente centrado en  $\Delta E_0 = 0$  con un ancho a altura media (FWHM) de  $2(\Gamma_{ls} + \Gamma_{2p})$  (Figura 4.1). Para energías incidentes por debajo del umbral,  $\Delta E_r << -(\Gamma_{ls} + \Gamma_{2p})$ , la ecuación (4.10) predice un espectro con una subida abrupta del lado de altas energías, de ancho  $\Gamma_{2p}$ , en  $\Delta E_0 = \Delta E_r$ , seguida por una cola hacia bajas energías con una dependencia del tipo  $(\Delta E_0)^{-2}$  modulada por efectos de matriz (Figura 4.2. Notar el cambio de escala).

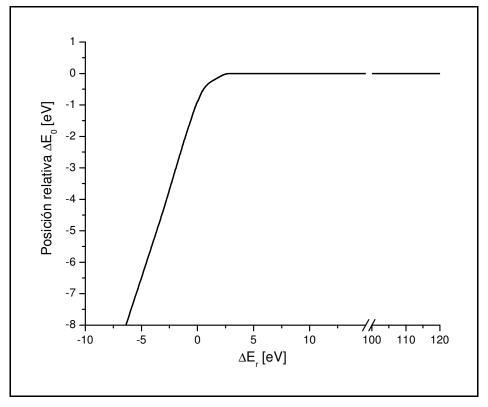
Mediante el ajuste de los picos calculados con la ecuación (4.10) es posible estudiar parámetros como la posición, ancho a altura media e intensidad de los picos fluorescentes y como estos evolucionan a medida que se varía la energía de la radiación incidente.



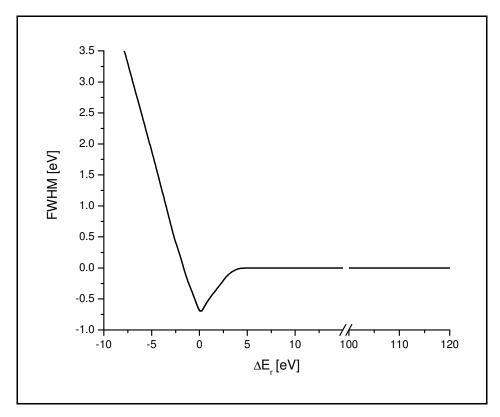
<u>Figura 4.1</u>: Perfil teórico del espectro de dispersión obtenido a energía incidente sobre el umbral K para muestra de Mn (pico fluorescente).



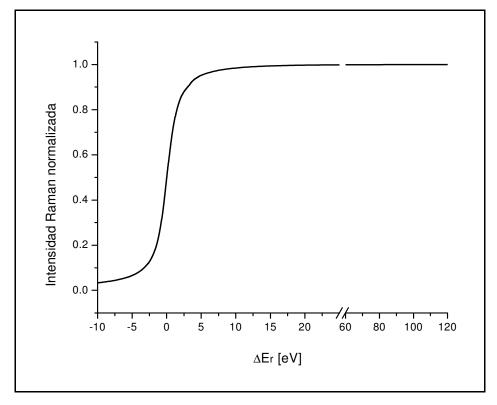
<u>Figura 4.2</u>: Perfil teórico del espectro de dispersión obtenido a energía incidente por debajo del umbral K para muestra de Mn (pico Raman de rayos X).



<u>Figura 4.3</u>: Posición del máximo de los espectros Raman, relativa a la posición del pico fluorescente, en función de la energía incidente respecto al umbral de absorción K para Mn.



<u>Figura 4.4</u>: Ancho a altura media (FWHM) del espectro Raman, relativo al ancho del pico fluorescente, en función de la energía de excitación relativa al umbral K para Mn.



<u>Figura 4.5</u>: Intensidad de los picos Raman, normalizada a la intensidad del pico fluorescente, en función de la energía incidente relativa al umbral de absorción K para Mn.

La figura 4.3 muestra la posición, relativa a la posición del pico fluorescente k $\alpha$ , del máximo del pico Raman en función de la energía incidente relativa a la energía del borde de absorción K para una muestra pura de manganeso. Puede apreciarse para energías de excitación por debajo del umbral de absorción ( $\Delta E_r << \Gamma_{ls} + \Gamma_{2p}$ ) una dependencia lineal de la posición del máximo del pico Raman con la energía incidente  $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - \Omega_{2p} - E_F$ , con una pendiente similar a  $\Delta E_0 = \Delta E_r$ , hasta llegar energías de excitación cercanas al borde de absorción. A partir de allí, el espectro de dispersión evoluciona en el pico de emisión fluorescente K $\alpha$ , cuya energía ( $\hbar\omega_2 = \Omega_{1s} - \Omega_{2p}$ ) es independiente de la energía de la radiación incidente.

En la figura 4.4 puede apreciarse el ancho a altura media, o FWHM, del pico Raman en función de la energía de los fotones incidentes, siempre relativa al borde de absorción, para Mn. Este ancho a altura media se halla también medido respecto del valor del ancho del pico fluorescente  $K\alpha$ . Para energías por encima del umbral de absorción ocurre un proceso real de absorción de electrones 1s, con la consiguiente emisión de la línea fluorescente de ancho 2( $\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p}$ ), además de la contribución adicional debida a la resolución del analizador, e independiente del ancho de banda del haz incidente (ver Figura 4.4 en el extremo de altas energías de excitación). Para energías por debajo del umbral de absorción, el electrón excitado puede encontrarse en cualquier lugar del continuo en el intervalo 0 <  ${\cal E}$  <  $\hbar\omega_{\rm l}$  -  $\Omega_{2p}$  - E\_F, el espectro de dispersión inelástica se distorsiona notablemente, en particular se ensancha fuertemente debido al amplio rango de energías disponibles para el estado final (ver Fig. 4.4 en el extremo de bajas energías incidentes). En la condición de resonancia  $[-(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p}) \le \Delta E_r \le \Gamma_{1s} + \Gamma_{2p}]$ , sólo el nivel 2p se encuentra involucrado en el proceso de dispersión, además de un estado del continuo correspondiente a energía cinética nula, de modo que el espectro experimental de dispersión resonante tiene forma de un pico de ancho  $2\Gamma_{2p}$  más el ancho de banda del haz incidente y la resolución de analizador. Este característico angostamiento de la dispersión resonante, con un mínimo en  $\Delta E_r = 0$ , se observa claramente en la figura mencionada.

La Figura 4.5 muestra la intensidad, o área integrada, del pico Raman, normalizada a la intensidad del pico fluorescente K $\alpha$ , en función de la energía de la radiación incidente respecto a la energía del borde de absorción K para Mn. La intensidad del espectro muestra un aumento suave, de la forma ( $\Omega_{1s} + E_F - \hbar \omega_1$ )<sup>-1</sup> [4.9], para bajas energías de excitación, para tornarse luego abrupto exactamente en la condición de resonancia (energías muy cercanas al borde de absorción), mientras que para energías incidentes mayores (condición de fluorescencia), la intensidad del pico se mantiene constante, como es de esperarse.

Asumiendo que los átomos en la muestra dispersora están aleatoriamente orientados y despreciando la contribución del término de segundo orden no resonante en la ecuación (4.5), que es una buena aproximación para energías incidentes próximas al borde de absorción, la sección eficaz (en la aproximación de un electrón en campo central) resulta isotrópica [4.10].

Este simple modelo de átomo aislado permite estudiar como el ancho a altura media (FWHM), la posición relativa y la intensidad del espectro Raman evolucionan a medida que se varía la energía de los fotones incidente en espectros 2p-1s. Se ha probado este modelo para estudiar incluso la evolución de estos parámetros en espectros 3p-1s, comprobando que aún en transiciones tan externas el modelo representa, al menos de manera cualitativa, el comportamiento esperado.

Si se quiere ahora entender un poco mejor no solo los parámetros principales de un espectro Raman sino también su estructura fina, y como ésta puede dar lugar a información de entorno químico, se debe profundizar en modelos que no consideren al átomo bajo estudio como un átomo aislado. Para ello, se considerará el modelo teórico propuesto por Tulkki y Åberg [4.11].

# IV.2 - Modelo de Tulkki v Åberg

Para entender mejor este modelo se parte nuevamente de la ecuación de Kramers-Heisenberg generalizada [4.6],

$$\begin{split} \frac{d^{2}\sigma}{d\Omega d\hbar\omega_{2}} &= r_{0}^{2}(\frac{\omega_{2}}{\omega_{1}})\sum_{I,F}\left|\left\langle F\right|\sum_{j}e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{j}}\right|I\right\rangle\!(\vec{\epsilon}_{1}\cdot\vec{\epsilon}_{2})\\ &-\frac{1}{m}\sum_{N}\{\frac{\left\langle F\right|\vec{\epsilon}_{2}\cdot\sum_{j}\vec{p}_{j}e^{-i\vec{k}_{2}\cdot\vec{r}_{j}}\right|N\right\rangle\!\langle N\left|\vec{\epsilon}_{1}\cdot\sum_{j}\vec{p}_{j}e^{i\vec{k}_{1}\cdot\vec{r}_{j}}\right|I\right\rangle}{E_{N}-E_{I}-\hbar\omega_{1}-i\Gamma_{N}}\\ &+\frac{\left\langle F\right|\vec{\epsilon}_{1}\cdot\sum_{j}\vec{p}_{j}e^{i\vec{k}_{1}\cdot\vec{r}_{j}}\right|N\right\rangle\!\langle N\left|\vec{\epsilon}_{2}\cdot\sum_{j}\vec{p}_{j}e^{-i\vec{k}_{2}\cdot\vec{r}_{j}}\right|I\right\rangle}{E_{N}-E_{I}+\hbar\omega_{2}}\}\right|^{2}}{\Sigma_{N}-E_{I}+\hbar\omega_{2}} \end{split}$$

la cual brinda la sección eficaz doble diferencial para el proceso de dispersión en el orden no nulo más bajo en los operadores creación y destrucción y el *gauge* de Coulomb.

Tanto el estado inicial II> como el final IF> son usualmente estados de muchos electrones, en cuyo caso los operadores de la ecuación (4.5) deben incluir la sumatoria sobre todos los electrones. Se hace notar que el primer término el cual contiene la sumatoria sobre los estados intermedios [4.12] desaparece en la aproximación dipolar,  $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})\sim 1$ , a menos que II> = IF>. Notar también que la ecuación (4.5) no da cuenta del tiempo de vida del estado final, el cual debe ser un estado discreto o continuo. En los casos estudiados, el estado final IF> es identificado como estados  $2p_j^{-1}$ (con j=1/2 y j=3/2) del hueco en la capa L, con el fotoelectrón excitado en un estado ligado desocupado o en el continuo de energía.

Despreciando nuevamente los términos no resonantes y despreciando además cualquier multiplete y separación del campo cristalino, la sección eficaz diferencial resultante es isotrópica para ambos estados finales  $2p_j^{-1}$  [4.11]. La condición resonante también limita la sumatoria intermedia a estados del hueco  $1s^{-1}$ . Tomando como ortogonales los estados intermedio y final del electrón excitado, justificado ya que el modelo teórico es de un electrón, se ignora cualquier efecto de post colisión y anisotropías de interacción en el estado final [4.13].

Se debe hacer notar que entre los dos modelos estudiados existe un cambio en la notación. Donde en el modelo de Eisenberger la energía de ligadura de electrones np es  $\Omega_{np}$ , en el modelo de Tulkki y Åberg la energía de ligadura de electrones np es  $\hbar\omega_{np}$ 

Debido a que  $\hbar\omega_{np}$  es mayor en comparación que  $\Gamma_{1s}$  [4.7] no hay efectos de interferencia apreciables entre las contribuciones discretas y continuas, denotadas por e y c más abajo. Consecuentemente, se obtiene una superposición incoherente de dos secciones eficaces, dadas por,

$$\frac{d\sigma_{e}(\omega_{1})}{d\omega_{2}} = 2\pi r_{0}^{2} \left(\frac{\omega_{2}}{\omega_{1}}\right) \frac{\left(\omega_{1s} - \omega_{2pj}\right) g_{2pj1s}\left(\omega_{1s} - \omega_{npj}\right)}{\left(\omega_{1s} + \omega_{npj} - \omega_{1}\right)^{2} + \Gamma_{1s}^{2}/4\hbar^{2}} g_{1snp} \delta\left(\omega_{1} - \omega_{2pj} + \omega_{npj} - \omega_{2}\right)$$

donde  $\omega_2 = \omega_1 - \omega_{2pj} + \omega_{npj}$  y  $dg_{1s}/d\omega = g_{1snp}\delta (\omega + \omega_{npj})$ ,

y por,

$$\frac{d\sigma_c(\omega_1)}{d\omega_2} = 2\pi r_0^2 \int\limits_0^\infty \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \frac{\left(\Omega_{1s} - \omega_{2pj}\right) g_{2pj1s}(\omega_{1s} + \omega)}{(\omega_{1s} + \omega - \omega_1)^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2} \left(\frac{dg_{1s}}{d\omega}\right) \delta\left(\omega_1 - \omega_{2pj} - \omega - \omega_2\right) d\omega$$

para  $\omega_2 \leq \omega_1 - \omega_{2pj}$ . En las dos ecuaciones anteriores,  $g_{2pj1s}$  son los *oscillator strengths* de las líneas  $K\alpha_2$  y  $K\alpha_1$ , respectivamente. Este parámetro muestra ser insensible al ambiente químico.  $\hbar\omega_1$  es la energía del fotón incidente,  $\hbar\omega_2$  la energía del fotón emitido,  $\hbar\omega$  la energía cinética del fotoelectrón excitado,  $\Gamma_{1s}$  el ancho del nivel 1s y  $(dg_{1s}/d\omega)$  la densidad del oscilador. Este parámetro es proporcional a la densidad de estados.

Debido a que la sección eficaz de dispersión para transiciones discretas está sumamente localizada en la escala de energías [4.11], sólo es apreciable para un rango de energías incidentes muy pequeño, a diferencia de las transiciones a estados desocupados en el continuo de energía. Debido a que las energías de los fotones incidentes utilizadas en este trabajo están muy por debajo del valor del borde K de los elementos bajo estudio, las secciones eficaces de dispersión para procesos discretos pueden ser despreciadas.

Así, la sección eficaz diferencial por unidad de frecuencia para la dispersión resonante por electrones  $2p_i$  viene dada por,

$$\frac{d\sigma(\omega_1)}{d\omega_2} = 2\pi r_0^2 \int_0^\infty \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \frac{\left(\omega_{1s} - \omega_{2pj}\right) g_{2pj1s}(\omega_{1s} + \omega)}{(\omega_{1s} + \omega - \omega_1)^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2} \left(\frac{dg_{1s}}{d\omega}\right) \delta\left(\omega_1 - \omega_{2pj} - \omega - \omega_2\right) d\omega$$

La expresión anterior puede ser escrita de manera levemente diferente, a fin de hacer la estructura del espectro un poco más evidente. Así, la sección eficaz diferencial promedio por unidad de frecuencia y ángulo solido para electrones 2p<sub>j</sub>, con j=1/2, 3/2, es [4.14],

$$\frac{\mathrm{d}^2 \sigma}{\mathrm{d}\omega_2 \mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \frac{(\omega_{1s} - \omega_{2pj}) g_{2pj1s}(\omega_{1s} + \omega)}{(\omega_{1s} - \omega_{2pj} - \omega_2)^2 + \Gamma_{1s}^2 / 4\hbar^2} \left(\frac{\mathrm{d}g_{1s}}{\mathrm{d}\omega}\right)_{\omega_{1s} + \omega} \tag{4.6}$$

donde se usó la condición  $\omega_2 + \omega = \omega_1 - \omega_{2pj}$  [4.15].

Como se ha mencionado antes, cuando la energía del fotón incidente  $\hbar\omega_1$  es mayor a la energía del borde de absorción K,  $\hbar\omega_{1s}$ , resulta un típico proceso fluorescente. La energía entonces del fotón  $K_\alpha$  es  $\hbar\omega_2 = \hbar \ \omega_{1s}$  -  $\hbar \ \omega_{2p}$ , y el resto de la energía,  $\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$  -  $\hbar\omega_{2p}$ , es llevada por el fotoelectrón excitado.

A medida que la energía del fotón incidente  $\hbar\omega_1$  se acerca por debajo a la energía del umbral de absorción K,  $\hbar\omega_{1s}$ , la intensidad del espectro aumenta aproximadamente como  $(\omega_{1s} - w_1)^{-1}$ . El espectro es continuo, ya que el fotón emitido y el electrón excitado comparten la energía disponible  $\hbar\omega_1 - \hbar\omega_{npj}$ , donde  $np_j$  denota el estado final del hueco, en este caso  $2p_{1/2}$  o  $2p_{3/2}$ .

El fotoelectrón excitado es dispersado por los átomos vecinos, lo cual ocasiona que la probabilidad de transición, y de esta manera la densidad del oscilador ( $dg_{1s}/d\omega$ ), sea modulada por este efecto de interferencia. El mismo puede ser visto de manera similar a un patrón EXAFS en un espectro de absorción, donde la energía del fotón incidente es variada a través del umbral de absorción K. En Espectroscopía Raman de rayos X, la energía incidente se mantiene constante y es la energía de la radiación dispersada la analizada.

Se ve de la expresión anterior que a una dada energía  $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_{2p} - \hbar\omega$  la sección eficaz es proporcional a  $(dg_{1s}/d\omega)_{\omega_{1s+\omega}}$ , es decir, es directamente modulada por el efecto de interferencia, reproduciendo así el espectro Raman una imagen espejada del espectro de absorción, como función de la energía del fotoelectrón excitado  $\hbar\omega$ .

Particularmente, se espera que el espectro Raman exhiba las oscilaciones presentes en un típico espectro EXAFS.

Puede apreciarse de la ecuación (4.6) que la intensidad RRS posee la cola Lorentziana correspondiente a un pico fluorescente centrado en  $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_{1s} - \hbar\omega_{2pi}$ . Cuando  $\hbar\omega_1 < \hbar\omega_{1s}$ , el espectro Raman comienza en  $\hbar\omega_1$  -  $\hbar\omega_{2pj}$ , y la intensidad cae a medida que  $\hbar\omega$  aumenta, es decir,  $\hbar\omega_2$  disminuye. De hecho, hay dos contribuciones al espectro total debido a la superposición de los dos espectros correspondientes a j=1/2 y j=3/2. Cada uno de ellos es modulado por las fluctuaciones de la densidad de oscilador  $(dg_{1s}/d\omega)_{\omega_{1s+\omega}}$ . La diferencia energética  $\hbar\omega_{2p1/2}$  -  $\hbar\omega_{2p3/2}$  (entre 10eV y 20eV para los elementos estudiados en este trabajo) es mucho menor al periodo EXAFS más prominente. El efecto neto se reduce aun más cuando esta pequeña diferencia es convolucionada con la resolución experimental utilizada, haciendo que ambas contribuciones sean indistinguibles. Por otro lado, la línea  $k_{\alpha 2}$  (j=1/2) posee la mitad de la intensidad de la línea  $k_{\alpha 1}$  (j=3/2), lo cual da como resultado que los patrones obtenidos en las mediciones sean promedios pesados entre ambos estados de spin total. Casos más favorables en lo que respecta a la diferencia energética  $\hbar\omega_{2p1/2}$  - $\hbar\omega_{2p3/2}$ , comparada con el periodo de un espectro EXAFS, pueden ser estudiados. Esto puede lograrse, por ejemplo, estudiando elementos más pesados.

Por otro lado, es de esperarse que las modulaciones debidas a la interacción del fotoelectrón con los átomos vecinos presentes en un espectro Raman sean más prominentes que aquellas presentes en un espectro de absorción. Esto se debería a una de las diferencias fundamentales entre ambas Espectroscopías: todas las mediciones realizadas en espectroscopía de absorción, como por ejemplo EXAFS, están convolucionadas con el ancho del nivel atómico 1s, mientras que ese ensanchamiento es removido en espectroscopía Raman de rayos X [4.16]. Este comportamiento observado en los espectros Raman, sumado a un espectrómetro de alta resolución en energía, ayudaría a revelar una estructura fina muy rica en información atómica y molecular, brindando una ventaja significativa sobre las actuales espectroscopías convencionales de absorción.

Cabe destacar que si bien mediante este modelo teórico es admisible la presencia de patrones de interferencia en un espectro de emisión Raman, ningún modelo actual permite calcular de manera puramente teórica la estructura fina de un espectro experimental RRS.

Claramente, es necesario aún un gran trabajo de interpretación y desarrollo teórico en este novedoso campo de la física atómica.

## IV.3 - <u>Discusiones Finales</u>

Por lo visto en esta sección, la existencia de algún tipo de información de entorno químico en un espectro de dispersión Raman es posible. En particular, es esperable la presencia de información de interferencia, debido a la interacción del fotoelectrón con los átomos vecinos, similar a aquella contenida en un típico espectro EXAFS de absorción. Aun así, es claramente necesario un mejoramiento de los modelos teóricos actuales a fin de explicar, interpretar y predecir la riquísima estructura fina que presenta un espectro Raman de rayos X, la cual será evidenciada en los siguientes capítulos. Aun así, deben considerarse algunas de las ventajas que presenta la espectroscopía Raman: al removerse el ensanchamiento debido a la vida media finita del hueco en la capa 1s, sumado al hecho de que el pico, y por consiguiente su estructura fina, se ve ensanchado al emplear energías incidentes suficientemente por debajo a la del umbral de absorción K (ver Fig. 4.4), sería posible con esta técnica obtener información mucho más detallada que con cualquier Espectroscopía de absorción actual.

#### IV.4 - Referencias

- **4.1.** G. Brown y D.E. Moncton, *Handbook on Synchrotron Radiation* **3**, North Holland Publishing Company (1991).
- **4.2.** W. Schülke, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 7557 (2001).
- **4.3.** A. Kotani y S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).

- 4.4. P. Eisenberger, P. M. Platzman y H: Winick, Phys. Rev. B. 13, 2376 (1976).
- **4.5.** P. Eisenberger, P. M. Platzman y H. Winick, *Phys. Rev. Lett.* **36,** 623 (1976).
- **4.6.** W. Schülke, *Inelastic scattering by electron excitations, Handbook on Synchrotron Radiation*, cap. 15, ed. por G. Brown y D.E. Moncton (North Holland, Amsterdam, 1991).
- 4.7. M. Krause y J. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data 8 329 (1979).
- **4.8.** J. Tulkki y T. Åberg, *J. Phys. B* **13,** 3341 (1980).
- 4.9. P. Suortti, Phys. Stat. Sol. b91, 657 (1979).
- **4.10.** T. Aberg y J. Tulkki, *Inelastic X-Ray Scattering Including Resonance Phenomena, Atomic Inner-Shell Physics*, cap. 10, ed. por B. Crasemann (Plenum Press, New York, 1985).
- **4.11.** J. Tulkki y T. Åberg, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **15** L435 (1982).
- **4.12.** A. Akhiezer y V. Berestetskii, *Quantum Electrodynamics*, New York: Wiley (1965).
- **4.13.** T. Aberg, *Inner-Shell and X-ray Physics of Atoms and Solids*. Ed. por D J Fabian, H Kleinpoppen y L M Watson, New York: Plenum, 251 (1981).
- **4.14.** P. Suortti, V. Eteläniemi, K. Hämäläinen y S. Manninen, *Journal de Physique* **48** C9-831 (1987).
- **4.15.** S. Manninen, P. Suortti, M. Cooper, J. Chomilier y G. Loupias, *Phys. Rev. B* **34**, 353 (1986).
- **4.16.** K. Hämäläinen, D.P. Siddons, J.B. Hastings y L.E. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2850 (1991).



# Determinación de la Estructura Fina del Espectro Raman de Rayos X en Metales de Transición

En este capítulo se analizan los espectros Raman pertenecientes a distintas muestras puras y compuestos de metales de transición. Las mismas se irradiaron con radiación de sincrotrón monocromática con energía menor, y cercana, a la energía perteneciente al umbral de absorción K del elemento de interés.

Los espectros se analizaron con programas específicos a fin de ajustar expresiones teóricas a los espectros experimentales. Luego, se determinaron los residuos en la región de baja energía de los picos y se aplicó un procedimiento de suavizado FFT, tomando en cuenta la función instrumental del sistema de detección. Empleando un sistema de detección de baja resolución en energía se pueden observar cambios en la estructura fina de los picos RRS. Se observa además que estos cambios dependen del entorno químico del átomo absorbente. De esta manera, analizando el patrón de oscilación presente en la cola de baja energía del pico Raman medido, se puede determinar el ambiente químico del elemento bajo estudio, confirmando la predicción teórica del Capítulo anterior. Como se discutirá a lo largo de los próximos Capítulos, este comportamiento pude ser utilizado para sentar las bases de una nueva técnica espectroscópica para caracterización estructural.

## V.1 - Mediciones y Tratamiento de Datos

Las mediciones se realizaron en la estación XRF de la línea D09B-XRF [5.1] del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) [5.2] de Campinas, Brasil. Como se mencionó anteriormente, este sincrotrón opera a una energía nominal de 1.37 GeV con una corriente máxima de 250 mA en modo multibunch, emitiendo fotones con una energía crítica de 2.08 KeV. La línea XRF esta equipada con un doble cristal

monocromador tipo *channel-cut*, con una resolución de energía de  $\approx 3$  eV @ 10 KeV usando un cristal de Si(111). Para las mediciones realizadas en este capítulo, el haz incidente fue colimado a través de *slits* ortogonales a un tamaño de 1 mm x 1 mm y monitoreado con cámaras de ionización, resultando en un flujo sobre la muestra de  $\approx 10^8$  fotones por segundo @ 10 KeV. El sistema de detección fue del tipo dispersivo en energía y se utilizó un detector de estado sólido Ultra-LEGe con una ventana de Be de 8  $\mu$ m con una resolución en energía de 158 eV para la línea Mn-K $_{\alpha}$ . El procesamiento de pulsos se realizó a través de un amplificador rápido de forma triangular y el espectro fue procesado y colectado con un MCA 8K.

La geometría utilizada en este capítulo fue la típica configuración 45°-45° en el plano de las órbitas para reducir dispersiones Rayleigh y Compton. Las mediciones se llevaron a cabo en atmosfera de aire, tomando en cuenta la absorción del mismo.

Aunque el valor energético del borde de absorción K no es necesario para el procesamiento de datos, el conocimiento del mismo es importante a fin de corroborar que la calibración en energía fuera la correcta. Es necesario asegurar que la energía de los fotones incidentes está por debajo del umbral de absorción, esto es, que no se produzcan procesos fluorescentes. Con este objetivo, se realizó un barrido de la energía incidente alrededor del umbral de absorción en cada una de las muestras estudiadas. Este paso se llevó a cabo barriendo una región de 40 eV alrededor del umbral de absorción en pasos de 1 eV con un tiempo de adquisición de 5 segundos por punto.

Las muestras estudiadas fueron las siguientes:

- \* Láminas puras de Mn, Fe y Cu (pureza >99.9%) con un espesor de 7.5 μm.
- \* Pastillas de polvo de óxido compactado (pureza >99%) de  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ , FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O y CuO con un espesor de ~1 a 2 mm.

Este capítulo (al igual que los capítulos VI, VIII y IX) se centra en el estudio de muestras compuestas por metales de transición debido a su importancia y amplia aplicación en ciencia de materiales, y en particular en dispositivos tecnológicos.

En el caso de las muestras de Mn, las mismas se irradiaron con un haz de fotones monocromáticos con una energía de 6450 eV, esto es, 89 eV por debajo del borde de absorción K del Mn en su estado puro. Las muestras de Fe se irradiaron con fotones monocromáticos de 7022 eV (90 eV por debajo del umbral de absorción K de Fe puro), mientras que las muestras de Cu se irradiaron con radiación monocromática de 8915 eV, es decir, 64 eV por debajo del borde de absorción K del Cu en su estado puro.

A pesar de que un haz incidente con una energía lejana del borde de absorción hace decrecer significativamente la intensidad de la señal Raman [5.3] (Fig. 4.5), una energía incidente muy cercana a la del valor del borde de absorción causa que el ancho del espectro Raman se aproxime a la delgada línea fluorescente [5.4] (Fig. 4.4), donde las oscilaciones motivo de este estudio pueden ser observadas sólo con el uso de espectrómetros de altísima resolución.

El tiempo de medición fue de 6500 segundos para cada muestra de Mn, 3500 segundos para cada espécimen de Fe y 3600 segundos para cada una de las muestras de Cu.

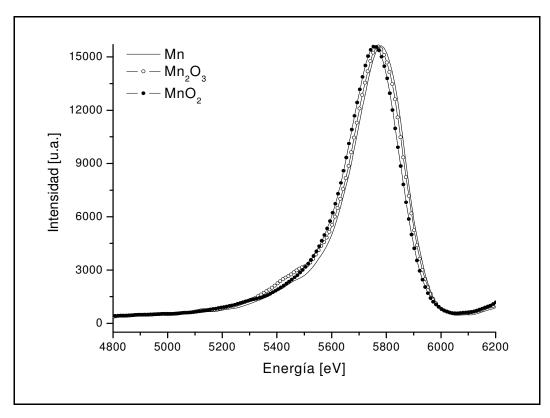
A modo ilustrativo, la Figura 5.1 presenta el espectro Raman de rayos X obtenido para cada una de las muestras de Mn estudiadas. Evidentemente, es necesario realizar un tratamiento de datos sobre los espectros Raman a fin de discriminar con claridad el entorno químico de cada una de las muestras de Mn estudiadas.

A fin de aislar y estudiar el patrón de oscilaciones contenido en la característica cola que se extiende hacia bajas energías en el pico Raman, se utilizaron 2 programas para análisis de espectros: Peakfit [5.5] y TableCurve [5.6].

Haciendo uso del primero de estos programas, se procedió a ajustar el pico Raman con la expresión utilizada para estos fines descrita en el Capítulo II:

$$Y = \Phi \int_0^{E_i - \Omega_L - E_F} \frac{E}{(\Omega_K - \Omega_L - E)^2} e^{-\frac{(E_S - E)^2}{2\delta^2}} dE$$
 (5.1)

donde  $E_i$  es la energía de los fotones incidentes,  $E_S$  la energía de los fotones dispersados, el termino Gaussiano da cuenta de la función instrumental, el factor  $\delta$  representa la resolución del detector y  $\Phi$  es una constante que da cuenta de la intensidad incidente, ángulos sólidos, eficiencia del detector, etc.



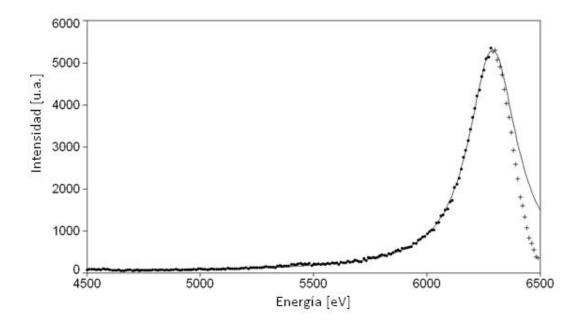
<u>Figura 5.1</u>: Comparación entre los espectros Raman de rayos X de las muestras Mn,  $Mn_2O_3$  y  $MnO_2$ . Energía de los fotones incidentes de 6450 eV.

Si bien el ajuste logrado con esta expresión era aceptable, la información de interés para nuestra investigación se encuentra contenida exclusivamente en la cola de baja energía del pico Raman. Se procedió entonces a ajustar el pico desde el centro del mismo, esto es, el canal de máxima amplitud, hacia la zona de bajas energías, abarcando una zona de varios centenares de eV. El ajuste de datos más preciso en esta zona se logró, empleando el software TableCurve, utilizando un decaimiento del tipo Lorentziano:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_0)^2 + \omega^2}$$
 (5.2)

donde  $y_0$  es el corrimiento de línea de base, A el área bajo la curva,  $x_0$  el centro del pico y  $\omega$  es el ancho a altura media del mismo (FWHM). Se hace notar que los parámetros del modelo Lorentziano (ecuación 5.2) son similares a los parámetros definidos para el modelo Gaussiano usado en la expresión Raman de la ecuación 5.1; por lo tanto, ambos ajustes son similares como es de esperarse. El ajuste logrado con la expresión Lorentziana es en todos los casos más que aceptable (r2 > 0.999). Por otro lado, este alto grado de precisión en el ajuste es útil a fin de corroborar que los residuos obtenidos entre los espectros experimentales y el ajuste teórico logrado a través de esta expresión provean información física y no sean producto de un mero ajuste incorrecto de datos.

La Figura 5.2 muestra un espectro Raman de rayos X para la muestra de Fe puro y el ajuste de su cola a través del decaimiento Lorentziano descrito por la ecuación 5.2. Se utilizó una energía de haz incidente de 7022 eV.



<u>Figura 5.2</u>: Espectro Raman de rayos X para muestra de Fe puro con energia incidente de 7022 eV. La línea sólida representa el ajuste de datos empleando la ecuacion 5.2.

En el residuo, resultante entre el espectro Raman experimental y el ajuste de datos teórico, se aplicó un procedimiento de suavizado del tipo *Fast Fourier Transform* (FFT).

Los espectros experimentales suelen estar contaminados por ruido originado principalmente por la estadística del experimento en si, como así también del proceso de medición.

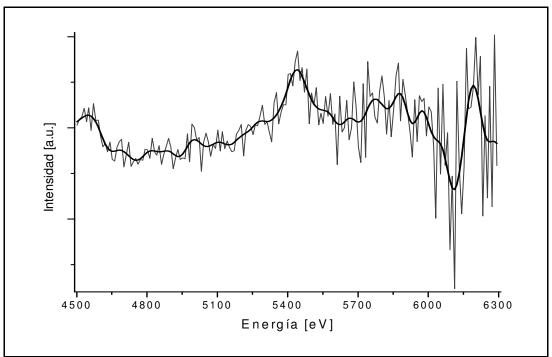
En este capítulo, como así también en los subsiguientes, se emplea un método estándar de suavizado basado en la descomposición de frecuencias de la señal [5.7]. El procedimiento de suavizado se aplica considerando una función instrumental Gaussiana con un semiancho ( $\sigma$ ) de 60 a 68 eV, dependiendo del detector utilizado. Para el detector usado en las mediciones realizadas en este capítulo, el semiancho considerado es de 68 eV. El proceso de suavizado se realiza por la remoción de componentes de Fourier con frecuencias mayores que  $(1/n\Delta t)$ , donde n es el número de puntos considerados a un cierto tiempo y  $\Delta t$  es el espacio temporal entre dos puntos adyacentes. La función utilizada para remover los componentes de alta frecuencia es una parábola con su máximo valor de uno a frecuencia cero y disminuyendo a cero a la frecuencia de corte. Los parámetros de esta función parabólica son determinados por el número total de puntos y el número de puntos considerados a un mismo tiempo; a mayor número de puntos considerados, mayor el grado de suavización. A través de la supresión de componentes de alta frecuencia, el ruido asociado con ellas puede ser eliminado. Este procedimiento trabaja como un perfecto filtro pasa-bajo donde la frecuencia de corte cumple el rol de un parámetro durante el análisis.

Este tipo de filtros ofrecen un muy importante sentido físico a la hora de estudiar datos experimentales, en oposición a aquellos métodos que poseen bases puramente matemáticas, como por ejemplo los métodos basados en promedios ponderados.

La Figura 5.3 muestra el residuo Raman producto del ajuste mostrado en la figura 5.2 para una muestra de Fe puro. La línea color gris y color negra muestran los residuos antes y después del suavizado con el procedimiento FFT, respectivamente.

# V.2 - Resultados y Discusiones

Como era de esperarse, la sección eficaz del proceso de dispersión Raman es resonantemente aumentada a medida que la energía de los fotones incidentes se acerca al borde de absorción K de cada elemento; en adición, el pico Raman se vuelve cada vez más intenso, dominando sobre otros picos de dispersión como el pico Compton [5.8]. Este comportamiento se observa en todas las muestras. En el caso de los óxidos, el pico Raman cambia su máxima energía (correspondiente a un electrón excitado con energía cinética igual a cero) de acuerdo con la ecuación 1.2. Cada pico Raman varia levemente su posición desplazándose hacia la zona de bajas energías unos pocos electrón volts debido al cambio en la energía del borde de absorción K, como puede apreciarse en la Fig. 5.1 para las muestras de Mn.



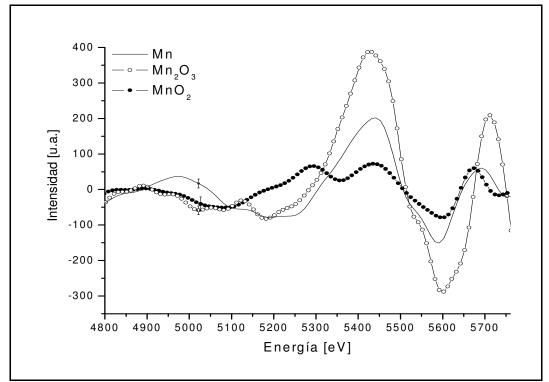
<u>Figura 5.3</u>: residuo Raman para muestra de Fe puro. Línea gris: residuo antes del suavizado; línea negra: residuo luego del suavizado FFT.

Se debe aclarar que los resultados de este trabajo no toman en cuenta contribuciones debidas a efectos de *bremsstrahlung* o divergencia infrarroja. Estos efectos contribuyen principalmente en las áreas de más baja energía del espectro, no afectando significativamente el rango de los picos dispersados, es decir, la región del espectro de interés para este trabajo. Por otro lado, los efectos debidos al *bremsstrahlung* se traducen como funciones suaves y continuas de la energía que no

interfieren con las rápidas variaciones en el espectro que son motivo de este estudio [5.9]. Más aún, estos efectos tienen la misma distribución energética en todas las muestras estudiadas, siendo las mismas compensadas en la comparación entre residuos.

Acerca de efectos de autoabsorción, los mismos no se han sido tomados en cuenta en este trabajo. Esto se debe a que tanto los fotones incidentes como dispersados poseen una energía por debajo de la energía del umbral de absorción, ocasionando que la absorción de los mismos sea relativamente débil, y por lo tanto su influencia despreciable. Por otro lado el volumen de prueba es prácticamente constante para todo el rango de energías detectado, lo cual exime de la necesidad de realizar correcciones de autoabsorción [5.10].

Esta baja absorción permite además una mayor penetración de los rayos X en la muestra, logrando así mejores estudios en profundidad, como se verá en detalle en Capítulos VIII y IX. Por otro lado, la baja dosis, comparada con la de otras técnicas, depositada en muestra vuelve este método notoriamente útil a la hora de estudiar muestras radio-sensibles, como por ejemplo muestras biológicas.



<u>Figura 5.4</u>: residuos Raman ente los espectros experimentales y el ajuste de datos, usando la Ec. 5.2, para las muestras MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn. Barras de error basadas en estadística de Poisson.

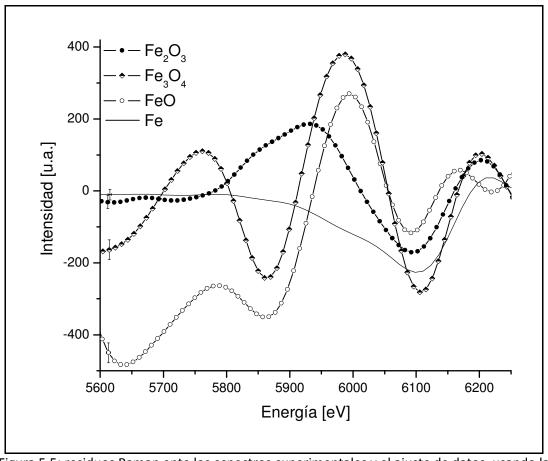
Por otro lado, no se espera la aparición de errores sistemáticos debido a la simplicidad del experimento en sí. Debido además a que cada espectro se obtiene a un ángulo fijo, cualquier efecto de *standing wave* en la superficie es despreciable, produciendo (eventualmente) pequeñas variaciones en la intensidad total medida, sin afectar el patrón de oscilaciones del espectro Raman.

Las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 muestran los residuos de la cola del pico Raman (empezando justo debajo del centro del pico) entre el espectro medido y el ajuste teórico, luego del proceso de suavizado, para las muestras de Mn, Fe y Cu, respectivamente. También se añadieron barras de error a la intensidad de los residuos, considerando una distribución de Poisson sobre la intensidad total del espectro Raman; esto es, una desviación de  $n^{1/2}$ , donde n es el número de cuentas en el canal. En la escala de energías se considero una desviación de 2 eV para el caso de los espectros Raman de Mn, 3 eV para los compuestos de Fe y 4 eV para el caso de las muestras de Cu, siendo los mismos provenientes del ancho de banda energético del haz incidente. Cabe destacar que, a fin de realizar una mejor comparación entre las intensidades relativas de las oscilaciones presentes en cada uno de los residuos Raman, se normalizaron las amplitudes máximas de todos los espectros RRS, como se muestra en la Fig. 5.1 para el caso de las muestras de Mn.

Como se puede apreciar en general de las figuras 5.4 a 5.6, los residuos RRS pertenecientes a los óxidos son ciertamente diferentes entre si, y particularmente distintos a los residuos pertenecientes a los elementos en su estado puro.

Analizando los patrones de oscilación presentes en las muestras de Cu, Fig. 5.6, se puede apreciar que el residuo perteneciente al compuesto Cu<sub>2</sub>O presenta oscilaciones suaves, similares a aquellas que podemos llegar a encontrar en el residuo RRS perteneciente al Cu en su estado puro. Sin embargo, en algunas regiones del espectro (ver región alrededor de 7490 eV y la región desde 7640 eV hasta el final del espectro), se encuentran oscilaciones muy similares a aquellas presentes en el residuo Raman del compuesto CuO. Se ve entonces que a partir de este simplísimo análisis cualitativo basado en la comparación directa de los patrones de oscilación de cada

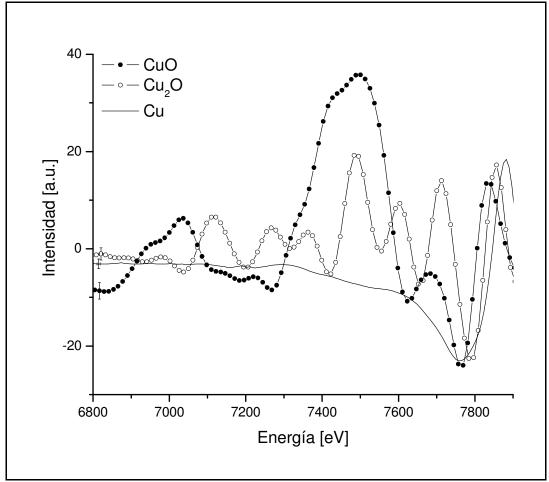
compuesto, permitió ya predecir que el compuesto Cu<sub>2</sub>O posee un estado de oxidación intermedio entre las otras muestras estudiadas (Cu y CuO).



<u>Figura 5.5</u>: residuos Raman ente los espectros experimentales y el ajuste de datos, usando la Ec. 5.2, para las muestras Fe2O3, Fe2O4, FeO y Fe. Barras de error basadas en estadística de Poisson.

Interesante información puede ser obtenida de la simple observación de los patrones RRS pertenecientes a los compuestos de Fe en la Fig. 5.5. Fijando la atención en el patrón de oscilación perteneciente al compuesto  $Fe_3O_4$ , óxido mixto Fe(II,III), se puede observar que el mismo presenta oscilaciones muy similares a aquellas presentes en el patrón del compuesto FeO (óxido Fe(II)) desde aproximadamente 6100 eV hacia la región de baja energía. Por otro lado, este patrón Raman de Fe3O4 presenta oscilaciones muy similares a aquellas que pueden encontrarse en el patrón perteneciente al compuesto  $Fe_2O_3$  (óxido Fe(III)). Puede advertirse entonces que el patrón Raman del compuesto de Fe(II,III) resulta ser efectivamente una mixtura de los patrones Raman de los compuestos Fe(II) y Fe(III). Además, considerando los patrones

Raman pertenecientes a los óxidos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fig. 5.5, y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fig. 5.4, se puede observar que ambos residuos presentan un patrón de oscilaciones muy similar, tanto en la posición como en las intensidades relativas de las oscilaciones, en todo el rango estudiado. Esta similitud entre patrones es de esperarse, ya que estos compuestos presentan el mismo estado de oxidación, perteneciendo además a metales de transición de números atómicos contiguos.



<u>Figura 5.6</u>: residuos Raman ente los espectros experimentales y el ajuste de datos, usando la Ec. 5.2, para las muestras CuO, Cu₂O y Cu. Barras de error basadas en estadística de Poisson.

Estas simples consideraciones, basadas en comparaciones puramente cualitativas, evidencian ya que los patrones de oscilación presentes en los residuos Raman exponen información de entorno químico y no son provenientes de un mero ajuste incorrecto de datos.

### V.3 - Corolario del Capítulo

Los resultados mostrados en las figuras de este capítulo señalan la existencia de una clara diferencia entre los residuos Raman de las muestras estudiadas, es decir, el entorno químico de metales de transición. Estos resultados sugieren la posibilidad de realizar caracterizaciones estructurales por medio de la dispersión Raman resonante de rayos X usando un sistema dispersivo en energía combinado con radiación de sincrotrón.

Una técnica basada en la dispersión Raman para la determinación de ambientes químicos ofrecería la oportunidad de estudiar el estado de oxidación de diversos tipos de muestras, como muestras minerales, ambientales y biológicas, o muestras en las cuales una completa caracterización es imposible de realizarse por otros métodos, como técnicas convencionales de absorción.

Entre las perspectivas futuras inmediatas figuran el análisis de estos patrones de oscilación RRS por medio de un procedimiento *Fast Fourier Transform* (FFT) con el objeto de estudiar sólo frecuencias características y evitar así cualquier efecto secundario. Se debe considerar también el Análisis por Componentes Principales (PCA), donde el procedimiento se realiza sobre el espectro crudo proveniente del multicanal, esto es, sin necesidad de ningún tipo de ajuste sobre la cola Raman, lo cual permitiría identificar la estructura fina del espectro Raman a segundos de ser colectado el espectro. Los primeros resultados logrados con esta técnica de PCA muestran resultados más que alentadores a este respecto.

En esta temprana etapa de investigación es tal vez demasiado pronto discutir las ventajas y desventajas que puede presentar este tipo de técnica sobre las convencionales, aunque muchas de ellas serán evidenciadas a lo largo de los siguientes capítulos. Sin embrago, un posible beneficio importante radica en la posibilidad de utilizar espectrómetros convencionales de FRX para la realización de análisis estructurales a través del empleo de monocromadores o blancos secundarios. En adición, espectrómetros portátiles con blancos secundarios, o ánodos de elementos adecuados, podrían ser usados *in situ* para el análisis de óxidos en muestras ambientales, arqueológicas o artísticas. A conocimiento del autor de este trabajo, no

existen tales espectrómetros en la actualidad. A las ventajas de una posible técnica basada en este proceso, deben sumarse aquellas que son características de las técnicas de emisión, como la versatilidad en las geometrías de aplicación. Se ejemplificará a este respecto en Capítulos VIII y IX.

Acerca de los procesos atómicos que dan origen a las estructuras que forman los patrones de oscilación presentes en la estructura fina del espectro Raman, se centrará el próximo capítulo.

## V.4 - Referencias

- **5.1**. C. A. Pérez, M. Radke, H. J. Sánchez, H. Tolentino, R. T. Neuenshwander, W. Barg, M. Rubio, M. I. Silveira Bueno, I. M. Raimundo y J. R Rohwedder. *X Ray Spectrom.* **28**, 320 (1999).
- **5.2**. A. R. D. Rodrigues, R. H. A Farias, M. J. Ferreira, G. S. Franco, L. C. Janhnel, L. Lin, A. C. Lira, R. T. Neuneschwander, C. Pardine, F. Rafael, A. Rosa, C. Scorzato, , C. E. T. Goncalves da Silva, A. Romeu da Silva, P. F. Tavares, D. Wisnivesky y A. Craievich. *Proceedings of the Particle Accelarator Conference* PAC97, Vancouver (1997).
- **5.3**. A. Kotani y S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 201 (2001).
- **5.4**. P.Eisemberger, P.M. Platzman y H. Winick, *Physical Review Letters* **36**, 623 (1976).
- **5.5**. PeakFit v4.12 for Windows, Copyright 2003, SeaSolve Software Inc., Portions Copyright 2000-2003 SYSTAT Software Inc.
- **5.6**. TableCurve v1.11 for Windows. Copyright 1993, AISN Software.
- **5.7**. Q. Zhang, R. Aliaga-Rossel y P. Choi. *Meas. Sci. Technol.* **17**, 731 (2006).
- 5.8. H. J. Sánchez, M. C. Valentinuzzi y J. J. Leani. J. Anal. At. Spectrom. 27, 232 (2012).
- **5.9**. Y. Bannett, D. Rapaport y I. Freund, *Phys. Rev. A.* **16**, 1977 (2011).
- **5.10**. H. Hayashi, Y. Udagawa, W.A. Caliebe y C.-C. Kao, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 125 (2003).



# Evidencia Experimental de Información de Interferencia Interatómica en el Espectro Raman de Rayos X

En este capítulo se aislaron las oscilaciones presentes en la estructura fina del espectro Raman de rayos X, mostradas en el capítulo anterior. A fin de comprender y estudiar los procesos físicos que dan origen a estos patrones de oscilación, también se aislaron las oscilaciones existentes en los espectros de absorción de los mismos compuestos, obtenidos a partir de un típico experimento de EXAFS. Luego de un simple procesamiento de datos, tomando en cuenta la resolución experimental del sistema de detección, se realizó una comparación directa entre los patrones de oscilación presentes en ambos experimentos. Se observa una notable similitud entre ambas estructuras en todos los compuestos estudiados, tanto en la posición energética como en la intensidad relativa de las oscilaciones.

Se observó así, por primera vez, información de interferencia, es decir modulaciones del tipo EXAFS, en un espectro Raman de rayos X utilizando un sistema EDS de baja resolución en energía.

Este resultado abre la posibilidad de emplear la dispersión Raman de rayos X en una nueva técnica espectroscópica de emisión para la caracterización de ambientes químicos utilizando un sistema de detección del tipo EDS de baja resolución y rápida adquisición de datos.

#### VI.1 - Mediciones y Tratamiento de Datos

Todas las mediciones se realizaron en la estación XRF de la línea D09B-XRF del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de la ciudad de Campinas, Brasil, de igual manera que las descritas en el Capítulo V. Para las mediciones realizadas en este Capítulo, el haz incidente fue colimado a través de *slits* ortogonales a un tamaño de

1 x 1 mm y monitoreado con cámaras de ionización. El sistema de detección fue del tipo dispersivo en energía y se utilizó un detector de estado sólido Ultra-LEGe con una ventana de Be de 8  $\mu$ m con una resolución en energía de 158 eV para la línea Mn-K $_{\alpha}$ .

Los espectros Raman de rayos X se colectaron de la forma descrita en el capítulo anterior. En el caso de las muestras de Mn, las mismas se irradiaron con un haz de fotones monocromáticos con una energía de 6450 eV, esto es, 89 eV por debajo del borde de absorción K del Mn en su estado puro. Las muestras de Fe se irradiaron con fotones monocromáticos de 7022 eV (90 eV por debajo del umbral de absorción K de Fe puro), mientras que las muestras de Cu se irradiaron con radiación monocromática de 8915 eV, es decir, 64 eV por debajo del borde de absorción K del Cu en su estado puro. Luego de obtener los residuos, producto del ajuste de la cola de los espectros Raman con el decaimiento Lorentziano, Ec. 5.2, se realizó la suavización en los mismos mediante un procedimiento de FFT considerando una función instrumental Gaussiana con un semiancho ( $\sigma$ ) de 68 eV. Los residuos Raman resultantes se muestran en las Figuras 5.4 a 5.6 para los compuestos de Mn, Fe y Cu, respectivamente.

La técnica de Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure) refiere a las oscilaciones del coeficiente de absorción de rayos X en el lado de altas energías del borde de absorción. Dichas oscilaciones pueden extenderse, dependiendo del elemento analizado y de su entorno químico, más de 1000 eV por encima del umbral. Este fenómeno, conocido hace 80 años, tiene su origen en la modificación del estado final del fotoelectrón emitido debido a la presencia de átomos vecinos al átomo excitado [6.1,6.2]. Para átomos aislados, el coeficiente de absorción decrece monótonamente como función de la energía más allá del borde. Para átomos en una molécula, o insertos en una fase condensada, las variaciones del coeficiente de absorción a energías por encima a las del umbral de absorción exhiben una compleja estructura fina llamada comúnmente EXAFS. La reciente disponibilidad de facilidades sincrotrón de última generación permitió establecer a EXAFS como una técnica sumamente difundida para caracterizaciones estructurales [6.3-6.6]. Esta técnica es especialmente valiosa para análisis estructurales de algunos sistemas químicos, como los biológicos, donde métodos convencionales de difracción no son aplicables.

A partir del análisis del patrón de oscilación EXAFS, es decir de la posición e intensidad relativa de los picos, es posible obtener importante información de entorno químico, como el número y tipo de átomos vecinos y la distancia interatómica entre los mismos y el átomo absorbente. Básicamente, el procedimiento para obtener un espectro EXAFS de absorción consiste en realizar un barrido de la energía incidente, desde energías apenas por debajo a las del umbral hasta varios cientos de eV por encima del mismo. Es claro que la muestra analizada debe ser sumamente delgada, a fin de permitir la detección de los rayos X transmitidos (típicamente, del orden de los micrones).

A fin de obtener los espectros de absorción, se utilizaron a modo de muestras láminas puras (pureza >99.9%) de Mn,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ , Fe,  $Fe_2O_3$ , Cu,  $Cu_2O$  y CuO con un espesor de 7.5  $\mu$ m.

Con el sistema montado en geometría de transmisión (haz incidente, muestra y detector en la misma línea) se procedió a colectar el espectro de absorción extendido del borde K de cada una de las muestras mencionadas. Este paso se llevó a cabo barriendo una región de varios cientos de eV alrededor del umbral de absorción, en pasos de 1 eV, con un tiempo de adquisición de 5 segundos por punto en una región de 40 eV alrededor del borde, mientras que el tiempo de adquisición fue de 2 segundos en regiones más alejadas del umbral de absorción K.

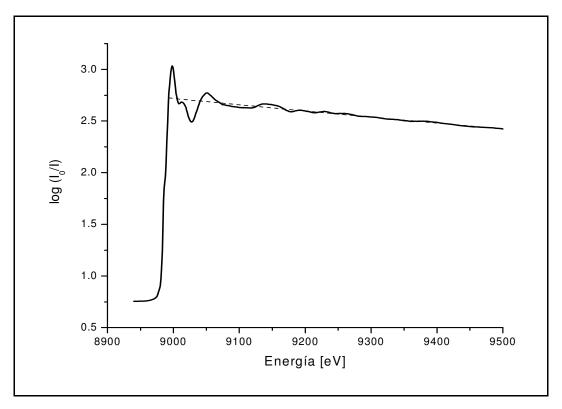
El siguiente paso consistió en aislar las oscilaciones EXAFS presentes en el espectro. Para ello, se utilizó un decaimiento del tipo [6.6]

$$y = a + b^* E^{3/2} \tag{6.1}$$

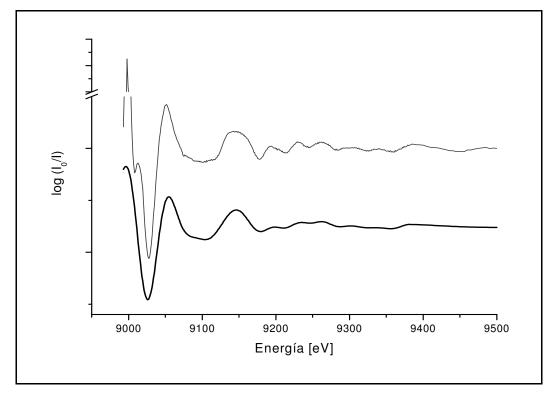
donde a y b son parámetros de ajuste. Se muestra la curva de ajuste en la Fig. 6.1 para la muestra de CuO.

La Figura 6.1 muestra el espectro de absorción EXAFS medido a partir de la muestra de CuO. También en posible observar en el mismo el ajuste de datos con Ec. 6.1.

En la Figura 6.2 se puede apreciar el residuo entre el espectro EXAFS experimental y el ajuste de datos, Ec. 6.1., para la muestra de CuO.



<u>Figura 6.1</u>: espectro de absorción extendido para muestra de CuO. Se puede observar en línea de puntos el ajuste de datos (Ec. 6.1).



<u>Figura 6.2.</u>: residuo ente el espectro EXAFS experimental y el ajuste de datos, Ec. 6.1., para la muestra de CuO (curva en gris). Se muestra también el residuo suavizado, tomando en cuenta la resolución del sistema de detección (curva en negro).

A fin de realizar una comparación directa entre los residuos EXAFS y los residuos Raman, se tomó en cuenta la resolución experimental del sistema de detección, en este caso  $\sigma$  = 67 eV. El residuo EXAFS suavizado con el procedimiento de FFT descrito en el capítulo anterior se muestra también en la Fig. 6.2.

El mismo procedimiento de aislamiento y suavizado de los patrones de oscilación se llevó a cabo en cada una de las muestras estudiadas.

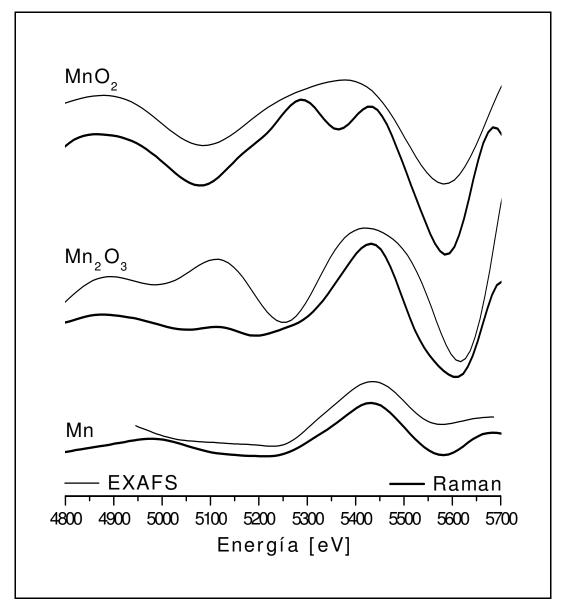
Posteriormente, y siguiendo las predicciones teóricas de la ecuación 4.6, se procedió a espejar en la escala de energía los residuos EXAFS, haciendo coincidir la posición energética del valle inmediatamente posterior a la línea blanca, con el valle inmediatamente previo al máximo del pico en los residuos Raman. Esta posición se mantuvo fija durante todo el procedimiento.

Finalmente para realizar una comparación directa entre los residuos de ambos experimentos, debe considerarse otro factor. Las oscilaciones presentes en la estructura fina del espectro Raman se hallan montadas sobre la cola del espectro, el cual aumenta su ancho a altura media, siguiendo un comportamiento similar al que puede apreciarse en la Fig. 4.4. Así, los patrones de oscilación EXAFS, debido a que los espectros Raman se obtuvieron a energías incidentes muy por debajo de la del borde de absorción K, deben ser re-escalados en energía. Se procedió entonces a cargar los residuos EXAFS en un programa [6.7] y se definió un parámetro que, multiplicando de manera directa la escala en energía, permitiera un reajuste de la misma en cada espectro. Este parámetro se dejó como variable en el ajuste, fijando como limites valores cercanos a los predichos por la figura 4.4, para evitar que el mismo divergiera.

Los valores de este parámetro de ajuste, que re-escaló la energía de cada residuo EXAFS, fueron del orden de 10 para las muestras de Mn, 9 para las de Fe y 6 para los compuestos de Cu.

#### VI.2 – Resultados y Discusiones

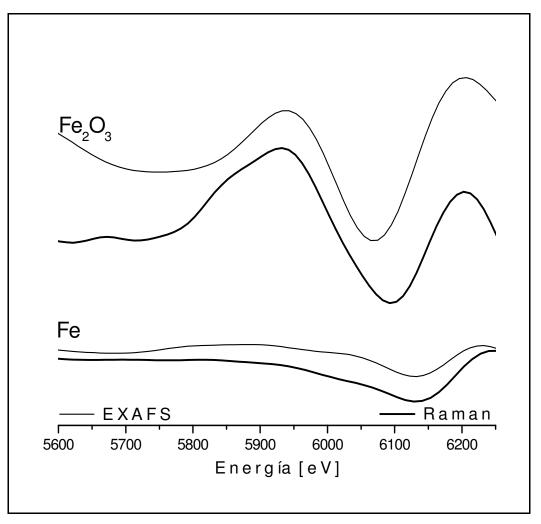
Las figuras 6.3 a 6.5 muestran comparaciones directas entre los residuos EXAFS y Raman de las muestras de Mn, Fe y Cu estudiadas, respectivamente.



<u>Figura 6.3</u>: comparación entre residuos EXAFS y Raman, luego del tratamiento de datos, para las muestras de Mn.

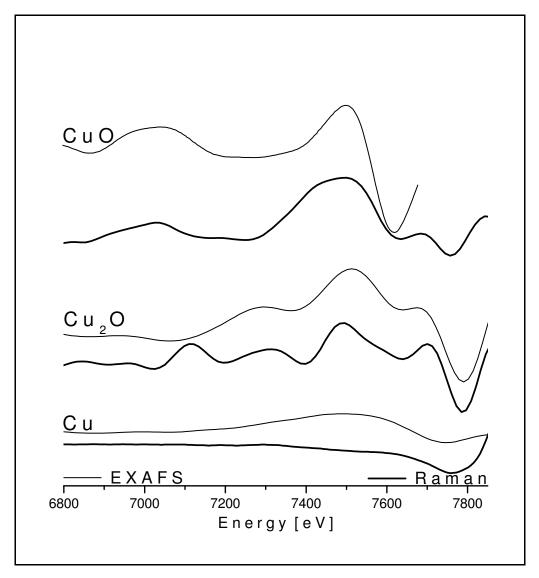
Como puede apreciarse en las figuras 6.3 a 6.5, los residuos EXAFS reproducen de manera notable el comportamiento general de las oscilaciones presentes en los residuos Raman de todos los compuestos estudiados, tanto en la posición energética de las oscilaciones como en su intensidad relativa. Puede observarse también que el patrón de oscilación Raman es, generalmente, más prominente que aquel presente en el residuo EXAFS. Esto puede explicarse considerando que, aunque ambos espectros están suavizados con el mismo parámetro de resolución experimental, el espectro

Raman esta naturalmente librado del ensanchamiento introducido por la vida media finita del hueco en la capa 1s [6.8], como se explicó anteriormente en el capítulo IV, dando lugar así a una estructura fina más detallada. Puede observarse también en el compuesto Cu<sub>2</sub>O de la figura 6.5, la existencia de un pico en el residuo Raman que no esta presente en el residuo análogo de EXAFS. No se halló explicación para la existencia de este pico en el espectro de emisión. Su energía, cercana a los 7115 eV, no corresponde a la energía de emisión de ningún elemento, ni tampoco a la de un pico escape. Se puede concluir que, tal vez, el espectro de emisión Raman posea en su estructura fina aún más información que la debida al fenómeno de interferencia del fotoelectrón excitado, es decir, a la información contenida en un espectro de absorción EXAFS.



<u>Figura 6.4</u>: comparación entre residuos EXAFS y Raman, luego del tratamiento de datos, para las muestras de Fe.

Los resultados expuestos en este capítulo explican el origen del patrón de oscilación presente en la estructura fina del espectro Raman de rayos X: el fotoelectrón excitado experimenta una interacción con los átomos vecinos al emisor, esto modifica la densidad de estados y la configuración de estado final del átomo, traduciéndose como patrones de interferencia en el espectro Raman de rayos X. Se confirman así los vaticinios teóricos que se desprenden del modelo de Tulkki y Åberg del capítulo IV.



<u>Figura 6.5</u>: comparación entre residuos EXAFS y Raman, luego del tratamiento de datos, para las muestras de Cu.

En este capítulo se muestra evidencia, por primera vez, de información de interferencia, es decir patrones de oscilación encontrados en un típico espectro EXAFS, en un espectro Raman de rayos X, utilizando un sistema EDS de baja resolución en energía y alta tasa de conteo.

Claramente, es posible entonces obtener información de interferencia interatómica de tipo EXAFS, es decir cantidad, tipo y distancia de átomos vecinos, a través del análisis de la estructura fina del espectro Raman de rayos X. Además de la obvia ventaja de que el mismo se colecta a energía incidente fija, la técnica Raman de rayos X puede aplicarse en varias geometrías gracias a que se trata de una técnica de emisión. Esta cualidad se explota en próximos capítulos de esta tesis.

## VI.3 - Conclusiones

Como se mencionó anteriormente, en este capítulo se confirman las predicciones teóricas realizadas a finales del capítulo IV, observando por primera vez información de interferencia en un espectro de dispersión, utilizando un sistema de detección del tipo EDS. Se explica así también el origen de los patrones de oscilación presentes en la estructura fina del espectro Raman de rayos X, observados en el capítulo V.

Este resultado sugiere la posibilidad de crear una nueva técnica para la caracterización de estructura local atómica basada en la dispersión Raman de rayos X. Además de las ventajas que poseen las técnicas de emisión sobre las convencionales de absorción como EXAFS, el espectro Raman se obtiene a energía incidente fija, es decir, no se requiere ningún barrido en energía de la radiación excitante. De esta manera, se puede obtener información de entorno químico utilizando un tubo de rayos X con un ánodo rotante constituido por elementos de interés, o simplemente usando un *target* secundario adecuado. Además, debido a la versatilidad de las técnicas de emisión, un sinnúmero de posibilidades aparecen de la combinación de esta herramienta analítica con otras técnicas de rayos X, como reflexión total para estudios superficiales, o incluso análisis tridimensionales mediante el uso de

espectroscopía Raman de rayos X en geometría confocal. Hacia estas novedosas aplicaciones se centrarán los Capítulos VIII y IX.

## VI.4 - Referencias

- **6.1**. R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **70**, 317 (1931).
- **6.2**. R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **75**, 468 (1932).
- 6.3. B.M. Kincaid y P. Eisenberger, Phys. Rev. Lett. 34, 1361 (1975).
- 6.4. R.E. Watson y M.L. Perlman, Science 199, 1295 (1978).
- 6.5. B.W. Batterman y N.W. Ashcroft, Science 206, 157 (1979).
- **6.6**. *Handbook on Synchrotron Radiation* **1A**, Edited by E.-E. Koch, North-Holland Publishing Company, Netherlands (1983).
- 6.7. MATLAB 6.1, The MathWorks Inc., Natick, MA (2000).
- **6.8**. K. Hämäläinen, D.P. Siddons, J.B. Hastings y L.E. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2850 (1991).



# Discriminación de Entorno Químico en Muestras Biológicas y Compuestos de Arsénico

En este capítulo se presentan los primeros resultados tendientes a la discriminación del entorno químico del átomo de calcio en diversas capas dentales y del átomo de arsénico en distintos compuestos por medio de la dispersión Raman resonante de rayos X, utilizando radiación monocromática de sincrotrón y un sistema dispersivo en energía.

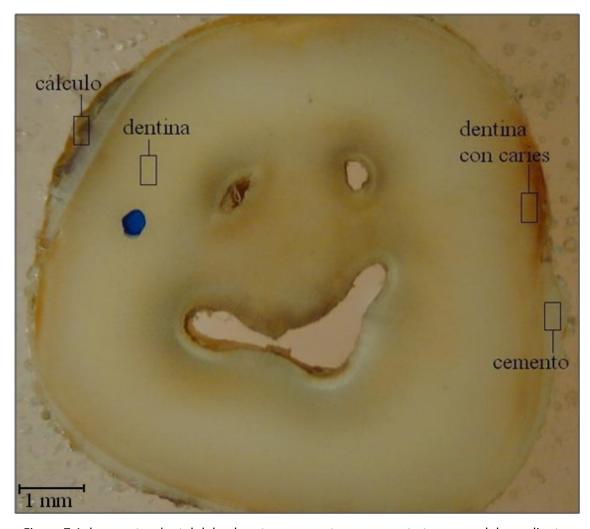
El objetivo de este capítulo es realizar una aplicación básica de esta nueva herramienta Raman, la cual permite realizar una caracterización estructural usando Espectroscopía de emisión, a muestras complejas como biológicas y de interés en ciencias de la salud.

Los resultados muestran que mediante el análisis de la estructura fina del espectro Raman es posible discriminar el entorno químico de un elemento bajo estudio, aun en muestras tan complejas como las biológicas o en aquellas donde el tipo de compuesto formado es de vital importancia para determinar la toxicidad del mismo.

#### VII.1 – Análisis de Muestras Biológicas

La correcta determinación de los elementos que componen una muestra biológica, su posterior cuantificación y la discriminación de entornos químicos, es un problema aún vigente en la actualidad. La complejidad que presentan las muestras biológicas a este respecto, debido a la diversidad de elementos livianos presentes en las mismas y a la variedad de los compuestos que forman, hacen que estas muestras, generalmente de gran interés en diversas ramas de la medicina, sean difícilmente caracterizables.

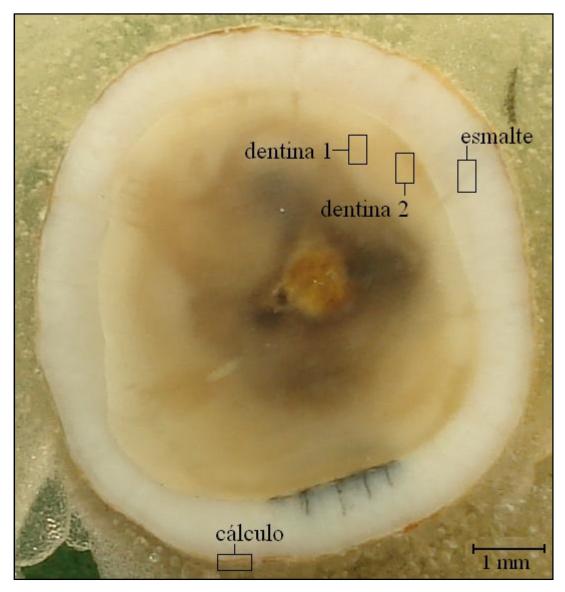
Las muestras biológicas analizadas en este capítulo consisten de cortes transversales de dos dientes humanos embebidos en una matriz de elementos livianos con espesores de ~1 mm y ~4 mm (Figura 7.1 y Figura 7.2, respectivamente). Las muestras fueron irradiadas en cuatro capas diferentes: dentina, dentina con caries, cemento y cálculo externo en el caso de la muestra dental delgada (Fig. 7.1); dentina en dos posiciones diferentes, esmalte y cálculo externo (con contribución de esmalte) en el caso de la muestra dental gruesa (Fig. 7.2).



<u>Figura 7.1</u>: la muestra dental delgada esta compuesta por un corte transversal de un diente humano embebido en una matriz liviana. Es posible observar en la misma los puntos de medición estudiados.

Las mediciones se llevaron a cabo en la estación XRF, línea D09B-XRF, sincrotrón LNLS de Brasil. El montaje y los detalles experimentales utilizados en esta experiencia son los mismos que los descritos en el Capítulo V. Se colimó el haz de la

radiación incidente a 400  $\mu$ m en la vertical y 500  $\mu$ m en la horizontal mediante la utilización de *slits* ortogonales. Se usó un detector de estado sólido Ultra-LEGe con una ventana de Be de 8  $\mu$ m con una resolución en energía de 158 eV para la línea Mn-K $_{\alpha}$ .



<u>Figura 7.2</u>: la muestra dental gruesa esta compuesta por un corte transversal de un diente humano embebido en una matriz liviana. Es posible observar en la misma los puntos de medición estudiados.

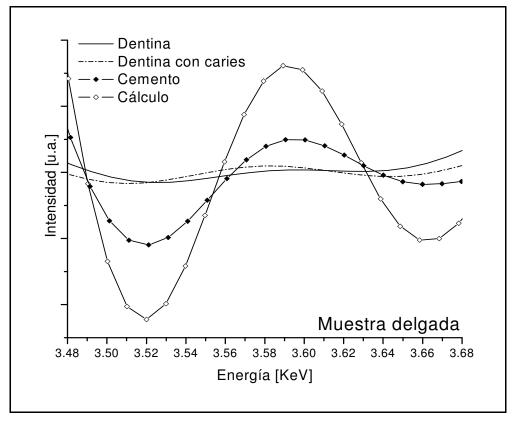
La geometría utilizada en esta experiencia fue la típica configuración 45°-45°. Las mediciones se llevaron a cabo en atmosfera de aire, tomando en cuenta la absorción del mismo.

La energía de los fotones incidentes se seleccionó en 3950 eV, es decir 88.5 eV por debajo del valor del umbral de absorción K del Ca. El tiempo de adquisición fue de 12000 segundos por cada capa estudiada en el caso de la muestra delgada y de 10000 segundos para la muestra dental gruesa.

Los espectros Raman de rayos X obtenidos fueron analizados con programas dedicados al análisis de espectros ([7.1,7.2]) para ajustar los datos experimentales mediante la utilización de una curva teórica. Para ello se procedió a ajustar el pico Raman desde el centro del mismo, esto es, el canal de máxima amplitud, hacia la zona de bajas energías, de igual manera a la explicada en el capítulo V. El ajuste de datos más preciso se logró en este caso, empleando el software TableCurve [7.2], utilizando un decaimiento del tipo logístico:

$$y = \frac{a_0 \exp\left(-\frac{x - a_1}{a_2}\right)}{a_2 \left[1 + \exp\left(-\frac{x - a_1}{a_2}\right)\right]^2}$$
(7.1)

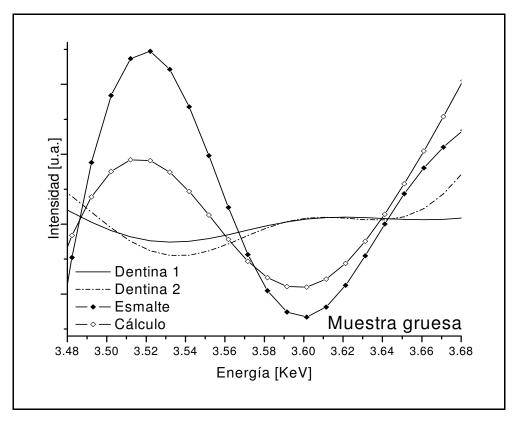
donde  $a_0$  es el área del pico,  $a_1$  su centro y  $a_2$  es el ancho de la distribución.



<u>Figura 7.3</u>: residuos entre el espectro Raman experimental y el ajuste de datos logístico para las capas de dientes estudiadas en la muestra dental delgada (ver Fig. 7.1).

Una vez determinados los residuos Raman entre la cola del espectro experimental y el ajuste de datos utilizando la ecuación anterior, se procedió, de la misma manera que el capítulo V, a aplicar un procedimiento de suavizado del tipo *Fast Fourier Transform* (FFT) [7.3], considerando una función instrumental Gaussiana con un semiancho ( $\sigma$ ) de 68 eV.

La figura 7.3 muestra los residuos Raman resultantes para las cuatro capas dentales estudiadas en la muestra dental delgada (Fig. 7.1). La figura 7.4 muestra lo propio para la muestra dental gruesa (Fig. 7.2).



<u>Figura 7.4</u>: residuos entre el espectro Raman experimental y el ajuste de datos logístico para las capas de dientes estudiadas en la muestra dental gruesa (ver Fig. 7.1).

Como puede apreciarse de las figuras 7.3 y 7.4, el patrón de oscilación de los residuos Raman pertenecientes al calcio de cada una de las capas dentales son distintos entre sí; sin embargo, en el caso de la muestra dental gruesa (Fig. 7.4), los residuos Raman del esmalte y del cálculo externo presentan patrones de oscilación muy similares. Un comportamiento análogo puede observarse en los patrones de

oscilación de los dos residuos de dentina. Por otro lado, los residuos Raman pertenecientes a la capas dentales de la muestra delgada (Fig. 7.3) presentan similitudes en los patrones de oscilación de ambas dentinas y también entre los residuos de las capas de cemento y cálculo externo. Más aún, en los residuos Raman de las capas de dentina estudiadas en ambas muestras los patrones de oscilación son todos muy similares, evidenciando que el calcio se encuentra, al menos de manera mayoritaria, en la misma estructura química en todas ellas. Así mismo, es notable la discrepancia en las estructuras Raman de las capas más externas de los dientes entre ambas muestras. Esto puede deberse a la complejidad de las muestras tratadas, ya que, aunque el calcio suele estar presente en dientes principalmente en la forma de hidroxiapatita, los resultados sugieren que otros compuestos de calcio, como whitlockita, brushita, carbonatos de calcio e incluso fosfatos tricálcicos y octocálcicos, pueden estar también presentes [7.4-7.12]. Más aún, la hidroxiapatita es una molécula muy flexible, por lo que, dependiendo del ambiente molecular, cambios en los residuos Raman debido a alteraciones en su estructura pueden ser también posibles.

Estos resultados de prueba son los primeros de su tipo y es necesario aun un importante trabajo de interpretación fina de los resultados. En adición, las muestras biológicas presentan una gran complejidad debido a que el elemento bajo estudio suele encontrarse en una variedad de estados y configuraciones. Aun así, el comportamiento observado en los residuos pudo ser usado para discriminar la estructura local del calcio presente en las distintas capas de una muestra biológica compleja como es una pieza dental.

# VII.2 – Análisis de Compuestos de Arsénico

La toxicidad de los compuestos de arsénico es ampliamente conocida. El arsénico puede encontrarse de manera natural, como por ejemplo en ceniza volcánica y material geológico, o de manera artificial como en pesticidas, residuos de industria minera, cenizas aéreas de compuestos de carbón, etc. [7.13-7.15]. En áreas ricas en arsénico, puede ocurrir polución de cultivos, de reservas de agua potable y suelos en

general, contaminando distintos eslabones de la cadena alimenticia, incluyendo a ganado y seres humanos [7.16,7.17].

Para realizar una evaluación realista del riesgo que representa el arsénico se debe determinar correctamente su especie química, debido a que su toxicidad y movilidad varían con el estado químico y su estado de oxidación. Las especies más tóxicas son As(III) y As(IV) inorgánicos, conocidos como arsenito o arsénico trivalente y arsenato o arsénico pentavalente, respectivamente. Por ejemplo, estudios *in vivo* indican que la toxicidad de compuestos reducidos de As como el arseniuro de galio (y por analogía, arsénico elemental (As) y arsenopirita (FeAsS)) son significativamente menores que compuestos inorgánicos de As conteniendo As(III) y As(V), debido principalmente a su baja solubilidad [7.18]. Sin embargo, bajo ingesta, compuestos reducidos de As son lentamente convertidos en As(III) inorgánico y/o As(V) [7.19].

La forma más común de exposición humana al arsénico es por ingestión de fluidos o alimentos contaminados. La contaminación de fuentes de agua y alimentos por As es un grave problema en salud pública, por lo que la correcta cuantificación y caracterización de las especies de arsénico representa un desafío de suma importancia en ciencia aplicada. A este respecto, varias técnicas para el análisis de este elemento han sido usadas y están establecidas en la actualidad. Análisis por Reflexión Total de Rayos X (TXRF, Total Reflection X-Ray Fluorescence), Espectrometría Óptica por Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), Espectrometría de Masa por Emisión de Plasma Acoplada Inductively Coupled Plasma-Máss Inductivamente (ICP-MS, Spectrometry), Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (HG-AAS, Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry) y Espectrometría de Absorción Atómica Electro-Térmica (ETAAS, Electro-Thermal Atomic Absorption Spectrometry) son las técnicas espectroscópicas más utilizadas.

Como se mencionó anteriormente, As(III) y As(V) son las especies más comúnmente encontradas en zonas acuíferas y en sedimentos y suelos en general, mientras que especies orgánicas de As han sido observadas en tejidos biológicos [7.20,7.21].

En general, la determinación de especies de arsénico demanda preconcentraciones químicas y procedimientos de separación, entre otros métodos de preparación de muestra, debido a que la mayoría del instrumental disponible presenta una carencia en la sensibilidad requerida para una determinación y selectividad directa. Los métodos analíticos frecuentemente utilizados para la separación y preconcentración de muestra son extracción de solvente [7.22], precipitación y coprecipitación, Cromatografía de Intercambio Iónico (IEC) [7.23], Cromatografía de Gases (CG) y Cromatografía Liquida de Alta *Performance* (HPLC) [7.24].

Corrientemente, los métodos analíticos mencionados en los últimos párrafos proveen información acerca de las concentraciones de arsénico. Especiación requiere otros tipos de técnicas como difracción de rayos X o de absorción de rayos X, como XANES o EXAFS.

Las mediciones se realizaron en la misma línea del LNLS de Brasil. El montaje y los detalles experimentales utilizados en esta experiencia son los mismos descritos en el capítulo V. Se colimó el haz de la radiación incidente a 0.5 mm en la vertical y 1 mm en la horizontal mediante la utilización de *slits* ortogonales. Se usó un detector de estado sólido Ultra-LEGe con una ventana de Be de 8  $\mu$ m con una resolución en energía de 158 eV para la línea Mn-K $_{\alpha}$ .

Las muestras de arsénico analizadas fueron dos muestras minerales en distintos estados de oxidación, As(III) y As(V), y dos formas biológicas, ácido de arsénico monometílico (MMA(V), *monomethylarsonic acid*) y ácido de arsénico dimetílico (DMA(V), *dimethylarsinic acid*). Las muestras fueron diluidas y depositadas en obleas de silicio, para luego permitirse su secado. La cantidad de líquido depositado en el reflector antes de la evaporación fue del orden de 20 µl por muestra.

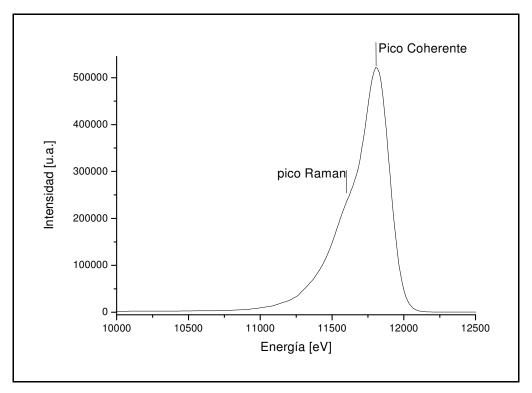
Estas muestras fueron irradiadas, en atmosfera de aire, con fotones monocromáticos de 11816 eV, es decir, 51 eV por debajo del umbral de absorción K del As. El tiempo de medición fue de 3600 segundos por muestra.

Las mediciones se llevaron a cabo en geometría de reflexión total. Debido a la escasa cantidad de muestra disponible, se utilizó esta técnica de medición debido a la alta relación señal-fondo, o pico-ruido, que la misma presenta [7.25]. A este respecto,

la reflexión total de rayos X permite la determinación de elementos minoritarios, e incluso trazas, mediante el único requerimiento de emplear un ángulo de radiación incidente pequeño. El detector se posicionó perpendicular (90°) respecto a la superficie de la muestra y bien cercano a la misma a fin de aumentar el ángulo sólido de detección.

Las muestras se colocaron en un portamuestra móvil con una resolución angular de 0.1 mrad y fueron posicionadas en condiciones de incidencia rasante a aproximadamente 1 mrad con respecto al haz incidente, a fin de producir la reflexión total de los fotones excitantes.

A modo de ejemplo, la Fig. 7.5 muestra el espectro medido de la muestra de arsénico monometílico (MMA(V)) en la región de interés. Se hace notar que el pico Raman del arsénico se encuentra montado sobre la cola del pico coherente. Esto no representa ningún problema para nuestra investigación, ya que, al no presentar la cola del espectro coherente ninguna oscilación, a lo sumo la presencia de la misma se traduce como un leve desplazamiento vertical de la estructura Raman objeto de nuestro estudio.



<u>Figura 7.5</u>: espectro medido de la muestra de arsénico monometílico (MMA(V)) en la región de interés.

Como es ya costumbre, los espectros Raman de rayos X obtenidos fueron analizados con programas dedicados al análisis de espectros ([7.1,7.2]) para ajustar los datos experimentales mediante la utilización de una curva teórica. Para ello se procedió a ajustar el pico Raman desde el centro del mismo, esto es, el canal de máxima amplitud, hacia la zona de bajas energías, de igual manera a la explicada en el capítulo V.

El ajuste de datos se llevó a cabo utilizando el software PeakFit [7.1], empleando la ecuación 5.1, debido al conveniente decaimiento Gaussiano que la misma presenta:

$$Y = \Phi \int_0^{E_i - \Omega_L - E_F} \frac{E}{(\Omega_K - \Omega_L - E)^2} e^{-\frac{(E_S - E)^2}{2\delta^2}} dE$$
 (7.2)

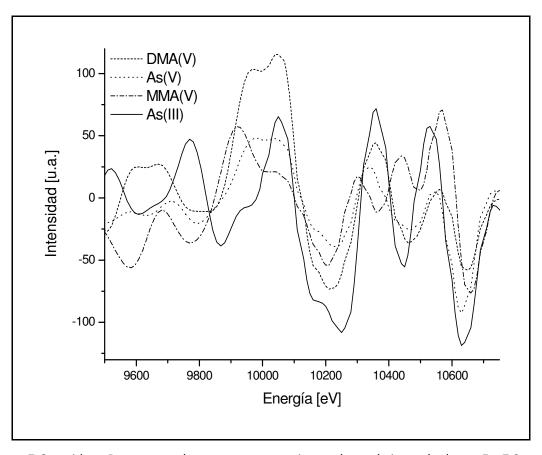
donde  $E_i$  es la energía de los fotones incidentes,  $E_S$  la energía de los fotones dispersados,  $\Omega_K$  y  $\Omega_L$  las energías de los bordes de absorción K y L, respectivamente. El término Gaussiano responde a la función instrumental, representando  $\delta$  la resolución del detector.  $\Phi$  es una constante que representa parámetros experimentales como la intensidad del haz incidente, ángulos sólidos, eficiencia del detector, etc. Las variables de ajuste a considerar en la ecuación anterior son el límite superior de la integral y el factor  $\Phi$ .

Nuevamente, en el residuo resultante entre el espectro Raman experimental y el ajuste de datos teórico, se aplicó un procedimiento de suavizado del tipo *Fast Fourier Transform* (FFT) [7.3], considerando una función instrumental Gaussiana con un semiancho ( $\sigma$ ) de 68 eV.

La Figura 7.6 muestra los residuos Raman de baja energía (empezando justo debajo del centro del pico Raman) entre el espectro medido y el ajuste teórico de la Ec. 7.2, luego del proceso del suavizado, para las muestras de arsénico.

Como puede apreciarse, los residuos Raman de las diferentes especies de arsénico presentan patrones de oscilación diferentes. Se hace notar que de los cuatro compuestos de arsénico estudiados, tres de ellos presentan el mismo estado de oxidación, por lo que es esperable que los residuos Raman presenten características muy similares en algunas regiones del espectro. Sin embargo, sobre todo en la región

de más baja energía, las cuatro estructuras Raman son claramente diferenciadas entre si, lo cual evidencia la sensibilidad de esta nueva herramienta analítica basada en la dispersión Raman de rayos X. A este respecto, la nueva técnica RRS en desarrollo mostró ser capaz de discriminar más allá del estado de oxidación del elemento bajo estudio, observando en el espectro cambios debido a la coordinación molecular que sufre el átomo de arsénico en cada compuesto.



<u>Figura 7.6</u>: residuos Raman ente los espectros experimentales y el ajuste de datos, Ec. 7.2, para las muestras de arsénico.

# VII.3 - Discusión General

Este capítulo presenta una primera aplicación de esta nueva herramienta Raman, la cual como se ha visto anteriormente permite caracterizaciones estructurales usando espectroscopía de emisión, al calcio presente en diversas capas de piezas dentales. A este respecto, las muestras biológicas presentan una gran complejidad debido a que los elementos de interés pueden estar presentes en una variedad de

estados de manera simultánea. Aun así, el comportamiento observado en los residuos RRS puede ser utilizado para discriminar la estructura local atómica de diversos elementos en cualquier muestra biológica bajo estudio.

Esta nueva herramienta espectroscópica basada en el fenómeno Raman mostró también la capacidad de discriminar distintos compuestos de arsénico, incluso más allá del estado de oxidación, lo cual es de suma importancia debido a que la toxicidad y movilidad del arsénico varían con su estado químico. A este respecto, uno de los aspectos más importantes de este método reside en la posibilidad de utilizar para esta discriminación, y posterior caracterización, el mismo espectrómetro que se utiliza generalmente para el análisis por fluorescencia de rayos X. Más aún, sería posible aplicar esta técnica, por ejemplo utilizando un espectrómetro móvil, para realizar estudios *in situ* de contaminación de arsénico en suelos, zonas acuíferas, etc., logrando información no sólo de la concentración de este elemento sino también del tipo de compuesto en que se encuentra presente.

## VII.4 - Referencias

- **7.1**. PeakFit v4.12 for Windows, Copyright 2003, SeaSolve Software Inc., Portions Copyright 2000-2003 SYSTAT Software Inc.
- **7.2.** TableCurve v1.11 for Windows. Copyright 1993, AISN Software.
- 7.3. Q. Zhang, R. Aliaga-Rossel y P. Choi. *Meas. Sci. Technol.* 17, 731 (2006).
- 7.4. M.D. Francis y N.C. Webb, Calcified Tissue Research 6, 335 (1970).
- **7.5**. S. Bertazzo y C.A. Bertran, *Bioceramics* **18**, 309 (2006).
- **7.6**. M.H. Ross, G.I. Kaye y W. Pawlina, *Histology: a text and atlas*, 5th ed., Philadelphia; London: Lippincott Williams & Wilkins (2006).
- **7.7**. A.R. Cate, *Oral Histology: development, structure, and function*, 5th ed., St. Louis; London: Mosby (1998).
- **7.8**. M. Staines, W. H. Robinson y J. A. Hood, *Journal of Materials Science* **16**, **2551** (1981).

- **7.9**. C. Johnson, *Biology of the Human Dentition*, notas del curso. Univ. de Illinois, Estados Unidos (2007).
- **7.10**. M. Bath-Balogh y M.J. Fehrenbach, *Illustrated Dental Embryology, Histology and Anatomy*, 2nd ed., Philadelphia: W.B. Saunders (2006).
- **7.11**. R.P. Shellis, B.R. Heywood y F.K. Wahab, *Caries Res.* **31**, 71 (1997).
- 7.12. T. Sakae, H. Yamamoto y G. Hirai, Journal of Dental Research 60, 842 (1981).
- **7.13**. C.K. Jain y I. Ali, Water Res. **34**, 4304 (2000).
- **7.14**. R. Juvonen, A. Parviainen y K. Loukola-Ruskeeniemi, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* **9,** 173 (2009).
- **7.15**. H.K. Dasa, A.K. Mitrab, P.K. Senguptac, A. Hossaind, F. Islame y G.H. Rabbanif, *Environ. Int.* **30**, 383 (2004).
- **7.16**. V. M. Dembitsky y T. Rezanka, *Plant Sci.* **165**, 1177 (2003).
- **7.17**. S. D'Ilio, M. Alessandrelli, R. Cresti, G. Forte y S. Caroli, *Microchem. J.* **73**, 195 (2002).
- **7.18**. H. Yamauchi y B.A. Fowler, *Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals*. In J.O. Nriagu, Ed., Arsenic in the Environment Part 1: Cycling and Characterization, Wiley, New York, Estados Unidos (1994).
- **7.19**. W.R. Cullen y K.J. Reimer, *Chemical Reviews* **89**, 713 (1989).
- **7.20**. M. Vergara Gallardo, Y. Bohari, A. Astruc, M. Potin-Gautier y M. Astruc, *Anal. Chim. Acta* **441**, 257 (2001).
- **7.21**. M. Burguera y J.L. Burguera, *Talanta* **44**, 1581 (1997).
- **7.22**. C. Yua, Q. Cai, Z. Guo, Z. Yang y S. Khoo, *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 1335 (2003).
- **7.23**. D.T. Heitkemper, N.P. Vela, K.R. Stewart y C.S. Westphal, *J. Anal. At. Spectrom*. **16**, 299 (2001).
- **7.24**. Bin He, Yu Fang, Guibin Jiang, Zheming Ni, *Spectrochim. Acta Part B* **57**, 1705 (2002).
- **7.25**. E.E. Koch, *Handbook on Synchrotron Radiation* 1A, North-Holland Publishing Company, Netherlands (1983).

# Dispersión Raman en Geometría de Reflexión Total. Caracterización de Entornos Químicos en Profundidad con Resolución Nanométrica

La dispersión Raman de rayos X es aplicada en condiciones de incidencia rasante con el objetivo de identificar cambios en el entorno químico de elementos de interés en diferentes capas de materiales estratificados utilizando un sistema dispersivo en energía de baja resolución, permitiendo estudios en profundidad con resolución nanométrica. Primeramente se estudiaron láminas de hierro y cobre oxidadas en agua salada y corriente, respectivamente. Seguidamente, se estudiaron dos muestras nanoestratificadas de óxidos de hierro. Las mediciones se llevaron a cabo en condición de incidencia rasante, variando el ángulo del haz de la radiación de excitación, con energía menor y cercana al umbral K del elemento bajo estudio.

Los resultados permiten caracterizar nano-capas de óxido, no observables con el uso de geometrías convencionales, logrando la identificación del entorno químico del elemento de interés presente en una profundidad particular de la superficie de la muestra, con resolución nanométrica, o incluso superior, utilizando un sistema de baja resolución en energía.

## VIII.1 - Generalidades y Motivación

Todas las mediciones de este capítulo se llevaron a cabo en la estación XRF de la línea D09B-XRF [8.1] del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) [8.2] de la ciudad de Campinas, Brasil. Para las mediciones realizadas en este capítulo, el haz incidente fue colimado a través de *slits* ortogonales a un tamaño de 0.5 mm (vertical) x 1 mm (horizontal). El sistema de detección fue del tipo dispersivo en energía y se utilizó un detector de estado sólido Ultra-LEGe con una ventana de Be de 8  $\mu$ m con una resolución en energía de 139 eV para la línea Mn-K $\alpha$ .

Con el sistema montado en típica geometría convencional (45°-45°), al igual que en capítulos anteriores, se procedió a intentar determinar el óxido formado sobre una muestra de cobre sumergida en agua corriente. La muestra utilizada consistió de una lámina de Cu pura (>99.99%) con un espesor de 0.1 mm. Acerca del proceso de oxidación, la mitad de la lámina de Cu fue sumergida en agua corriente por un periodo de tiempo de 82 horas.

La muestra fue irradiada con fotones monocromáticos de 8899 eV (es decir, 80 eV por debajo del umbral de absorción K de Cu) a fin de estudiar las emisiones Raman.

Luego, se procedió a ajustar la cola de los espectros Raman obtenidos, al igual que se hará con todos los espectros Raman de este capítulo, con expresiones Lorentzianas del tipo

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_0)^2 + \omega^2}$$
 (8.1)

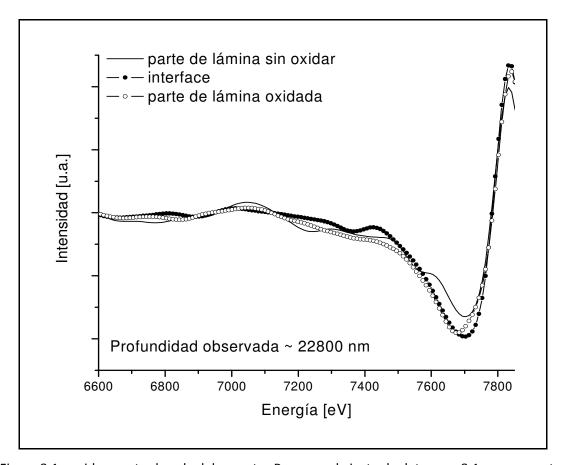
donde  $y_0$  es el corrimiento de línea de base, A el área bajo la curva,  $x_0$  el centro del pico y  $\omega$  es el ancho a altura media del mismo (FWHM).

Posteriormente, se procedió a suavizar los residuos obtenidos entre el espectro Raman y el ajuste de datos a través de un procedimiento FFT, como se describió en el capítulo V, considerando una función instrumental Gaussiana con un semiancho ( $\sigma$ ) de 60 eV.

La Figura 8.1 muestra los residuos Raman (comenzando justo en el centro del pico y extendiéndose hacia bajas energías) entre el espectro RRS y el ajuste de datos (ecuación 8.1), luego del proceso de suavizado, para la muestra de Cu en tres puntos de interés: la parte sumergida en agua, la parte sin exponer y la interface entre ambas regiones.

Es evidente analizando los residuos Raman de la figura 8.1 que los tres espectros son indistinguibles para cualquier propósito práctico. Esto se debe a que en geometrías convencionales de 45°-45° los rayos X característicos se producen en el *bulk* del material, algunos micrones debajo de la superficie. La capa de óxido presente en la muestra es muy delgada debido al proceso de oxidación empleado, no siendo la misma correctamente excitada con el uso de geometrías convencionales de

irradiación. Es claro entonces que para detectar la presencia de este tipo de óxidos delgados, y para su posterior caracterización, es necesaria la utilización del método de caracterización estructural propuesto en otras geometrías.



<u>Figura 8.1</u>: residuos entre la cola del espectro Raman y el ajuste de datos, ec. 8.1, para muestra de Cu en tres puntos de irradiación diferentes: sin oxidar (muestra pura), interface y muestra oxidada. Mediciones realizadas en geometría convencional (45°-45°).

# VIII.2 - El Fenómeno de la Reflexión Total de Rayos X

La reflexión total de rayos X es un fenómeno que da lugar a muchas técnicas espectroscópicas que permiten estudiar la superficie de diversos materiales [8.3-8.6]. Desde el trabajo pionero de Parrat [8.6] en el año 1954, donde se realiza un minucioso estudio de la intensidad reflejada de rayos X, muchos trabajos han sido publicados mostrando la potencialidad de la reflexión total combinada con otras técnicas en una amplia variedad de muestras y rangos de energía [8.3-8.11]. En particular, con el

objetivo de obtener información de entorno químico, estas técnicas estudian las características del borde de absorción barriendo la energía del haz incidente a través del umbral.

Como el índice de refracción es menor a uno, los rayos X son, teóricamente, totalmente reflejados si el ángulo de la radiación incidente es menor a un ángulo crítico derivado de la ley de Snell [8.12]. Incluso cuando los rayos X son totalmente reflejados, una onda evanescente penetra las primeras capas atómicas de la superficie de la muestra [8.13]. Haciendo uso de este fenómeno, diferentes profundidades de superficies pueden ser estudiadas por el simple mecanismo de barrer el ángulo de la radiación incidente alrededor del ángulo crítico de reflexión total. A este respecto, el análisis de la intensidad reflejada, o de la emisión fluorescente, provee un método para estudiar propiedades superficiales, como variaciones de la densidad electrónica con la profundidad (por ejemplo corrosión, porosidad, inhomogeneidad, etc.) con una resolución típica en profundidad que va desde los nanómetros hasta los micrones [8.6].

La profundidad, medida de manera normal respecto de la superficie de la muestra, a la cual la intensidad de la radiación incidente es reducida a 1/e de su valor inicial es [8.6],

$$z_{1/e} = \frac{\lambda}{4\pi B} \tag{8.2}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón incidente y el parámetro B esta dado por,

$$B = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[ \left( \phi^2 - \phi_c^2 \right)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} - \left[ \left( \phi^2 - \phi_c^2 \right) \right]^{1/2} \right\}$$

siendo  $\phi$  el ángulo del haz incidente,  $\phi_c$  el ángulo crítico del medio,  $\theta = \mu \lambda/4\pi$  la parte imaginaria del índice de refracción y  $\mu$  el coeficiente de absorción lineal.

El ángulo crítico  $\phi_c$  puede ser representado como [8.12]

$$\Phi_{c} = \sqrt{2\delta} \tag{8.3}$$

el cual se deriva desde la ley de Snell.  $\delta$  es la parte real del índice de refracción y esta dado por

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2}$$

 $n = N(Z/A)\rho$  es el número total de electrones dispersores por unidad de volumen, N el número de Avogadro (~6.022141 x  $10^{23}$  mol<sup>-1</sup>), Z el número atómico del elemento, A el peso atómico y  $\rho$  la densidad de la muestra.

A fin entonces de contar con una guía que nos permitiera estimar la profundidad observada en muestra en función del ángulo de la radiación incidente, como así también comparar las predicciones del modelo teórico descrito más arriba con nuestras mediciones experimentales, hemos creado una rutina en MATHCAD [8.14]. Esta rutina provee una herramienta para, luego de cargar datos referentes a la muestra bajo estudio, estimar la profundidad desde la cual proviene la radiación característica en función del ángulo del haz incidente.

El óxido presente en un metal tiene un volumen mayor que el volumen de masa original de muestra, debido a que el proceso de oxidación resulta en una densidad electrónica atenuada.

A este respecto, la profundidad de penetración calculada es una mera estimación. La reducción de la densidad electrónica respecto a la superficie no oxidada induce una discrepancia en el valor calculado  $\delta$ , siendo esta discrepancia arrastrada por el valor de  $z_{1/e}$ . Más aún, porosidad, inhomogeneidades y otros efectos pueden causar que la penetración sea de alguna manera mayor a la calculada, siendo estos efectos muy difíciles de tomar en cuenta y más aun cuantificarlos. En cualquier caso, las consideraciones hechas anteriormente no representan un serio problema para el análisis que se lleva a cabo. El principal propósito de este capítulo es mostrar la potencialidad de la Espectroscopía Raman de rayos X en el régimen de reflexión total como una nueva herramienta para el estudio de cambios en el ambiente químico de un elemento en función de la profundidad, siendo los valores calculados suficientemente buenos para esta finalidad.

## VIII.3 - Láminas de Fe y Cu Oxidadas

VIII.3.a - Mediciones y Tratamiento de Datos

En cuanto a las muestras utilizadas, las mismas consistieron de láminas de Fe y Cu puras (>99.99%) con un espesor de 0.1 mm.

Acerca del proceso de oxidación, la mitad de la lámina de Cu fue sumergida en agua corriente por un periodo de tiempo de 82 horas, mientras la muestra de Fe fue sumergida en una solución de ~70 cm3 de agua corriente con ~5 gr de cloruro de sodio (sal de mesa) por 58 horas.

La muestra se encuentra montada sobre un portamuestra móvil, el cual permite variar el ángulo de la radiación de incidencia. El detector se encuentra formando un ángulo de 90° con respecto a la superficie de la muestra y se ubica cercano a la misma a fin de aumentar el ángulo sólido y de esta manera la tasa de adquisición.

Con el sistema así montado se procedió a realizar una serie de mediciones en geometría de reflexión total barriendo el ángulo de la radiación incidente alrededor del ángulo crítico del hierro y el cobre. La energía incidente fue seleccionada y fijada algo menor a la energía del umbral de absorción K de ambos elementos a fin de inspeccionar el espectro Raman resultante. Las muestras fueron irradiadas con fotones monocromáticos de 7052 eV en el caso de Fe y 8899 eV para la muestra de Cu (60 eV y 80 eV por debajo del umbral de absorción K de Fe y Cu, respectivamente).

El ángulo del haz de excitación, y la profundidad aproximada correspondiente (Ec. 8.2), respecto a la superficie de la muestra, fueron:

**Lámina de Fe**)  $\phi$  = 0.01° (2.11nm), 0.05° (2.13nm), 0.1° (2.19nm), 0.15° (2.3nm), 0.25° (2.82nm), 0.56° (231.2nm), 1.12° (429.2nm) y 2.12° (870.4nm).

Lamina de Cu)  $\phi = 0.8^{\circ}$  (488.85nm), 0.9° (563.85nm), 1° (637.25nm), 1.1° (709.59nm), 1.2° (781.18nm), 1.3° (852.17nm) y 45° (22840nm).

Los valores para el coeficiente de atenuación lineal  $\mu$  fueron extraídos de Hubbell y Seltzer [8.15] y las densidades para ambos elementos de Lide [8.16].

Los tiempos de adquisición para cada ángulo incidente fueron de 3000 segundos y 2000 segundos para la lámina de Fe y Cu, respectivamente.

Se procedió a ajustar la cola de los espectros Raman obtenidos de Fe y Cu con expresiones Lorentzianas (Ec. 8.1). Luego, se suavizó los residuos obtenidos entre el espectro Raman y el ajuste de datos a través de un procedimiento FFT considerando una función instrumental Gaussiana con un semiancho ( $\sigma$ ) de 60 eV.

## VIII.3.b - Consideraciones sobre los Procesos de Oxidación

La oxidación, también llamada corrosión, es un proceso natural que ocurre cuando los materiales expuestos a la interacción con el medio ambiente se deterioran debido a reacciones electroquímicas.

El agua como medio cambia el ambiente del metal a una forma ligera de ácido el cual ayuda al metal a oxidarse más rápidamente. La presencia de sal en agua causa que esta transformación ácida ocurra en un ambiente menos ácido y el mismo se torna un electrolito más poderoso, facilitando el proceso de corrosión. El agua forma una solución ácida que permite la formación de óxido fácilmente, el agua salada trabaja incluso mejor, debido a que ya es un catalizador.

El óxido de hierro es un proceso electroquímico que comienza con la transferencia de electrones desde el hierro al oxígeno [8.17]. Como se mencionó en el párrafo anterior, la tasa de corrosión es afectada por la presencia de agua y acelerada por electrolitos, como sal en el agua. La reacción clave es la reducción del oxigeno:

$$O_2 + 4 e^- + 2 H_2O \rightarrow 4 OH^-$$

Debido a la formación de iones hidróxidos, este proceso es fuertemente afectado por la presencia de ácido. Ciertamente, la corrosión de metales por oxígeno es acelerada a bajo pH. Proveyendo los electrones para la reacción descrita arriba, la oxidación del hierro puede describirse como

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

La siguiente reacción redox (reducción-oxidación) es crucial para la formación del óxido

$$4 \text{ Fe}^{2+} + O_2 \rightarrow 4 \text{ Fe}^{3+} + 20^{2-}$$

Adicionalmente, el curso de formación de óxido se ve afectado por la reacción múltiple

$$Fe^{2+} + 2 H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$$

$$Fe^{3+} + 3 H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$

Al igual que los equilibrios de deshidratación siguientes

$$Fe(OH)_2 \leftrightarrow FeO + H_2O$$

$$Fe(OH)_3 \leftrightarrow FeO(OH) + H_2O$$

2 FeO(OH) 
$$\leftrightarrow$$
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O

El hidróxido Fe(II) puede también ser oxidado para formar óxido Fe(II,III) y también hidrógeno molecular. Este proceso es descrito por la reacción Schikorr,

$$3 \text{ Fe(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

El óxido Fe(II,III) cristalizado (Fe $_3$ O $_4$ ) es termodinámicamente más estable que el hidróxido Fe(II).

De las ecuaciones anteriores se ve también que los productos de la corrosión son dictados por la disponibilidad de agua y oxígeno. Con oxígeno disuelto limitado, se favorecen estados conteniendo Fe(II), incluyendo FeO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Concentraciones mayores de oxígeno favorecen estados férricos con fórmula nominal Fe(OH)<sub>3-x</sub>O<sub>x/2</sub>. La naturaleza de los óxidos es muy compleja y puede cambiar con el tiempo, reflejando algunas veces las bajas tasas de reacción de los sólidos.

Más aún, estos complejos procesos de oxidación son afectados por otros iones comúnmente presentes en el agua, como por ejemplo Ca<sup>2+</sup>, el cual funciona como un electrolito y acelera la formación de óxido, o combinándose con los hidróxidos y óxidos de hierro para precipitar en una variedad de especies del tipo Ca-Fe-O-OH.

La precisa identificación del hidróxido Fe(II) es de suma importancia, ya que el mismo se ha investigado para su uso como agente en la remoción de iones tóxicos de selenato y selenito de diversos sistemas acuíferos. El hidróxido Fe(II) reduce estos iones a selenio elemental, el cual es insoluble en agua y entonces precipita [8.18].

Similarmente, el cobre metálico es oxidado por la combinación de agua y oxígeno disuelto en él. Esta oxidación es un proceso electroquímico que comienza con la transferencia de electrones desde el cobre al oxígeno. Debido a que los estados de oxidación posibles para el cobre son Cu(I) y Cu(II), en presencia de agua, hay dos posibilidades

$$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$$

$$2Cu \rightarrow 2Cu^{+2} + 4e^{-}$$

La reacción total en agua es,

$$Cu \rightarrow CuO + H_2$$

$$2Cu \rightarrow Cu_2O + H_2$$

Acerca de la estructura molecular de los posibles óxidos formados, el óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O) tiene una estructura cúbica, mientras el óxido cúprico (CuO) tiene una estructura monolítica. La celda unidad de Cu<sub>2</sub>O contiene cuatro átomos de cobre y dos de oxígeno, siendo los átomos de Cu arreglados en un patrón de subred *fcc* y los átomos de O en uno *bcc*. En el arreglo de la molécula de CuO, el átomo de Cu esta coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración aproximadamente plana cuadrada [8.19].

Como se mencionó anteriormente, la formación de óxido cúprico o cuproso depende de la disponibilidad de agua, oxígeno y, además, de las condiciones de la reacción. Sumergido en agua corriente a temperatura ambiente, el estado de oxidación más común para el cobre es el Cu(II), siendo el óxido Cu(I) más común formado a temperaturas de reacción mayores. Como en el caso del hierro, los procesos de oxidación en cobre pueden ser afectados por otros iones presentes en el agua, cambiando así la dinámica del proceso de corrosión o incluso combinándose con los mismos y precipitando en una variedad de especies de cobre. A este respecto, se ha observado recientemente que las tuberías de cobre se deterioran bajo la influencia de microorganismos, como por ejemplo *Pseudo-monas fluorescence, Ps. Aerugenosa, Nocardia Azotobacter vinelandii, Xanthomonas campestris,* y otras cepas aun no caracterizadas, incluyendo hongos, conocidos por estar presentes en las superficies acuáticas. Los mecanismos de estos procesos de corrosión continúan siendo

desconocidos [8.20]. Finalmente, es un hecho bien sabido que compuestos del tipo Cu(I) degradan, con el transcurso del tiempo, a óxidos del tipo Cu(II) en presencia de aire [8.21].

Claramente, todos los efectos mencionados en estas consideraciones, algunos de ellos de mecanismos no determinados, afectan el proceso de formación de óxido de una manera imposible de cuantificar. A este respecto, no es viable una satisfactoria separación, identificación y/o control de las variables físicas y químicas involucradas en tal proceso, lo que resulta en una muestra que dista mucho de ser ideal.

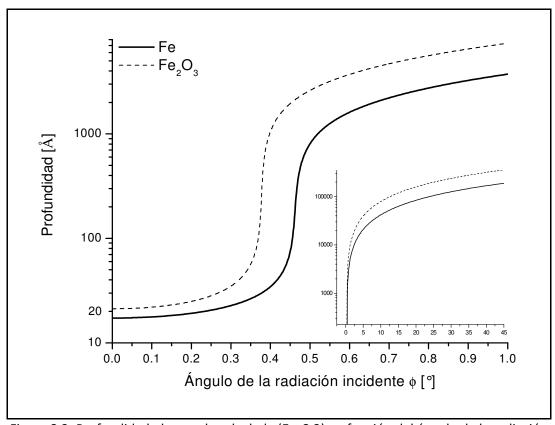
#### VIII.3.c - Resultados Y Discusiones

Las figuras 8.2 y 8.3 muestran la profundidad observada, Ec. 8.2, en función del ángulo de la radiación incidente para Fe y Cu, respectivamente.

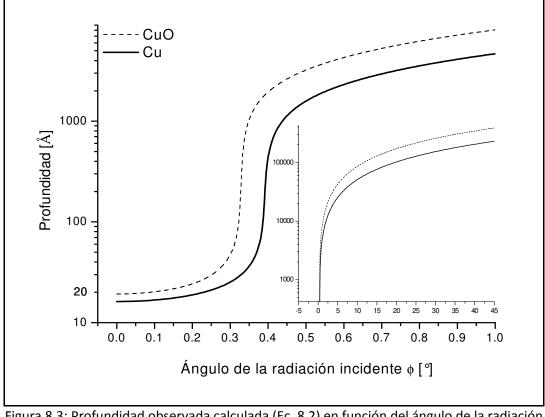
Las figuras 8.4 y 8.5 muestran los residuos Raman entre el espectro experimental y el ajuste de datos, Ec. 8.1, como función de la profundidad observada para la lámina de Cu y Fe, respectivamente.

A pesar de que la forma de los patrones de la figura 8.4 no cambia de manera significativa, la intensidad de las oscilaciones presenta una cierta dependencia con el ángulo de la radiación incidente, es decir, con la profundidad observada. La intensidad de las oscilaciones de aquellos patrones más cercanos a la superficie (véase por ejemplo 488,85nm) cambia ligeramente con la profundidad, tornándose las mismas más suaves y menos intensas, alcanzando a suficiente profundidad los patrones suaves carentes de oscilaciones pertenecientes al *bulk* (véase 22840 eV).

La figura 8.6 muestra los residuos Raman entre el espectro experimental y su ajuste teórico para compuestos de Cu, medidos en geometría convencional a partir de pastillas de polvo de alta pureza compactado [8.22].



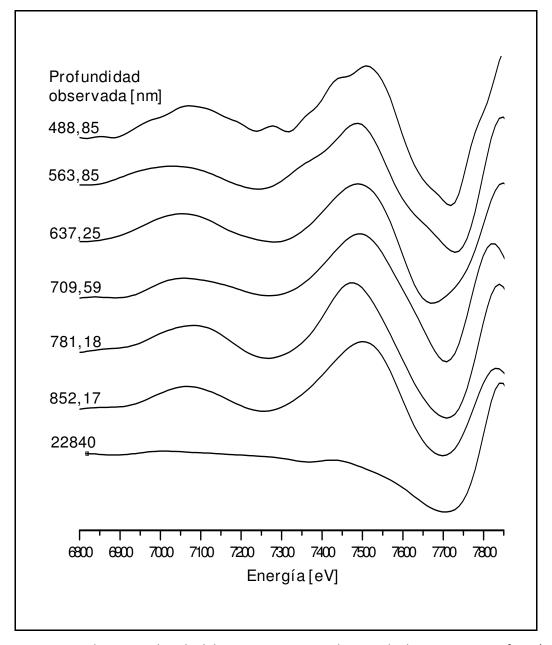
<u>Figura 8.2</u>: Profundidad observada calculada (Ec. 8.2) en función del ángulo de la radiación incidente para Fe y  $Fe_2O_3$ .



<u>Figura 8.3</u>: Profundidad observada calculada (Ec. 8.2) en función del ángulo de la radiación incidente para Cu y CuO.

Si se realiza una comparación entre los patrones presentes en la figura 8.4 (véase por ejemplo 637.25nm) y el patrón perteneciente al compuesto CuO de la Figura 8.6, puede apreciarse una notable similitud entre ambos (préstese especial atención a la región cercana a 7050 eV y 7500 eV).

Los resultados claramente exponen el hecho de que las capas superficiales de la muestra se han oxidado principalmente como óxido cúprico (CuO), disminuyendo suavemente la intensidad de la oxidación con la profundidad, aunque manteniendo el mismo estado, hasta alcanzar el Cu en su estado puro a suficiente profundidad.



<u>Figura 8.4</u>: residuos entre la cola del espectro Raman y el ajuste de datos, ec. 8.1, en función de la profundidad para muestra de Cu oxidada.

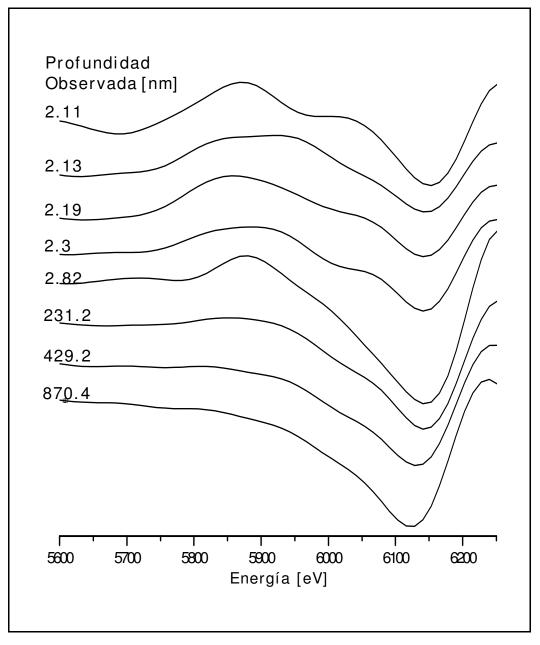
En el caso de la lámina de Fe, se puede apreciar de la figura 8.5 que los patrones de oscilación presentes en los residuos cambian suavemente en función de la profundidad observada. Las capas más externas de la superficie (véase 2.11nm) muestran acentuadas oscilaciones a ~5900 eV y ~6000eV. A medida que el ángulo del haz incidente aumenta y la radiación penetra más en la muestra, información proveniente de capas más profundas es revelada. Si bien ahora el patrón de oscilación es similar, la oscilación ubicada en la región a ~6000 eV ha desaparecido (véase 2.82nm). Si se continua aumentando la profundidad observada (véase por ejemplo 231.2nm), la marcada oscilación en ~5900 eV se torna menos intensa, siendo el patrón correspondiente cada vez más suave. Finalmente, cuando el ángulo incidente es mayor, la profundidad observada revela un patrón sumamente suave y carente de oscilaciones significativas.

La figura 8.7 muestra los residuos Raman entre el espectro experimental y su ajuste teórico para compuestos de Fe, medidos en geometría convencional a partir de pastillas de polvo de alta pureza compactado [8.23].

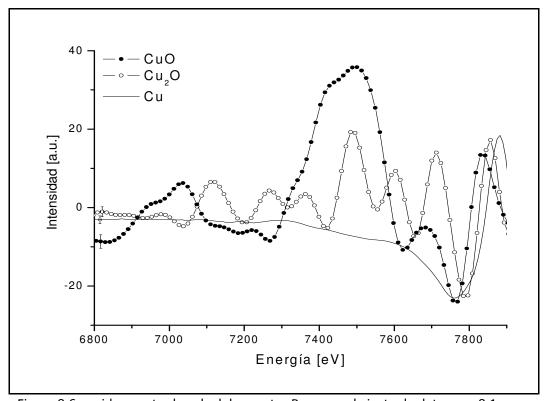
Si los patrones de oscilación presentes en los residuos de los compuestos mostrados en la figura 8.7 son comparados con los patrones expuestos en la figura 8.5, puede obtenerse relevante información. Los patrones pertenecientes a las capas más superficiales (véase 2.11 nm) parecen ser una mixtura entre los patrones de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, debido a que los picos más intensos de las oscilaciones están presentes a ~5900 eV y 6000 eV. Capas levemente más profundas (por ejemplo 2.82 nm) exponen patrones muy similares al correspondiente a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido a que el pico en ~6000 eV ya no está presente. A medida que las capas observadas son cada vez más profundas, el patrón tipo Fe(III) correspondiente se torna más suave, arribando finalmente al patrón desprovisto de oscilaciones perteneciente al Fe en su estado puro (véase 870.4 eV).

Los resultados demuestran que la lámina de cobre pura sumergida en agua corriente se oxidó como óxido cúprico (CuO), decreciendo gradualmente la intensidad de la oxidación a medida que la profundidad analizada aumenta. En el caso de la lámina de hierro oxidada en agua salada, la misma parece haberse oxidado

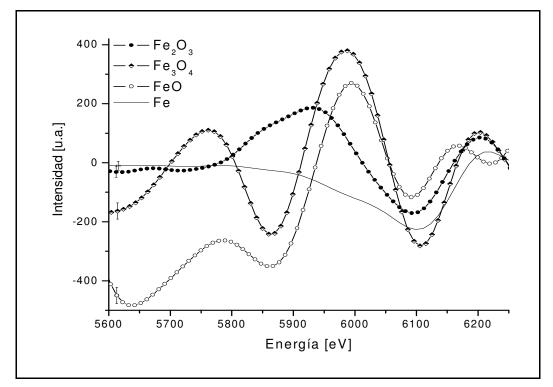
principalmente como óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ) decreciendo suavemente la intensidad de la oxidación a medida que la profundidad estudiada crece, presentando también una contribución, sumamente delgada, de óxido férrico ferroso ( $Fe_3O_4$ ) en las capas más externas de la superficie. Estos resultados presentan un comportamiento consistente con los argumentos relativos a los procesos de oxidación descritos anteriormente.



<u>Figura 8.5</u>: residuos entre la cola del espectro Raman y el ajuste de datos, ec. 8.1, en función de la profundidad para muestra de Fe oxidada.



<u>Figura 8.6</u>: residuos entre la cola del espectro Raman y el ajuste de datos, ec. 8.1, para muestras puras de Cu,  $Cu_2O$  y CuO. Mediciones realizadas mediante la irradiación de muestras puras en forma de polvo compactado en geometría convencional de 45°-45°.



<u>Figura 8.7</u>: residuos entre la cola del espectro Raman y el ajuste de datos, ec. 8.1, para muestras puras de Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O4 and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mediciones realizadas mediante la irradiación de muestras puras en forma de polvo compactado en geometría convencional de 45°-45°.

A pesar de que estos resultados representan aun sólo resultados cualitativos, y considerando que las contribuciones no controladas al proceso de oxidación mencionado anteriormente pueden estar también presentes, la aplicación de esta nueva herramienta Raman en geometría de reflexión total no sólo permitió observar la presencia de óxidos muy finos, invisibles con el uso de geometrías convencionales, sino que también permitió la discriminación e identificación del ambiente químico en una profundidad particular de la muestra con resolución nanométrica, o incluso superior.

## VIII.4 - Muestras Estratificadas de Fe

Con el resultado obtenido en la caracterización del delgado óxido presente en las muestras anteriores, se planteó el objetivo de utilizar esta metodología Raman en geometría de reflexión total para la caracterización, debido mayormente a su importancia y utilización en dispositivos tecnológicos, de muestras nano-estratificadas de hierro.

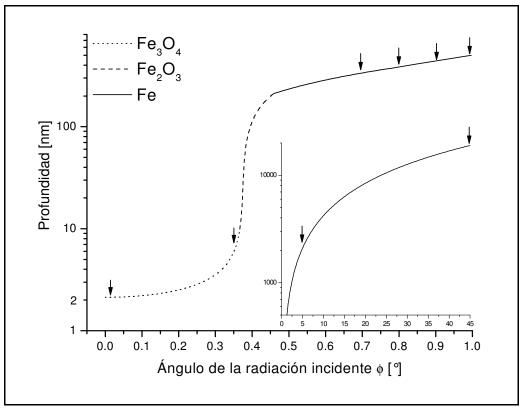
## VIII.4.a - Mediciones y Tratamiento de Datos

Las muestras consistieron de dos láminas de hierro (pureza >0.999), con un espesor de 0.1 mm, sobre las cuales se depositó vía *sputtering*: muestra **a**) una capa de aproximadamente 10nm de hierro a  $200^{\circ}$ C sobre una capa de aproximadamente 200nm de hierro depositada a temperatura ambiente (~20°C), ambos procesos realizados en una atmosfera rica en  $O_2$  (20%). Muestra **b**) una capa de aproximadamente 5nm de hierro, depositada en una atmosfera rica en  $O_2$  (20%), sobre una capa de aproximadamente 50nm de hierro depositada en una atmosfera pobre en  $O_2$  (5%), ambas depositadas a temperatura ambiente (~20°C).

Las muestras fueron irradiadas con fotones monocromáticos de 7052 eV, es decir 60 eV debajo de la energía del borde de absorción K del hierro, con el objeto de estudiar la emisión Raman.

Se realizó un barrido del ángulo del haz incidente alrededor del ángulo crítico en ambas muestras.

Las figuras 8.8 y 8.9 muestran la profundidad de penetración calculada (Ec. 8.2) como función del ángulo del haz incidente para las muestras **a** y **b**, respectivamente, con una energía de la radiación incidente de 7052 eV. Los ángulos de irradiación son también indicados en los gráficos.



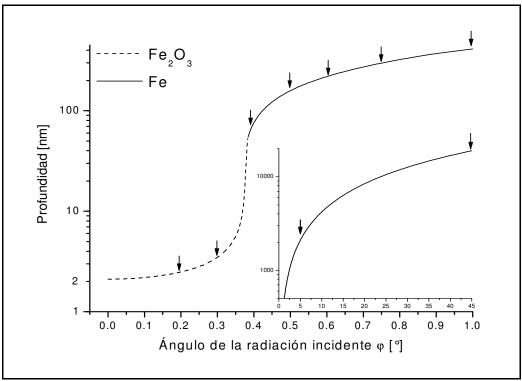
<u>Figura 8.8</u>: profundidad de penetración calculada, Ec. 8.2, como función del ángulo de la radiación incidente para muestra **a**. Los ángulos de irradiación son señalados.

Los ángulos de la radiación incidente (y la correspondiente penetración calculada), respecto de la superficie de la muestra, fueron:

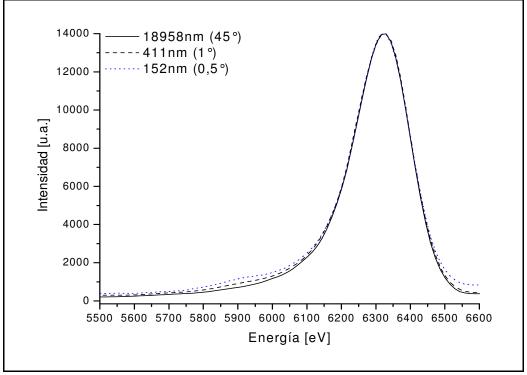
- a) 0,01° (~2,12nm); 0,35° (~6,05nm); 0,7° (~332nm); 0,8° (~379nm); 0,9° (~4,11nm); 1° (~500nm); 5° (~2114nm); 45° (~19141nm).
- **b)** 0,2° (~2,45nm); 0,3° (~3,5nm); 0,4° (~68nm); 0,5° (~152nm); 0,6° (~220nm); 0,75° (~295nm); 1° (~411nm); 5° (~2100nm); 45° (~18958nm).

El tiempo de adquisición fue de 600 segundos por cada ángulo de la radiación incidente.

A modo ilustrativo, la figura 8.10 muestra una comparación directa entre los espectros Raman de rayos X obtenidos a tres profundidades diferentes (152nm, 411nm y 18958nm) para la muestra **b**.



<u>Figura 8.9</u>: profundidad de penetración calculada, Ec.8.2, como función del ángulo de la radiación incidente para muestra **a**. Los ángulos de irradiación son señalados.

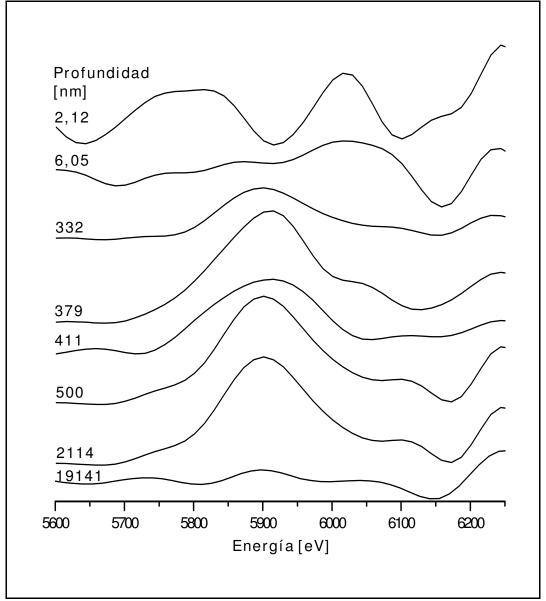


<u>Figura 8.10</u>: comparación entre espectros Raman de rayos X obtenidos a tres profundidades diferentes (152nm, 411nm y 18958nm) para la muestra **b**.

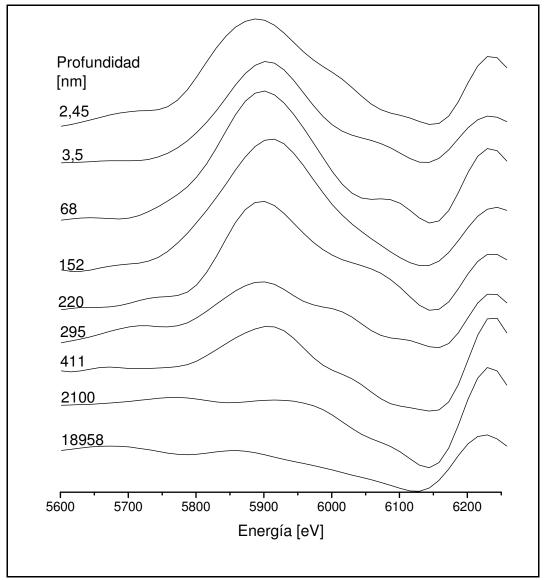
Una vez más, los espectros fueron analizados con programas específicos. El ajuste de datos de la cola hacia bajas energías del espectro Raman se logró a través de la expresión Lorentziana descrita en la ecuación 8.2. Posteriormente, se procedió a suavizar los residuos obtenidos del ajuste de datos a través de un procedimiento FFT, considerando una función instrumental Gaussiana con un semiancho ( $\sigma$ ) de 60 eV.

## VIII.4.b - Resultados Y Discusiones

Las figuras 8.11 y 8.12 muestran los residuos Raman en función de la profundidad observada para las muestras **a** y **b**, respectivamente.



<u>Figura 8.11</u>: residuos entre la cola del espectro Raman y el ajuste de datos, Ec. 8.1, en función de la profundidad estudiada para muestra **a**.



<u>Figura 8.12</u>: residuos entre la cola del espectro Raman y el ajuste de datos, Ec. 8.1, en función de la profundidad estudiada para muestra **b**.

Si se realiza una comparación entre los patrones de oscilación presentes en los residuos de las muestras medidas (Fig 8.11 y 8.12) y los patrones de referencia presentes en los compuestos puros (Fig 8.7), se puede apreciar una notable similitud entre ellos, revelando significativa información de entorno químico.

El patrón de oscilación perteneciente a la capa más externa de la muestra **a** (Fig. 8.11) presenta picos marcados a  $\sim$ 6000 eV y  $\sim$ 5770 eV, los cuales se corresponden con el patrón de referencia del compuesto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 8.7). El estrato inmediatamente debajo del superficial presenta un único pico bien marcado a  $\sim$ 5900 eV,

correspondiéndose con el patrón de referencia del compuesto Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la Fig. 8.7. La capa más profunda, el sustrato, revela un patrón suave, carente de toda oscilación prominente, similar al patrón correspondiente a Fe puro en los patrones de referencia. Los resultados indican que el estrato más superficial, depositado a 200°C, parece haberse oxidado como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe(II,III)), mientras que la capa intermedia, depositada a temperatura ambiente en la misma atmosfera de O<sub>2</sub>, parece estar oxidada como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe(III)). Estos resultados tienen un comportamiento consistente con trabajos previos [8.24].

En el caso de la muestra  $\mathbf{b}$  (Fig. 8.12), ambas capas, la más externa y la intermedia, presentan un patrón de oscilación con un único pico a ~5900 eV, similar al patrón correspondiente con el compuesto  $Fe_2O_3$  en los patrones de referencia (Fig. 8.7). El patrón de oscilación correspondiente al sustrato de Fe revela nuevamente una patrón sumamente suave, del tipo del Fe puro en los patrones de referencia. Los mismos indican que ambas capas, la más superficial depositada en una atmosfera de  $O_2$  al 20%, y la intermedia, depositada en una atmosfera de  $O_2$  al 5%, parecen haberse oxidado como  $Fe_2O_3$  (Fe(III)). Debido a que ambos estratos fueron depositados a temperatura ambiente, los resultados revelan que la disponibilidad de oxígeno al momento del proceso de oxidación puede acelerar la tasa de formación de óxido pero no modifica el estado de oxidación del mismo si la deposición se realiza a la misma temperatura.

En ambas muestras, **a** y **b**, la señal Raman proveniente del sustrato muestra que la lámina de Fe mantiene su estado puro.

Se hace notar aquí que la profundidad calculada expuesta en Fig. 8.9 y 8.10 no predice con exactitud los resultados experimentales observados. En particular, algunas capas parecen tener un espesor mucho mayor de lo esperado. A este respecto, debido al proceso de fabricación, las capas más profundas van siendo consecutivamente expuestas al calor intenso y atmosferas oxidantes durante el procedimiento de *sputtering*, resultando, probablemente, en un proceso de oxidación superficial que no ha sido tomado en cuenta en los cálculos. Más aun, otros factores relacionados al proceso de *sputtering* pueden también presentar alguna contribución, resultando en

un proceso de oxidación no idealmente controlado. A este respecto, como se mencionó anteriormente, la idea principal de este capítulo es mostrar la potencialidad del fenómeno Raman aplicado en incidencia rasante como una nueva herramienta para el estudio de cambios en el entorno químico de un elemento en función de la profundidad, por lo que el presente modelo teórico resulta aceptable para este fin.

En cualquier caso, esta novedosa herramienta RRS en geometría de reflexión total permitió no sólo observar y discriminar delgadas capas de óxido de Fe (no observables con el uso de geometrías convencionales) sino que también permitió la correcta identificación del tipo de compuesto presente en esas capas.

Más aún, en estudios de muestras estratificadas, debido al hecho de que la intensidad reflejada de rayos X cambia suavemente con el ángulo de la radiación incidente cuando el mismo es muy pequeño, la medición del espectro Raman en una malla cerrada de ángulos incidentes provee un instrumento para determinar la posición y el ancho de capas de diferentes compuestos, o de cualquier capa donde el átomo absorbente presente un cambio en su entorno químico. En capas suficientemente superficiales, es posible incluso alcanzar resoluciones subnanométricas mediante el uso de un sistema de detección del tipo EDS, es decir, de baja resolución en energía.

Se debe hacer notar que estos resultados han sido obtenidos utilizando un sistema dispersivo en energía, lo cual permite tiempos de medición mucho más reducidos que aquellos necesarios en la utilización de dispositivos de alta resolución, como espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDS). Más aun, la geometría de retrodifracción, usualmente usada en sistemas del tipo WDS, no permite la adquisición de la totalidad del espectro Raman para elementos comprendidos entre los metales de transición debido a la limitación del ángulo de adquisición ( $\pi$ /2), por lo cual el tipo de análisis llevado a cabo en este capítulo es irrealizable. Alternativamente, tomando en cuenta que la dispersión Raman es un proceso de segundo orden, sistemas de alta resolución basados en espectrómetros de dos cristales analizadores requieren un tiempo de medición extremadamente largo para la obtención de un espectro de estadística aceptable.

# VIII.5 - Comentarios Finales

La dispersión Raman de rayos X se utilizó en condiciones de incidencia rasante como una nueva herramienta con el objetivo de caracterizar compuestos en nanocapas de muestras oxidadas y muestras nano-estratificadas utilizando un sistema de detección del tipo EDS.

El fenómeno Raman es así, por primera vez, utilizado en geometría de reflexión total para la discriminación y posterior caracterización de entornos químicos en capas nanométricas superficiales utilizando un espectrómetro de baja resolución en energía. La principal contribución de este capítulo reside en la posibilidad de obtener información estructural local del elemento de interés con resolución nanométrica, o incluso sub-nanométrica, utilizando un típico sistema de detección dispersivo en energía. Este resultado abre la posibilidad de obtener detallada información espacial de entorno químico en una variedad de muestras, lo cual es imposible de lograr con el uso de técnicas convencionales de absorción.

# VIII.6 - Referencias

- **8.1**. C. A. Pérez, M. Radke, H. J. Sánchez, H. Tolentino, R. T. Neuenshwander, W. Barg, M. Rubio, M. I. Silveira Bueno, I. M. Raimundo y J. R. Rohwedder, *X-Ray Spectrom.* **28**, 320 (1999).
- **8.2**. A. R. D. Rodrigues, R. H. A Farias, M. J. Ferreira, G. S. Franco, L. C. Janhnel, L. Lin, A. C. Lira, R. T. Neuneschwander, C. Pardine, F. Rafael, A. Rosa, C. Scorzato, C. E. T. Goncalves da Silva, A. Romeu da Silva, P. F. Tavares, D. Wisnivesky y A. Craievich, *Proceedings of the Particle Accelerator Conference*—PAC97, Vancouver (1997).
- **8.3**. A. Prange, Spect. Acta Part B: Atomic Spect. **44**, 437 (1989).
- 8.4. R. Klockenkämper y A. von Bohlen. J. Anal. At. Spectrom. 7, 273 (1992).
- **8.5**. A. Iida, A. Yoshinaga, K. Sakurai y Y. Gohshi, *Anal. Chem.* **58**, 394 (1986).
- **8.6**. L.G. Parrat, *Physical Review* **95**, 359 (1954).

- **8.7**. C. Vázquez, S. Boeykens y D. Elkin, *Technical Briefs in Historical Archaeology* **5**, 10 (2010).
- **8.8**. R Barchewitz, M. Cremonese-Visicato y G Onori, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 4439 (1978).
- **8.9**. N.T. Barrett, P.N. Gibson, G.N. Greaves, P. Mackle, K.J. Roberts y M. Sacchi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 542 (1989).
- **8.10**. B.M. Murphy, M. Müller, J. Stettner, H. Requardt, J. Serrano, M. Krisch y W. Press, *J. Phys. Cond. Mat.* **20**, 224001 (2008).
- **8.11**. T.T. Fister, D.D. Fong, J.A. Eastman, H. Iddir, P. Zapol y P.H. Fuoss, *Physical Review Letters* **106**, 037401 (2011).
- **8.12**. E.E. Koch, *Handbook on Synchrotron Radiation* 1A, North-Holland Publishing Company, Netherlands (1983).
- 8.13. M. Born and E. Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press, (1980).
- **8.14**. Mathsoft Engineering & Education, Inc., <a href="https://www.ptc.com/products/mathcad/">www.ptc.com/products/mathcad/</a>.
- **8.15**. J.M. Hubbell y S.M. Seltzer, *Tables of X-Ray Máss Absorption Coefficients and Máss Energy*, NISTIR 5632 (1995).
- **8.16**. D.R. Lide, Ed.,CRC *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed. CRC Press, (1999).
- **8.17**. H. Gräfen, E. Horn, H. Schlecker y H. Schindler. *Corrosion. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,* (2000).
- **8.18**. R.A. Zingaro, D.C. Dufner, A.P. Murphy y C.D. Moody, *Environment International* **23**, 299 (1997).
- **8.19**. J.B. Forsyth y S. Hull, *J. Phys.: Condense Matter* **3**, 5257 (1991).
- **8.20**. H.H. Paradies, M. Thies y U. Hinze, *The Rigaku Journal* **13**, 16 (1996).
- **8.21**. N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2<sup>nd</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom (1997).

- **8.22**. J.J. Leani, H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi y C. Pérez. *J. Anal. At. Spectrom.* **26,** 378 (2011).
- **8.23**. J.J. Leani, H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi and C. Pérez, *X-Ray Spectrometry* **40**, 254 (2011).
- **8.24**. R.K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel and P.K. Kahol, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7529 (2011).



Dispersión Raman de Rayos X en Geometría Confocal. Caracterización de Entornos Químicos en 3D con Resolución Micrométrica

En este capítulo la dispersión Raman de rayos X es utilizada por primera vez en arreglo confocal con el propósito de determinar el tipo de compuesto de un elemento en una muestra multicapa de gran espesor. Esta herramienta hibrida permite la determinación de ambientes químicos en el régimen tridimensional usando un sistema de detección del tipo dispersivo en energía.

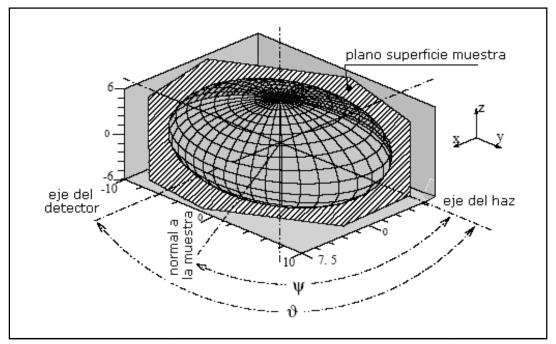
Los primeros resultados logrados son relevantes debido a que posibilitan observar la presencia de diferentes capas de compuestos del mismo elemento, imposibles de discriminar con el uso de geometrías convencionales de irradiación. Los mismos también permiten la caracterización del ambiente químico del un elemento de interés presente a una profundidad particular de la muestra, con resolución micrométrica, utilizando un sistema de baja resolución en energía.

## IX.1 - El Microanálisis Tridimensional

Este capítulo se centra en una de las nuevas fronteras de la Espectroscopía: el Microanálisis Tridimensional por Fluorescencia de Rayos X (3Dμ-XRF).

El microanálisis por fluorescencia de rayos X ( $\mu$ -XRF) se ha desarrollado de manera vertiginosa durante la década pasada, gracias principalmente a los avances en las facilidades sincrotrón. Debido a la reciente posibilidad de realizar barridos en una muestra en el régimen del micrón, la técnica  $\mu$ -XRF se tornó rápidamente en un método analítico bien establecido en una amplia variedad de campos de investigación, como ciencia de materiales, geología, ciencias de la tierra y, ya que  $\mu$ -XRF permite estudios de distribución elemental no destructivos, en investigaciones arqueológicas y de obras de arte. Esta novedosa rama de la fluorescencia de rayos X tuvo su auge

gracias al arribo de las nuevas ópticas de rayos X, en particular al desarrollo de los capilares [9.1]. Esta óptica de capilares es ampliamente utilizada en arreglos experimentales, tanto en facilidades sincrotrón como en laboratorios menores provistos con tubos de rayos X. A este respecto, experimentos de 3Dµ-XRF han sido llevados a cabo de manera exitosa utilizando fuentes de radiación sincrotrón [9.2-9.4] y tubos de rayos X [9.5-9.7].



<u>Figura 9.1</u>: esquema del volumen confocal generado por la superposicion de los dos focos de los policapilares pertenecientes a los canales de excitación y deteccion, respectivamente.

La realización de estudios de perfiles de profundidad es posible gracias a un micro-volumen, generalmente llamado *volumen confocal* (Fig. 9.1), generado de la superposición de los focos de los dos capilares utilizados, uno en el canal de excitación y otro en el canal de detección, como se puede apreciar en la Figura 9.2. Puede observarse también, en la imagen superior izquierda, una fotografía del arreglo experimental utilizado en las experiencias de este capítulo. La totalidad de la señal detectada (radiación fluorescente, radiación dispersada, etc.) es proveniente, idealmente, sólo de este volumen confocal. Este arreglo experimental puede proporcionar información sensible a la profundidad, o incluso en tres dimensiones,

sobre la composición elemental de una muestra con resolución espacial del orden de los micrones. La utilidad de esta nueva técnica 3Dµ-XRF ha sido ya mostrada en aplicaciones multipropósito [9.3-9.5,9.8]. Un notable campo de aplicación para esta técnica es el estudio de muestras estratificadas [9.2,9.9,9.10].

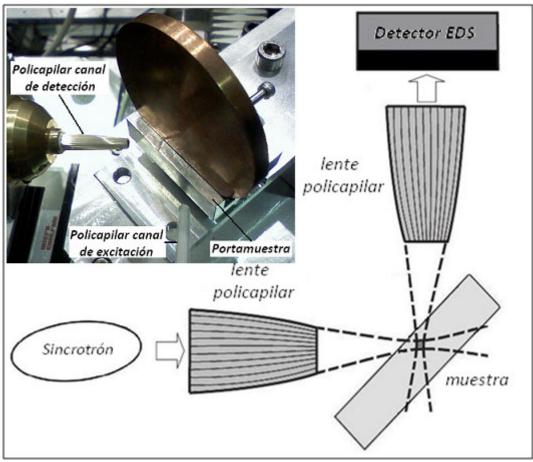


Figura 9.2: esquema de un experimento de 3D  $\mu$ -XRF. Imagen superior izquierda: fotografía del arreglo utilizado en los experimentos de este capítulo.

En los últimos años, se han desarrollado procedimientos de cuantificación aceptablemente precisos [9.11,9.12]. La limitación más importante de estos procedimientos de cuantificación es la existencia en muestra de elementos de bajo número atómico de los cuales no es posible detectar señal fluorescente. Este problema llamado de *matriz oscura* no esta aún resuelto y es actualmente la limitación más seria que presenta esta técnica [9.12].

### IX.2 - Mediciones y Tratamiento de Datos

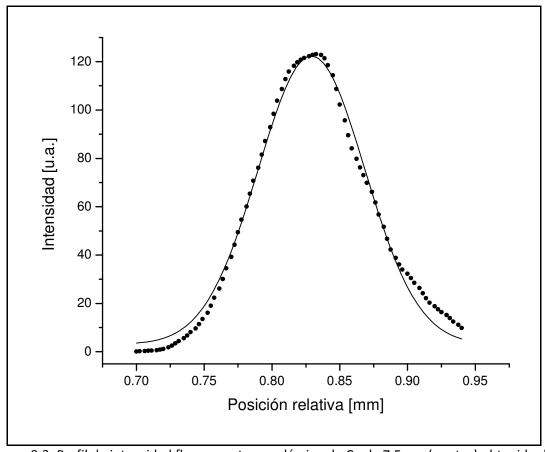
Como de costumbre, las mediciones se realizaron en la línea D09B-XRF [9.13] del LNLS [9.14] de Campinas, Brasil. Para las mediciones realizadas en este capítulo, el haz incidente fue colimado a través de *slits* ortogonales a un tamaño de 1 mm x 1 mm. El sistema de detección fue del tipo dispersivo en energía y se utilizó un detector de estado sólido Ultra-LEGe con una ventana de Be de 8  $\mu$ m con una resolución en energía de 139 eV para la línea Mn-K $_{\alpha}$ . Como en todas las experiencias anteriores, el experimento se realizó en atmosfera de aire

La muestra consistió de un arreglo de capas de compuestos de cobre sobre un sustrato puro del mismo elemento. En las capas de compuestos, los polvos de  $Cu_2O$  y CuO (pureza > 97%) fueron diluidos al 10% en una base acrílica, teniendo un espesor aproximado de 140  $\mu$ m cada capa. Se utilizó para el sustrato una lámina de cobre puro (pureza >99%) de 100  $\mu$ m de espesor. La muestra quedo así dispuesta con un sustrato de Cu puro, una capa intermedia de  $Cu_2O$  y una capa superficial de CuO, con un espesor total de  $\sim$  380  $\mu$ m.

El arreglo confocal se logró mediante la implementación de lentes policapilares tanto en el canal de excitación como en el de detección. El policapilar utilizado en el canal de excitación posee una distancia focal de ~18 mm y un tamaño de *spot* sobre la muestra de ~95 μm. Con respecto al policapilar utilizado en el canal de detección, el mismo tiene una distancia focal de ~16 mm y un tamaño de *spot* sobre la muestra de ~30 μm. Las magnitudes brindadas para los dos policapilares utilizados en este capítulo son las estimadas para el rango de energías usadas en esta experiencia. Así mismo, se desea aclarar que el policapilar utilizado en el canal de excitación fue fabricado en nuestro Laboratorio de Técnicas por Fluorescencia no Convencionales de FaMAF-UNC.

Se realizó un perfil de intensidad fluorescente para una lámina delgada de cobre puro de 7.5 µm. Esta delgada lámina se movió a través del volumen confocal, obteniendo así el perfil de intensidad graficado en la Fig. 9.3. Se consideró un paso de 2,5 µm con un tiempo de adquisición de 97 segundos por punto. La energía de los fotones incidentes se seleccionó en 9300 eV a fin de excitar de manera eficiente el proceso fluorescente (es decir, 321 eV por encima del borde de absorción K del cobre).

El tamaño del volumen confocal, determinado como el ancho a altura media (FWHM) del ajuste Gaussiano mostrado en la misma figura, se estimó en 85 μm.



<u>Figura 9.3</u>: Perfil de intensidad fluorescente para lámina de Cu de 7.5 μm (puntos) obtenido del paso de la lámina por el volumen confocal. El tamaño del volumen confocal está determinado por el FWHM del ajuste Gaussiano (línea sólida) y se estimó en 85 μm.

Similarmente, se le realizó a la muestra multicapa de cobre un barrido fluorescente en profundidad con el objetivo de chequear la disposición de sus capas. La energía del haz incidente fue nuevamente de 9300 eV. El perfil fluorescente resultante se muestra en la Figura 9.4. Se midieron 201 puntos con un tiempo de adquisición de 90 segundos por punto, dando un paso de 2,5 µm.

Se efectuó a continuación un barrido Raman en profundidad. La muestra se irradió con fotones monocromáticos de 8899 eV, es decir 80 eV por debajo del valor del umbral de absorción K del cobre, con el objeto de inspeccionar las emisiones Raman. Se midieron tres puntos distintos (ver Fig. 9.4): cúspide del pico de CuO

(~100 μm debajo de la superficie), cúspide del pico de  $Cu_2O$  (a ~270 μm de la superficie) y el sustrato de Cu (~350 μm debajo de la superficie de la muestra).

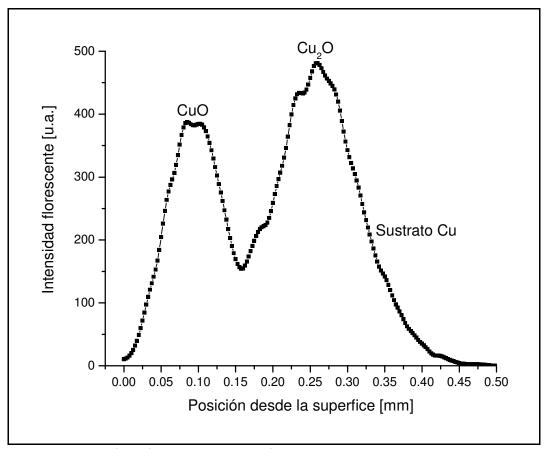


Figura 9.4: perfil de fluorescencia en profundidad para la muestra multicapa de Cu.

Una vez obtenidos los espectros Raman de rayos X, se procedió a ajustar el pico desde el centro del mismo, esto es, el canal de máxima amplitud, hacia la zona de bajas energías, abarcando una zona de varios centenares de eV. El ajuste en esta zona se logró utilizando un decaimiento del tipo Lorentziano:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_0)^2 + \omega^2}$$
 (9.1)

donde  $y_0$  es el corrimiento de línea de base, A el área bajo la curva,  $x_0$  el centro del pico y  $\omega$  es el ancho a altura media del mismo (FWHM).

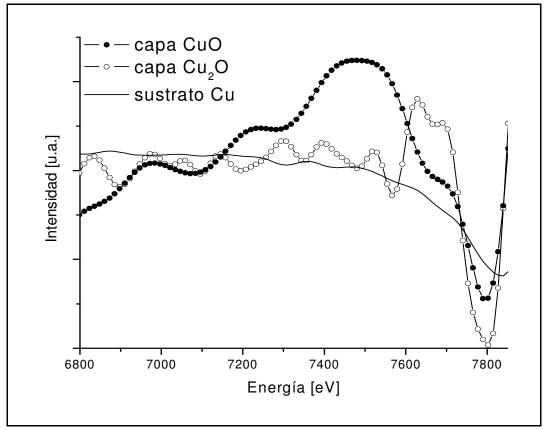
En el residuo, resultante entre el espectro Raman experimental y el ajuste de datos teórico, se aplicó un procedimiento de suavizado del tipo *Fast Fourier Transform* 

(FFT), considerando una función instrumental Gaussiana con un semiancho ( $\sigma$ ) de 60 eV.

## IX.3 - Resultados y Discusiones

La Figura 9.5 muestra los residuos Raman entre los espectros experimentales y el ajuste de datos, Ec. 9.1, para las tres capas de la muestra estudiada, es decir, CuO, Cu<sub>2</sub>O y el sustrato de Cu.

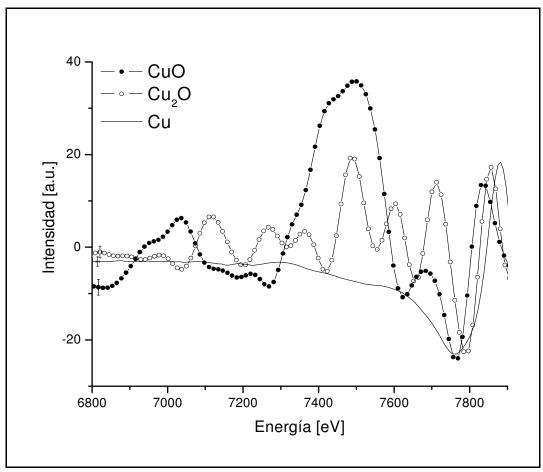
La Figura 9.6 exhibe los residuos Raman, entre los datos experimentales y su ajuste, para compuestos puros de cobre medidos en geometría convencional (45°-45°), considerados como espectros de referencia [9.15].



<u>Figura 9.5</u>: residuos Raman entre los espectros experimentales y el ajuste de datos para las capas de la muestra de cobre estudiada.

Aunque existen algunas discrepancias al respecto, se observa que los patrones de oscilación presentes en los residuos Raman de la muestra multicapa de Cu (Fig. 9.5)

reproducen de manera general las características principales existentes en los residuos correspondientes de los espectros de referencia (Fig. 9.6). Debido al proceso de fabricación de la muestra, pueden existir en la misma diversas anomalías del tipo no cuantificables, como porosidades, inhomogeneidades y demás defectos. Estas anomalías ocasionan, entre otros inconvenientes, una estimación incorrecta del espesor de las capas que componen la muestra. A este respecto, es posible también que el volumen confocal no estuviera totalmente contenido dentro de cada una de las capas estudiadas, es decir, que los residuos Raman de cada compuesto presenten una pequeña contribución debida al compuesto de alguna capa vecina.



<u>Figura 9.6</u>: residuos Raman entre los espectros experimentales y el ajuste de datos para muestras puras de compuestos de cobre medidas en geometría convencional (espectros de referencia) [9.15].

A pesar de estos inconvenientes, los resultados muestran relevante información, debido a que los mismos permiten la discriminación del entorno químico

del elemento bajo estudio, en este caso cobre, presente en una muestra, con una resolución micrométrica y en tres dimensiones.

La aplicación de esta herramienta de caracterización estructural basada en el efecto Raman mostró que es posible también aplicar este fenómeno de dispersión en geometría confocal utilizando un sistema de detección del tipo EDS de baja resolución en energía. En adición, este resultado puede ser utilizado como una herramienta para determinar la matriz oscura presente en una muestra con el objetivo de establecer un procedimiento de cuantificación completo y confiable, donde ninguna información previa sobre la muestra es necesaria.

### IX.4 - Corolario del Capítulo

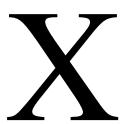
Aunque en este estudio se muestran solo resultados del tipo cualitativo, la aplicación de esta nueva técnica RRS en arreglo confocal no solo permitió observar la presencia de diferentes capas de compuestos, imposible de lograr con el uso de geometrías convencionales de irradiación, sino que también permitió la identificación del tipo de compuesto presente en una profundidad particular de una muestra multicapa con resolución micrométrica y utilizando un sistema dispersivo en energía.

Debido a la versatilidad de las técnicas de emisión, varias posibilidades aparecen de la combinación de esta nueva herramienta Raman con otras técnicas de rayos X. La aplicación de esta técnica en geometría confocal promete brindar, en un futuro inmediato, una oportunidad única para el estudio de cambios en ambientes químicos en el régimen tridimensional en una amplia variedad de muestras de interés, logrando así una caracterización completa, imposible de conseguir en la actualidad con técnicas de absorción tradicionales. Finalmente, se hace hincapié en que la espectroscopía Raman de rayos X brinda una solución al actual problema de la matriz oscura presente en una muestra, lo cual permite establecer un procedimiento de cuantificación completo y constituir al Microanálisis Tridimensional por Fluorescencia de Rayos X en una técnica analítica plena y confiable.

# IX.5 - Referencias

- **9.1**. M. Kumahkhov y F. Komarov, *Phys. Rep.* **191**, 289 (1990).
- **9.2**. A. Woll, J. Máss, C. Bisulca, R. Huang, D. Bilderback, S. Gruner y N. Gao, *Appl. Phys. A* **83**, 235 (2006).
- 9.3. K. Janssens, K. Proost y G. Falkenberg, Spectrochim. Acta Part B 59, 1637 (2004).
- **9.4**. B, Kanngieβer, W. Malzer y I. Reiche, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **211**, 259 (2003).
- **9.5**. B, Kanngieβer, W. Malzer, A. Fuentes Rodriguez y I. Reiche, *Spectrochim. Act, Part B* **60**, 41 (2005).
- 9.6. K. Tsuji, K. Nakano y X. Ding, Spectrochim. Acta Part B 62, 549 (2007).
- **9.7**. B. Patterson y G. Havrilla, Am. Lab. **38**, 15 (2006).
- **9.8**. L. Vincze, B. Vekemans, F.E. Brenker, G. Falkenberg, K. Rickers, A. Somogyi, M. Kersten y F. Adams, *Anal. Chem.* **76**, 6786 (2004).
- **9.9**. B, Kanngieβer, W. Malzer, M. Pagels, L. Lühl y G. Weseloh, *Anal. Bioanal. Chem.* **389**, 1171 (2007).
- **9.10**. Z. Smit, K. Janssens, K. Proost y I. Langus, *Nucl. Instrum. Methods Phys., Res. B* **219**, 35 (2004).
- 9.11. W. Malzer y B. Kanngieher, Spectrochimica Acta Part B 60, 1334 (2005).
- **9.12**. I. Mantouvalou, W. Malzer, I. Schaumann, L. Lühl, R. Dargel, C. Vogt y B. Kanngieβer, *Anal. Chem.* **80**, 819 (2008).
- **9.13**. C. Pérez, M. Radke, H. J. Sánchez, H. Tolentino, R. T. Neuenshwander, W. Barg, M. Rubio, M. I. Silveira Bueno, I. M. Raimundo y J. R. Rohwedder, *X-ray Spectrom*. **28**, 320 (1999).
- **9.14**. A. R. D. Rodrigues, R. H. A Farias, M. J. Ferreira, G. S. Franco, L. C. Janhnel, L. Lin, A. C. Lira, R. T. Neuneschwander, C. Pardine, F. Rafael, A. Rosa, C. Scorzato, , C.E.T. Goncalves da Silva, A. Romeu da Silva, P. F. Tavares, D. Wisnivesky y A. Craievich. *Proceedings of the Particle Accelarator Conference* PAC97, Vancouver (1997).

9.15. J.J. Leani, H.J. Sánchez, M.C. Valentinuzzi y C. Pérez, J. Anal. At. Spectrom. 26, 378 (2011).



### **Breve Sumario y Conclusiones Finales**

### X.1 - Breve Sumario

En esta tesis se realizó un estudio integral del comportamiento del espectro Raman resonante de rayos X, y en particular de su estructura fina.

El Capítulo I presentó una breve introducción al estado actual de las investigaciones y a los procesos físicos a nivel atómico que dan lugar al proceso, considerado de segundo orden, conocido como la dispersión Raman resonante de rayos X.

En el Capítulo II se realizó un estudio teórico-experimental de la sección eficaz de este efecto, a fin de lograr un mejor entendimiento del comportamiento que presenta la intensidad de la señal Raman en virtud de la energía de los fotones incidentes, brindando además un método que permite conocer y calcular las secciones eficaces para cualquier elemento y energía de excitación.

En el Capítulo III se efectuó un análisis teórico con el objetivo de señalar la importancia que la dispersión Raman de rayos X puede tener en un espectro de fluorescencia de rayos X ante determinadas muestras y condiciones experimentales. También se presentó un nuevo y completo algoritmo de fácil aplicación para estos fines.

El Capítulo IV brindó un importante marco teórico que permitió entender más profundamente las características de un espectro Raman de rayos X (ancho a altura media, desplazamiento, intensidad, etc.), como así también el estado actual de desarrollo de estos modelos. Hacia el final del capítulo, se plantea la posibilidad, si bien de manera somera, de la existencia de información de entorno químico en la

estructura fina del pico Raman, posiblemente debida al fenómeno de interferencia interatómica.

El Capítulo V mostró los primeros experimentos conducentes a observar la estructura fina del espectro Raman de rayos X. Se observó, por primera vez, evidencia de información de entorno químico en un espectro de dispersión de rayos X utilizando un detector del tipo EDS de baja resolución en energía, abriendo la posibilidad de una nueva herramienta para caracterización estructural.

En el Capítulo VI se realizó, a fin de entender mejor el origen de los patrones de oscilación observados en la estructura fina del espectro Raman, una comparación directa ente estas oscilaciones y las presentes en el espectro EXAFS de absorción de los mismos compuestos químicos. Luego de un breve tratamiento de datos, la notable similitud entre ambos confirma experimentalmente la presencia de información de patrones de interferencia en el espectro Raman de rayos X, confirmando así, por primera vez, la predicción hecha por el modelo teórico de Tulkki y Åberg a finales del capítulo IV.

El capítulo VII amplió exitosamente el espectro de aplicación de esta herramienta Raman de rayos X a otros tipos de muestras, más allá de los metales de transición estudiados en el capítulo V y VI. Las complejas muestras analizadas son de gran interés en dos ramas muy disimiles de las ciencias de la salud: muestras biológicas, como las dentales, y de interés ambiental, como los compuestos de arsénico.

En el capítulo VIII se realizó un cambio en la geometría de irradiación, explotando las ventajas que ofrece la reflexión total de rayos X, es decir, la incidencia rasante. Se estudiaron con esta nueva herramienta Raman muestras imposibles de caracterizar a través de métodos convencionales de absorción, lo cual permitió discriminar e identificar en profundidad compuestos de elementos de interés con una resolución nanométrica, utilizando un sistema de baja resolución en energía.

El capítulo IX mostró las primeras mediciones de Espectroscopía Raman de rayos X logradas en geometría confocal. Los resultados muestran que es posible no sólo identificar los elementos presentes en una muestra en tres dimensiones con

resolución micrométrica, sino también sus entornos químicos, logrando así una completa caracterización de la muestra donde ninguna información previa sobre la misma es necesaria. Esta herramienta Raman de rayos X en geometría confocal propone así una respuesta al actual problema de *matriz oscura*, el cual es la principal limitación que presentan los procedimientos de cuantificación en 3D.

### **X.2** - Conclusiones Finales

Por lo visto en este trabajo, el fenómeno Raman de rayos X presenta una importante contribución al fondo de espectros de fluorescencia de rayos X. Su influencia, mucho mayor que la debida a otros procesos, y al reforzamiento secundario, bajo determinadas condiciones experimentales amerita no sólo un mejoramiento integral de los modelos teóricos, sino también su inclusión en programas de cálculo y simulación de espectros de rayos X. Por otro lado, la riquísima estructura fina presente en su espectro, y exhibida aquí por primera vez, no esta contemplada aún en ningún modelo teórico existente, lo cual muestra lo fértil que es el campo de investigación actual de este complejo proceso.

Si bien es verdad que mucho queda por hacer aun a este respecto, esta tesis busca sentar las bases de una nueva técnica espectroscópica de caracterización de entornos químicos basada en la dispersión Raman de rayos X. Debido a la versatilidad de las técnicas de emisión, muchas posibilidades surgen de la combinación de la dispersión Raman con otras técnicas de rayos X. Esta nueva técnica RRS en desarrollo ofrecerá una oportunidad única para estudiar la estructura local atómica de cualquier elemento de interés en diferentes tipos de muestras. Explotando las ventajas de la reflexión total, por ejemplo, logrando así discriminar e identificar capas manométricas a nivel superficial de nuevos materiales, o en geometría confocal, consiguiendo una caracterización completa de muestras en 3D, con resoluciones del orden del micrón; todos estos estudios imposibles de lograr mediante el uso de técnicas convencionales de absorción.

El espectro de aplicación de tal técnica sería vastísimo, pudiendo mencionar nuevos materiales, como los nano-estructurados, materiales en base a metales de transición, debido a su importancia en dispositivos tecnológicos y superconductores, muestras del tipo arqueológicas y médicas, como huesos, tejidos e incluso prótesis, muestras minerales e industriales varias, como las del industria del acero y la cementera, la industria del petróleo, estudios de obras de arte, entre muchas otras.

Si bien es posible sea muy pronto aun para hablar de las ventajas que presentaría este tipo de técnica Raman sobre las técnicas convencionales actuales, algunas de las más inmediatas son:

- La técnica es no-destructiva, lo cual la hace una candidata perfecta para el estudio de muestras de importancia histórica o cultural, como muestras arqueológicas, obras de arte, etc.
- Tanto la energía incidente como la estudiada presentan un valor por debajo del umbral de absorción. Esta característica, única de este fenómeno, exime de la necesidad de correcciones por auto-absorción en muestra, lo cual introduce menos error en los cálculos y torna la técnica más sencilla de ser aplicada. Por otro lado, la baja absorción permite llegar más profundo en la muestra, logrando así mejores estudios en profundidad. Además, señala a esta técnica como una candidata perfecta, debido a la baja dosis depositada, para el estudio de muestras sensibles a la radiación, como las biológicas y las utilizadas en estudios de catálisis.
- A diferencia de las demás técnicas, en este proceso Raman de rayos X la energía incidente se mantiene fija durante todo el experimento. Esta ventaja única posibilita el empleo de esta técnica en cualquier laboratorio que cuente con un tubo de rayos X, utilizando un ánodo de elemento adecuado, o empleando simplemente un target secundario. Incluso sería posible emplear esta técnica en un espectrómetro portátil. A este respecto, se podrían realizar estudios in situ no sólo de los elementos constitutivos de diversas muestras, sino también de sus entornos químicos. Al conocimiento del autor de esta tesis, ninguna técnica en la actualidad puede realizar este tipo de estudio.

 Es posible emplear esta técnica en arreglos experimentales de alta resolución en energía, por ejemplo utilizando un espectrómetro del tipo WDS de 2 cristales, debido a que en la condición resonante se remueve el ensanchamiento introducido por la vida media finita del hueco en la capa 1s, lo cual permite un estudio de la estructura fina del espectro Raman, y en particular de los patrones de interferencia, muy superior a cualquier técnica existente.

Finalmente, se mencionan algunas de las perspectivas a futuro próximo.

En lo que respecta al análisis del espectro Raman de rayos X, la técnica conocida como Análisis de Componentes Principales (PCA) resulta sumamente prometedora. En estadística, esta técnica es utilizada para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. La misma permite hallar las causas de la variabilidad de ese conjunto y ordenarlas por importancia. Una de sus ventajas para reducir la dimensionalidad de un grupo de datos es que retiene aquellas características del conjunto que contribuyen más a su varianza, manteniendo un orden de bajo nivel de los componentes principales e ignorando los de alto nivel. El objetivo es que esos componentes de bajo orden pueden contener el aspecto más importante de la información. De implementarse esta técnica de manera exitosa, la misma permitiría discriminar la estructura fina del espectro Raman con sólo analizar el espectro completo crudo proveniente del multicanal. De esta manera se evitaría hacer el ajuste de datos de la cola del pico Raman y el proceso de suavizado FFT, obteniendo la información de entorno químico a segundos de ser colectado el espectro de rayos X.

Del punto de vista teórico, es evidente la necesidad de incluir la dispersión Raman de rayos X en programas de cálculo y simulación de espectros de rayos X. Se espera avanzar a este respecto implementando algoritmos RRS en códigos de cálculo y simulación, como los conocidos SHAPE y MCSHAPE a corto plazo, en colaboración con la Universidad de Bologna. Es claro también que deben mejorarse los modelos teóricos que describen el fenómeno Raman de rayos X. La información brindada en este trabajo puede ser utilizada para definir de manera apropiada la densidad del oscilador

 $(dg_{1s}/d\omega)$  presente en la sección eficaz diferencial RRS, lo cual permitiría identificar, e incluso predecir, la estructura fina del espectro Raman de rayos X, y de esta manera el entorno químico del elemento bajo estudio. A este respecto, la complejidad de las modificaciones propuestas a los modelos teóricos RRS actuales conllevará un tiempo significativo.

Existe una gran variedad de perspectivas a futuro próximo en lo que concierne al aspecto experimental. Entre las mismas pueden destacarse el estudio de muestras de importancia tecnológica, como superconductores basados en metales de transición. Este estudio se llevará a cabo en los próximos meses en el sincrotrón DAFNE de Frascati, Italia, en colaboración con la Universidad de Roma y el Instituto Nacional de Física Nuclear (INFN) de Italia.

Por otro lado, se espera realizar, a partir de mediados de este año, desarrollos instrumentales en una nueva línea del laboratorio sincrotrón ELLETRA de la cuidad de Trieste, Italia, en colaboración con la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA), dependiente de Naciones Unidas.

Así mismo, en términos de desarrollo experimental, se planea el diseño y construcción de un doble espectrómetro de alta resolución, esto es, alta resolución de energía en el haz incidente (posiblemente mediante monocromadores de doble cristal) y alta resolución en energía en el sistema de detección, basado en cristales reflectores/focalizadores sagitales y detectores lineales sensibles a la posición. La construcción de un doble espectrómetro de estas características es un desafío de importancia, pero su concreción permitiría obtener haces incidentes y detectados con resolución del orden del electronvolt simultáneamente. De esta manera, se podrán realizar estudios sumamente detallados de patrones de interferencia, siendo los mismos muy superiores a los logrados con cualquier técnica de absorción de la actualidad.

También se planea la aplicación de esta herramienta RRS utilizando un espectrómetro basado en un tubo de rayos X con *targets* secundarios en el laboratorio local. Así, será posible realizar experimentos de caracterización estructural sin la necesidad de contar con una facilidad sincrotrón.

Finalmente, se desea remarcar que el campo de aplicación posible para este tipo de técnica RRS sería sumamente vasto, desde estudios de física básica hasta muestras biológicas e incluso petrolíferas, incluyendo obras de arte y nuevos materiales de importancia tecnológica.