



Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de la Plata

Tesis de doctorado

**Propiedades asociadas a la estructura local en sistemas
nanométricos: Estudio mediante el empleo de técnicas
basadas en el uso de luz de sincrotrón**

Lic. Santiago José Alejandro Figueroa

Director: Prof. Félix G. Requejo

Abril 2009

A Silvana J. Stewart

O Sonho acabou (fragmento)

.....Tudo que você vê
existe para você
os livros numerosos
as fantasias estranhas
e os pensamentos belos
são um vislumbre
da união entre você e os outros homens,
As consequências tristes ou alegres
são as sementes que o passado
lançou no campo do espírito
e que o futuro desfrutará...

..."Vá em frente, não pare nunca...
A tua frente, está a imperfeição
Vá, e não tema os espinhos do caminho
Eles só ferem os impuros"

Rio 1975, L.A. Figueroa

Resumen

En este trabajo de tesis, utilizamos las técnicas de absorción de luz sincrotrón con el objeto de investigar las propiedades asociadas a aspectos estructurales y electrónicos en sistemas de tamaños reducidos de aplicación en los campos de la catálisis y el magnetismo. Nuestro método de estudio de estos sistemas consistió en el empleo de la técnica de Absorción de Rayos X Cercana al Borde de Absorción (XANES), se realizaron tanto experimentos como simulaciones computacionales y tratamiento estadístico de espectros cuando resultó pertinente y necesario. Dichas metodologías nos permitieron indagar sobre las propiedades estructurales y electrónicas de diferentes nanomateriales, obteniendo un cúmulo de información únicamente accesible por esta técnica gracias a su selectividad química y su alta sensibilidad al entorno atómico local del átomo absorbente. Nuestra contribución original consistió en el aprovechamiento y la adaptación de instrumentación XANES para el seguimiento *in situ* de procesos y transformaciones en sistemas nanoestructurados, estableciendo correlaciones fundamentales entre las características electrónicas y estructurales de diferentes elementos de un sistema nanoscópico y su vinculación con propiedades extendidas tales como reactividad y magnetismo.

Palabras Clave

XAFS, XANES, PCA, *in situ*, ZnFe_2O_4 , MnO_2 , Ni_2P

Información de contacto:

Santiago J. A. Figueroa

e-mail: figueroa@fisica.unlp.edu.ar

Agradecimientos

A Félix por enseñarme la importancia de estar activo y midiendo constantemente, por ayudarme a creer en las cosas que hago, por mostrarme también la otra cara de la ciencia que no es sólo el laboratorio y que pocos se animan a contar. Por enseñarme como mostrar lo que hago de manera elegante y con estilo. Por su paciencia, su amistad y su ayuda en todo momento para que esto salga adelante.

A Joe, por su humor y sus indicaciones, siempre precisas y a tiempo para que las medidas salgan bien. Por su formalidad, para mí siempre muy graciosa y su paciencia con mi sarcasmo. Por sus acertadas correcciones al capítulo de fundamentos de las técnicas y también por hacernos beber la mejor cerveza del aeropuerto de São Paulo.

A Lisandro, por estar siempre dispuesto al trabajo aunque fuese ajeno, por todos los momentos vividos en esas eternas noches de medidas, por su humor y sus orientaciones siempre muy prácticas y expeditivas para hacer las cosas. Y su aguante con la tesis.

A Leandro, por los buenos momentos vividos en el sincro y la oficina, por esas largas reflexiones sobre la vida, su visión siempre interesante y desde un enfoque muy propio y particular que admiro mucho. Por bancarme con la idea del blog, y las cosas buenas que esa decisión trajo. Por sus correcciones y medidas del capítulo de fosfuros de níquel. Y porque escribamos muchos libros más.

A Eduardo, por haberme iniciado las técnicas de absorción con una pasión que pocas veces vi antes en algún profesor. Por su gran aporte a esta tesis al haberme explicado y enseñado a usar el PCA y por su amistad aún a la distancia.

A Silvana, por los momentos vividos en el sincro y fuera de él. Por haberme hecho pensar bastante sobre lo que hacía y enfocarme en algo que me hizo aprender. Por su visión siempre crítica sobre los hechos, la que además pocas veces es desacertada. Por las ferritas que hubo y las que vendrán. Por sus correcciones que no fueron pocas y su aliento para terminar. Por su compañía y amistad, aún sin moqueca. Te deseo mucho Axê!

A Flávio García, por “seu jeito carioca” que tan felices nos hizo sentir durante estos años de medidas. Por su amistad y su forma de brindarse y colaborar, que hacen que todo sea infinitamente más fácil de hacer. Ojala podamos hacer de la DXAS la mejor línea del sincro!

A Gustavo Azevedo por su humor y su ayuda, por todo el tiempo que compartimos, por su confianza en mis capacidades, no alcanzaran las clases de tango de mi vida para agradecerle. Te deseo una vida buena, sin pesadillas con sincrotronzinho.

A Fabio Zambello, por su amistad y ayuda nunca serán suficientes las palabras de agradecimiento por lo que vos hiciste por nosotros: GRANDE, FABIO!!!!

A Tamura y más recientemente a Edson, por su amistad y sus pacientes consejos sobre cómo hacer que las medidas salgan bien. Siempre que había problemas estuvieron ahí para ayudarme, gracias por eso!

A toda la gente del sincro que ayudo enormemente en todo: Daniela, Simone, Ana Paula, Flavio V., Guinter, Iris, Tomás, Fernando, Daniela y Leticia Coelho, a todas las secretarias de la SAU y la bibliotecaria, siempre tan eficientes.

A Andrés Peluso por su amistad, la síntesis de las muestras MnO_x , algunas caracterizaciones y sus acertadas correcciones al capítulo.

A Gustavo Marchetti y al “Vasco” José Bengoa por la síntesis de las ferritas.

A Rosana Amorim y Víctor Teixeira da Silva por la síntesis de las muestras Ni_2P y algunas caracterizaciones. Ojala salga a la luz ese trabajo.

A Rogério Junqueira Prado por sus simulaciones teóricas de los espectros XANES de la ferrita de cinc, invaluable para la interpretación de los datos experimentales que habíamos medido.

A muchos que ayudaron y me enseñaron algo, Marcos Fernández García, Aldo Craievich, Jorge Sambeth, Guinter Kellerman, Hugo Ascolani.

A Guillermo Foladori, Noela Invernizzi y toda la gente de la Red Latinoamericana de Nanotecnología y Sociedad (ReLaNS) que creyó en Leandro y en mí.

A todas las entidades que financiaron esta tesis: Fundación Antorchas, CICpBA, CONICET, ANPCyT, Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Facultad de Ciencias Exactas - UNLP.

A toda la gente que de la Secretaría de Posgrado de la Facultad, por su atención para resolver los problemas burocráticos suscitados.

Un agradecimiento muy especial a Virginia Damonte que en todo momento trabajo para facilitarnos las cosas con los viajes y todos los trámites necesarios para que esto sea posible.

A Mario y Mábia, por su amistad, sus manjares y su aguante en mis fines de semana fuera del monasterio de la ciencia brasilera, que de otra manera me hubiera vuelto loco. Por los buenos momentos vividos y los buenos vinos tomados.

A los amigos del taller de tangofolk del INIFTA, en especial a los danzarines Dario, Nati, Vero, Leandro, Paula, Yasser, Jorge y Marita, gracias a todos por el aguante, el baile y lo que me dieron en los tiempos difíciles.

A Mariano Fonticelli por sus mates y su compañía en ese primer año desolador.

A mis grandes amigos del IFPL: Federico, Federica, Karina, Juan Cruz y la dire Leticia. Brindo porque el vino traiga la memoria.

A mi familia que siempre creyó en mí y me banco cuando soñé en ser un Físico: Mamá, Sole y ahora también Ercilia, que a pesar que la conocí hace poco tiempo la siento de toda la vida.

A Víctor y Nina por lo que hicieron por nosotros.

A Natasha por su enorme ayuda en todo este tiempo.

A Marilin por su amor y su aguante en todo, por bancarse este tiempo de escritura que parecía interminable, mis horarios totalmente a contramano y la falta de tiempo para nosotros. Te amo y soy muy feliz de que nos hayamos encontrado!

A todos los que no nombre, que colaboraron y que me estoy olvidando, gracias!

Los resultados expuestos en esta Tesis fueron publicados en los siguientes artículos:

- **S.J.A. Figueroa**, S.J. Stewart, *First XANES evidence of a disorder–order transition in a spinel ferrite compound: nanocrystalline ZnFe₂O₄*, Journal of Synchrotron Radiation 16, 63–68 (2009).
- S.J. Stewart, **S.J.A. Figueroa**, J.M. Ramallo López, S.G. Marchetti, J.F. Bengoa, R.J. Prado, F.G. Requejo, *Cationic exchange in nanosized ZnFe₂O₄ spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure*, Phys. Rev. B 75, 073408, (2007).
- S.J. Stewart, **S.J.A. Figueroa**, M.B. Sturla, R.B. Scorzelli, F. García, F.G. Requejo *Magnetic ZnFe₂O₄ nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer Spectroscopy*, Phys. B-Cond. Matt.389, 155–158, (2006).
- **S.J.A. Figueroa**, F.G. Requejo, E.J. Lede, L. Lamaita, M. A. Peluso, J.E. Sambeth *XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties*, Catalysis Today 107–108, 849–855, (2005).
- **S.J.A. Figueroa**, F. G. Requejo, E. J. Lede, L. Lamaita, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, *Caracterización estructural y electrónica de Óxidos de Manganeso mediante XRD y XAFS*, Anales del IX Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X, 326–332 (2004).

Índice

1 - Introducción.....	1
1.1 Nanociencia y Nanotecnología.....	1
1.2 Implicancias Éticas y Sociales de la Nanotecnología.....	4
1.3 Nanopartículas en el campo de la catálisis y el magnetismo.....	6
1.4 Propósito de la investigación.....	8
1.5 Motivación científica.....	9
1.6 Cooperaciones científicas involucradas y metodología de la investigación.....	10
1.7 Estructura de la tesis.....	10
1.8 Referencias.....	12
2 - Fundamentos de las Técnicas Experimentales y Teóricas utilizadas	15
2.1 Radiación de sincrotrón.....	15
2.1.1 El anillo de almacenamiento.....	15
2.1.2 Componentes del anillo.....	16
2.2 Características básicas de la radiación sincrotrón.....	18
2.2.1 Espectro y energía cinética del fotón.....	20
2.2.2 Polarización de la radiación.....	22
2.3 Aspectos experimentales de la línea de absorción de rayos X en geometría dispersiva (DXAS).....	23
2.3.1 Principios de la Óptica Dispersiva.....	24
2.3.2 Detector sensible a la posición de la línea DXAS.....	27
2.3.3 Características de la óptica de la línea DXAS del LNLS.....	28

2.4 Técnicas de absorción de rayos X.....	29
2.4.1 Introducción.....	29
2.4.2 Fundamentos Teóricos de EXAFS.....	33
2.4.2.1 Análisis de datos EXAFS.....	36
2.4.2.2 Medidas experimentales XAS.....	38
2.4.3 La técnica XANES.....	39
2.4.3.1 Abordajes empíricos al estudio de los XANES.....	41
2.4.3.2 Método Estadístico de Análisis de Datos: Análisis Componentes Principales (PCA)	43
2.4.3.3 Abordajes teóricos al estudio de los XANES.....	48
2.4.4 Dicroísmo Circular magnético de Rayos-X.....	51
2.4.4.1 Medida experimental del XMCD.....	52
2.4 Referencias.....	54
3 - Estudios XANES <i>in situ</i> de la reducibilidad del Ni₂PO₄/SiO₂ dopado con Pd....	57
3.1 Introducción.....	58
3.1.1 Fosfuros de Níquel.....	58
3.1.2 El fenómeno del derrame de hidrógeno.....	62
3.1.3 Investigaciones XAFS en fosfuros de níquel.....	63
3.2 Procedimiento Experimental.....	64
3.2.1 Preparación de las muestras.....	64
3.2.2 Caracterización experimental.....	65
3.3 Resultados y Discusión.....	68
3.3.1 Caracterización textural y química preliminar de las muestras.....	68
3.3.1.1 Adsorción de N ₂ de los compuestos precursores.....	68
3.3.1.2 Fluorescencia de Rayos-X de los compuestos precursores.....	68

3.3.1.3 Difractogramas de Rayos-X de los compuestos precursores.....	69
3.3.1.4 Difracción de Rayos-X de los catalizadores pasivados.....	69
3.3.1.5 Adsorción de N ₂ de los catalizadores pasivados.....	70
3.3.1.6 Difracción de Rayos-X <i>in situ</i>	71
3.3.1.7 Estudios XANES <i>in situ</i>	73
3.4 Conclusiones.....	80
3.5 Referencias.....	81
4 - Análisis de la naturaleza de la estructura local en el sistema MnOx y su correlación con la actividad catalítica.....	84
4.1 Introducción.....	84
4.1.1 Estructura de los óxidos de manganeso.....	85
4.1.2 Los óxidos de manganeso como catalizadores.....	88
4.2 Procedimiento Experimental.....	88
4.2.1 Preparación de las muestras.....	88
4.2.2 Caracterización experimental.....	89
4.3 Resultados y Discusión.....	91
4.3.1 Adsorción de N ₂ de los óxidos.....	91
4.3.2 Difractogramas de Rayos-X de los óxidos.....	91
4.3.3 Caracterización XAFS de los óxidos.....	93
4.3.4 Actividad Catalítica de los óxidos.....	98
4.4 Conclusiones.....	99
4.5 Referencias.....	100
5 - Exploración mediante XANES de la transición desorden→orden en espinela ZnFe₂O₄ nanoestructurada.....	103
5.1 Introducción.....	103

5.1.1 Características estructurales de la espinela $ZnFe_2O_4$	105
5.1.2 Propiedades magnéticas de la espinela $ZnFe_2O_4$	106
5.1.3 Estudios XANES en ferritas de cinc nanoestructuradas.....	108
5.2 Procedimiento Experimental.....	110
5.2.1 Preparación de las muestras.....	110
5.2.2 Caracterización experimental.....	110
5.3 Resultados y Discusión.....	112
5.3.1 Caracterización de las muestras.....	112
5.3.1.1 Difracción de Rayos-X.....	112
5.3.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	113
5.3.1.3 Espectroscopia Mössbauer.....	114
5.3.1.4 Medidas de magnetometría.....	116
5.3.1.5 Medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD).....	117
5.3.1.6 Medidas de absorción de rayos X en la región lejana al borde absorción (EXAFS).....	119
5.3.2 Resultados XANES, experimentos y simulaciones.....	122
5.3.3 Estudios XANES in situ de la transición desorden→orden en ferritas de cinc nanoestructuradas.....	128
5.3.4 Cambios estructurales y magnéticos inducidos térmicamente en las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$	134
5.3.5 Comentarios sobre la transición desorden→orden en $ZnFe_2O_4$ nanoestructuradas..	137
5.4 Conclusiones.....	138
5.5 Referencias.....	139
6 - Conclusiones Generales.....	143
Apéndice 1 - Cálculo de la resolución en Energía de la línea DXAS.....	147

Apéndice 2 - Espectroscopía Mössbauer.....	159
--	-----

1 Introducción

1.1 Nanociencia y Nanotecnología

Es un hecho hoy establecido que las propiedades y el comportamiento de la materia condensada resultan dependientes del tamaño. A escala nanoscópica¹ los materiales exhiben propiedades completamente diferentes de las que presentan en la micro o macroescala. Existen dos razones que nos permiten comprender porque se alteran los comportamientos en función del tamaño, una de esas razones está asociada simplemente a los efectos de superficie en el material, los que para grandes volúmenes (a veces apenas mayores a unos pocos nanómetros cúbicos) resultan despreciables y en la nanoescala se vuelven preponderantes. La otra está asociada a la importancia que en esta escala cobran los fenómenos de naturaleza cuántica en la materia.

Efectivamente, una de las razones de este cambio en el comportamiento a pequeña escala es sin duda el notable incremento de la relación superficie-volumen de la materia a escala nanoscópica: mientras que para diámetros del orden de 1 μm sólo una pequeña fracción de átomos (típicamente $< 1\%$) se encuentra en la superficie, cuando reducimos el tamaño a unos 3-5 nanómetros casi la tercera parte de los átomos se encuentran sobre superficie, esto nos permite entender el por qué de algunos cambios en las propiedades fisicoquímicas en los nanomateriales, que se asocian a efectos de superficie dada la relevancia que cobra está a pequeña escala.

Por otra parte, cuando los electrones se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados. Cuando esta región es tan pequeña que es comparable a la longitud de onda asociada al electrón –conocida como longitud de De Broglie²– comienzan a observarse el comportamiento cuántico. Gracias a la

¹ Un nanómetro (1 nm) es igual a 10^{-9} m, la escala nanoscópica generalmente abarca objetos con tamaños de 1 a 100 nm.

² La longitud de onda del electrón puede calcularse conociendo su cantidad de movimiento p , como $\lambda = h / p$ siendo h la constante de Planck.

posibilidad actual de manipular átomos individualmente usando un microscopio de barrido de efecto túnel tenemos algunas imágenes de este fenómeno, donde un grupo de investigadores (Crommie *et al.* 1993) lograron ubicar unos 36 átomos de hierro y cobalto sobre una superficie de cobre formando un corral elíptico de unos 10 nm de diámetro mayor (Fig. 1, derecha). Esto comprueba la naturaleza ondulatoria de los electrones que quedaron confinados en el interior del corral: de la misma forma en que se producen ondas estacionarias en una pileta de agua las ondas de estos electrones interfieren entre sí y forman máximos y mínimos sobre la superficie.

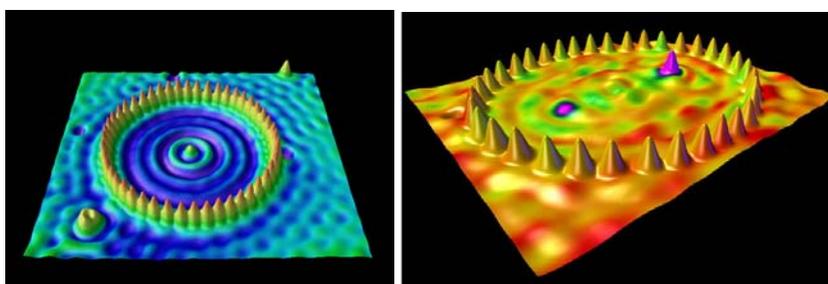


Figura 1: Confinamiento de electrones en corrales cuánticos creados con átomos de hierro y cobalto sobre la superficie de cobre. En el caso de la imagen de la izquierda el corral está construido solamente con 48 átomos de hierro.

El estudio de este tipo de sistemas está en pleno desarrollo y se vienen publicando cada vez más trabajos en el área (Informe OEI, 2008). El desarrollo de esta nueva área dada en llamarse Nanociencia, es un área convergente de varias ramas del conocimiento científico, que involucra a físicos, químicos, biólogos y médicos entre otros actores relevantes. Existen ambiciosos objetivos en el ámbito de la Nanociencia en cuanto al estudio, síntesis, caracterización y manipulación de estos nanomateriales que en estos últimos años han venido cobrando un creciente auge gracias en parte al financiamiento que existe desde hace algunos años por parte de los gobiernos y algunas empresas interesadas en las posibilidades y aplicaciones concretas de estos descubrimientos y desarrollos. Existen hoy en día más de 800 productos³ en el mercado que se valen de algunas de las nuevas propiedades exhibidas por los nanomateriales, dando lugar al también reciente y prometedor terreno de la Nanotecnología (Fig.2). Se estima que la nanotecnología podría ser responsable de unos US\$

³ Información obtenida de <http://www.nanotechproject.org/news/archive/cpsc/>

1.2 Implicancias Éticas y Sociales de la Nanotecnología

En esta breve digresión citaré sólo algunos de los muchos matices que tienen que ver con el tema. Es menester la inclusión en los programas de inversión en nanotecnologías el contemplar estudios sobre estos aspectos, muchas veces no incluidos como temas prioritarios en las agendas gubernamentales de estos programas.

Como toda área en pleno desarrollo la Nanotecnología conlleva en sí misma un gran número de implicancias éticas y sociales que provocará sin duda cambios notables a nivel económico, político y social. Las nanotecnologías se muestran como la base de una nueva revolución industrial. Según M. Treder (2004), del Center for Responsible Nanotechnology, podrá ser una revolución que concentre en pocas décadas, pero a escala mundial, tantas o más transformaciones como las ocurridas desde la revolución industrial hasta ahora. De hecho la brecha temporal existente entre un descubrimiento y su aplicación comercial se ha venido acortando progresivamente en los últimos 100 años (Burrus 1993), llevando a las empresas y gobiernos a comenzar a interesarse íntimamente con lo que ocurre en los laboratorios y las universidades⁴.

Esta pequeña separación temporal entre el descubrimiento y su aplicación genera diferentes tipos de conflictos. Por una parte está el problema de la legislación actual sobre esos productos. Los productos salen al mercado cumpliendo con normativas que no contemplaban su aparición, reactividad y potencial riesgo. De hecho existen muy pocos estudios sobre toxicología en nanomateriales, siendo un tema de preocupación dentro de la propia comunidad científica que el desarrollo orientado de la Nanociencia, por las inversiones de empresas, está obviando en muchos casos este tipo de estudios (Maynard *et al.* 2006, Scheufele *et al.* 2007). Esto no implica dejar de fabricar nanoproductos, sino de hacerlo con la prudencia necesaria evitando su entrada al mercado hasta que se demuestre fehacientemente que no tiene consecuencias negativas sobre la salud y el medioambiente.

Por otra parte, otro problema que existe en la actualidad es el de las patentes sobre los nanoproductos: más allá de los problemas existentes para los actores científicos de este

⁴ Una visión sobre este proceso puede encontrarse en el artículo de G. Foladori: http://estudiosdeldesarrollo.net/relans/documentos/Foladori_NanoMilitarAL.pdf (2005).

proceso que generalmente son evaluados por el número de publicaciones y que el patentar productos o procesos generalmente no va de la mano con la publicación de artículos científicos. El tema de las patentes viene siendo un problema serio para el desarrollo de nanoproductos a causa de que en general diferentes empresas multinacionales vienen patentando procesos de fabricación, lo que genera problemas de pago de patentes previas a la hora de utilizar esos procesos para generar nuevos productos. Las patentes además son garantía de ganancias monopólicas durante 20 años, algo que ciertamente atenta contra la rápida difusión de los potenciales beneficios de esta tecnología (Foladori & Invernizzi 2005).

En términos de calificación del trabajo, la revolución nanotecnológica pronostica fuertes disminuciones de la ocupación en los procesos directamente productivos, y un aumento del personal altamente calificado y científico. Uno de los argumentos que se esgrimen para justificar la fuerte irrupción de China en la carrera de la nanotecnología es el contar con un gran número de científicos a bajo costo. Es posible así que se acentúe aún más la emigración de científicos calificados de los países periféricos hacia los países más avanzados. Esta polarización del mercado laboral perjudica directamente a los países pobres (Foladori & Invernizzi 2005).

Un capítulo aparte merecería quizás la discusión ética de las aplicaciones militares de la nanotecnología, algo que viene siendo tema de debate en nuestra sociedad⁵.

La posibilidad que la nanotecnología brinda de incorporar sensores e información en el cuerpo humano es otra área de discusión ética. Por un lado, podrían producirse seres humanos potenciados con información directamente recibida desde fuera mediante implantes cerebrales; o por la instalación de nanoestructuras en el esqueleto u otros órganos o tejidos que le den mayor resistencia y fuerza física. Por otro lado, determinados sistemas de sensores podrían alertar a la persona de modificaciones en sus biomarcadores indicando enfermedades antes que estas se manifiesten como tales. Además, las aseguradoras podrían rechazar clientes que fuesen considerados de mayor riesgo en base a la información contenida en

⁵ A. Ferrari, La batalla naval de los científicos argentinos (la Armada norteamericana financia proyectos de investigación en el país). *Página 12*. <http://www.pagina12.com.ar/diario/elpais/1-56973-2005-09-25.html> Consultado; 24 de marzo de 2009 (2005).

bancos de datos sobre el ADN. En cualquier caso, estas tecnologías podrían diferenciar a los humanos según sus implantes (Roco & Bainbridge, 2002).

A pesar de que se vienen realizando esfuerzos para empezar a consolidar grupos de investigación en el área de la Nanotecnología, dotándolos con una infraestructura mínima adecuada para este tipo de estudios y desarrollos aún queda un largo camino por recorrer respecto al vínculo entre científicos y empresas con intereses en el área.

La posibilidad de que los países en vías de desarrollo puedan sostener económica y humanamente la incorporación a la ola nanotecnología dependerá en parte de las alianzas estratégicas que se puedan establecer con otros países.

Más allá de las investigaciones en los laboratorios a los científicos también nos compete el rol de difundir a la sociedad las implicancias de este fenómeno, que sin lugar a dudas afectara amplios sectores de la sociedad en su conjunto, sociedad de la que sin duda los científicos no somos ajenos.

1.3 Nanopartículas en el campo de la catálisis y el magnetismo

Numerosos catalizadores heterogéneos utilizan nanopartículas. Las nanopartículas de metales, óxidos y sulfuros han sido desarrollados y empleados como catalizadores para conversión de hidrocarburos, oxidación parcial y diferentes reacciones de combustión desde la década de 1920. Las nanopartículas en Catálisis quizás constituyen una de las más antiguas aplicaciones comerciales de la Nanotecnología.

La clave para avanzar en la comprensión y posterior desarrollo de nuevos catalizadores consiste en alcanzar un conocimiento profundo sobre la naturaleza de los sitios y procesos catalíticos. Por ejemplo la transferencia electrónica desde o hacia las moléculas adsorbidas es un paso importante durante el proceso de la catálisis, a su vez este paso está controlado por la forma y el tamaño de las nanopartículas en el catalizador (Stakheev & Kustov 1999, Shilov 1976 y 1997, Ramallo-López *et al.* 2005). El conocimiento detallado de los sistemas catalíticos, obtenidos mediante procesos controlados para la generación de las

nanopartículas, a través de técnicas específicas de caracterización que permitan indagar sobre las características estructurales y electrónicas de estas entidades nanoestructuradas, constituye el paso indispensable para avanzar en el desarrollo de esta nueva generación de sistemas y procesos catalíticos.

Los estudios espectroscópicos resueltos en el tiempo y la combinación de análisis estructurales y de la actividad han comenzado a cobrar una creciente relevancia en el ámbito de la catálisis heterogénea (Somorjai & Thomas 1999, Topsøe 2000, Hunger & Weitkamp 2001, Grunwaldt & Clausen 2002, Weckhuysen 2003, Newton et al. 2007). Si bien los estudios resueltos en el tiempo permiten indagar la formación de productos intermedios en la superficie del catalizador, la combinación de la información estructural y de actividad tiene como objetivo encontrar las relaciones existentes entre los centros activos y la reactividad del catalizador, que es el primer paso para un diseño racional de un catalizador. Ambos objetivos requieren investigaciones *in situ* y el diseño de adecuado para las celdas de tratamiento *in situ* donde se puedan hacer en forma simultánea estudios estructurales y catalíticos. Estudios *ex situ* han sido de gran ayuda, pero es generalmente aceptado (Weckhuysen 2002, Brückner 2003), que dichos tipo de estudios que relacionan estructura y actividad sólo sirven en determinados casos, es decir, si se ha descartado de antemano que la estructura no se altera si el catalizador está expuesto a la atmósfera ambiente o en las condiciones de reacción. Incluso el enfriamiento a partir de la reacción en temperatura hacia temperatura ambiente puede cambiar la estructura del catalizador (Grunwaldt *et al.* 2001).

Por otra parte, en los sistemas magnéticos nanoscópicos, tal como comentan Knobel *et al.* (2004), son formados por partículas o aglomerados magnéticos cuyo tamaño es del orden de algunos nanómetros, las propiedades físicas de los sistemas de nanopartículas, pueden ser producidas o modificadas de acuerdo al interés científico o tecnológico específico.

Se destacan en la utilización para imanes mucho más poderosos, o de materiales magnéticos blandos con menor pérdida de energía, como así también en la producción de microsensores magnéticos y una infinidad de otras aplicaciones, tales como en diagnóstico médico, líquidos magnéticos para uso en medicamentos, pigmentos en pinturas y cerámicas (Hadjipanayis & Prinz 1991, Dormann & Fiorani 1992). Se pueden encontrar también partículas magnéticas en células de animales o en algunas bacterias. Fundamentalmente el

gran impulso para el estudio de nanoestructuras magnéticas durante los últimos años se debe a las enormes perspectivas para su uso en sistemas computacionales, sea para la lectura o grabación, o en el propio almacenamiento de información utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos de las nanopartículas (Baibich 1996).

Las dimensiones reducidas de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que los sistemas granulares presenten una rica variedad de propiedades físicas interesantes, que además de su relevancia tecnológica forman un conjunto único para estudiar diversos problemas interesantes en física del estado sólido. Ejemplos son el superparamagnetismo (Mørup & Tronc 1994, García-Otero *et al.* 1998, Chien 1991) la cinética de nucleación y crecimiento de granos (Hütten & Thomas 1993, Lopez *et al.* 1998) y el comportamiento de tipo vidrio de espín (Dormann *et al.* 1998, Childress & Chien 1991) entre otros temas.

1.4 Propósito de la investigación

En este trabajo de tesis utilizaremos las características de los espectros de absorción de rayos X en la región cercana al borde de absorción (XANES) con el propósito de estudiar, experimentalmente y mediante simulaciones computacionales, aspectos estructurales, como la inversión catiónica, la formación de una nueva fase estructural o la estructura de un dado entorno atómico y también propiedades electrónicas, como los cambios en el estado de oxidación, de diferentes sistemas nanoestructurados de interés en los campos de la catálisis y el magnetismo. Dado que dichas características fundamentales (estructurales y electrónicas) resultan definidas en el orden de corto rango para un dado elemento, la espectroscopia XANES, por su alta sensibilidad local y selectividad química, resulta en principio especialmente apropiada para dicho propósito en sistemas nanoestructurados. En este trabajo exploramos además la capacidad de la metodología utilizada para el estudio *in situ* de aquellas características fundamentales que definen las propiedades del material, tales como su reactividad química o el incremento de las propiedades magnéticas de un material, tratando de correlacionar dichas características básicas con sus propiedades extendidas. Así, la interrelación entre tamaño, estructura y aspectos electrónicos es estudiada, aún en

condiciones de variación de los parámetros que las definen tales como temperatura y presión, para comprender desde un punto de vista básico las propiedades catalíticas de óxidos de manganeso y sulfuros de níquel y las propiedades magnéticas en ferritas de cinc nanoestructuradas.

1.5 Motivación científica

La espectroscopia XANES ha sido aplicada para numerosos estudios de sistemas nanoestructurados, ya que debido a su selectividad química los espectros contienen información sobre la estructura local y sus características electrónicas. Sin embargo, la interpretación de un espectro XANES es aún un desafío teórico y experimental. No existe para los espectros XANES una ecuación general que describa sus características. Como contrapartida, la región extendida del borde de absorción, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), utilizada con menos frecuencia en el presente trabajo de tesis, se encuentra más establecida desde sus aspectos teóricos básicos y existen diversas aproximaciones para comprender con mayor detalle sus características o poder realizar un ajuste de los datos experimentales (Koningsberger & Prins, 1988). Es por ello que durante mucho tiempo los espectros XANES se usaron de forma empírica como una herramienta de caracterización del tipo “huella digital”. Dado que la forma los espectros es especialmente sensible a la estructura de los niveles electrónicos desocupados y a la simetría de los sitios, los que a su vez están íntimamente relacionados con la estructura local de los correspondientes átomos absorbentes, por comparación de espectros de compuestos con referencias de compuestos conocidos resulta en principio posible, al menos, descartar componentes o conjeturar acerca de la existencia de un compuesto en particular. Sin embargo, se ha venido gestando últimamente un sostenido desarrollo de simulaciones computacionales y técnicas matemáticas adecuadas para la interpretación de ciertas características de la forma de los espectros XANES. El uso de estas herramientas se muestra promisorias para poder alcanzar una comprensión relevante de los fenómenos que tienen lugar en los procesos de dispersión electrónica o multielectrónica de los electrones que intervienen en el proceso fotoeléctrico y dan lugar a la forma del espectro XANES. Nuestro aporte en esta dirección ha sido el hacer uso de estas técnicas de análisis de los espectros para

interpretar sistemas nanoestructurados con aplicaciones en catálisis y magnetismo, enfocados específicamente a tratar de realizar una contribución original al conocimiento científico desde la realización de experimentación *in situ*.

1.6 Cooperaciones científicas involucradas y metodología de la investigación

La presente investigación se desarrolló en varias instituciones en lo que tiene que ver con la síntesis y caracterizaciones previas y complementarias de los materiales. En todos los casos las medidas de absorción de rayos X se desarrollaron en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil. El análisis de los datos de las medidas experimentales de absorción se realizó alternativamente en el Instituto de Física La Plata (IFLP) y en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Hemos colaborado estrechamente con otros grupos que se han dedicado a la síntesis de los materiales: en particular las muestras de MnO_x y las ferritas de cinc fueron sintetizadas en el Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas (CINDECA) de nuestra facultad, mientras que los fosfuros de níquel fueron preparados en el Instituto Militar de Engenharia (IME), de Rio de Janeiro, Brasil.

1.7 Estructura de la tesis

Se pretende a lo largo de toda esta tesis proveer al lector de los recursos necesarios para entender su desarrollo. De todos modos, dado que pretender abarcar la descripción exhaustiva de todos los conceptos excede los propósitos de esta tesis, nos limitaremos a dar una visión general que permita al lector entender su contexto. Para aquellos casos de mayor interés por algún tópico específico existen las citas pertinentes a trabajos que permitirán profundizar el conocimiento por aquel tópico particular.

Esta tesis fue dividida en cinco capítulos de la siguiente forma:

Capítulo 2: Se presenta una explicación sucinta de los fundamentos de las técnicas experimentales y teóricas utilizadas. Una breve descripción de las partes de un sincrotrón, las características principales de la radiación que la hacen especial para estudios de sistemas magnéticos, la estación de trabajo de absorción de rayos X en geometría dispersiva (línea DXAS) que se utilizó para varios de los estudios *in situ* y los métodos estadísticos y de simulaciones utilizados para el estudio y tratamiento de los datos.

Capítulo 3: Se exponen los estudios experimentales XANES *in situ* de la reducción de la temperatura de síntesis de $\text{Ni}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ por efecto de la adición de Pd de interés para aplicación a procesos de hidrotreamiento del petróleo.

Aquí se utilizaron dos líneas diferentes del sincrotrón para medir los bordes K del P y del Ni. Se desarrolló instrumentación específica para lograr medir el borde K del fósforo de baja energía sin que el catalizador se contamine o altere sus características estructurales luego de su activación. Se propuso un método que permite mediante el ajuste de las características del espectro XANES a fin de hacer un seguimiento de la reducción *in situ* que permite, a diferencia de los resultados de difracción de rayos X, observar la reducción del fósforo progresivamente con la temperatura. Se determinó que el agregado de Pd disminuye en unos 200 K la temperatura de reducción de las especies viabilizando el posible uso industrial del catalizador. Adicionalmente se observó un límite en la disminución de la temperatura de reducción con el agregado de Pd, llegando a un valor de saturación de este fenómeno con el agregado de 0,5%.

Capítulo 4: Se exhiben los resultados XANES y EXAFS *ex situ* para determinar la naturaleza de la estructura local en el sistema MnO_x y su correlación con la actividad catalítica para procesos de eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Los óxidos se sintetizaron con la intención de obtener la fase más activa catalíticamente (Nsutita). Pudimos identificar, gracias a los espectros XANES que el manganeso se encuentra en tres entornos octaédricos diferentes. El primero de estos resulta similar al encontrado para el Mn en la pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$). El segundo se corresponde con la presencia de la fase ramsdellita y por último el tercer entorno octaédrico está asociado, de acuerdo a los resultados EXAFS, con sitios de Mn en un entorno de vacancias de Mn en su

tercera esfera de coordinación, disminuyendo el estado de oxidación formal del Mn por el balance de carga. La actividad catalítica se encuentra estrechamente asociada a la presencia del par $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ y de las vacancias de Mn^{4+} .

Capítulo 5 Se presenta el primer estudio XANES, mediante experimentos de absorción de rayos X y simulaciones computacionales, para el estudio de la transición desorden \rightarrow orden de espinelas de $ZnFe_2O_4$ nanoestructuradas, pudimos establecer una correlación entre las características del espectro XANES en el borde K-Zn con el estado de inversión de la ferrita, obtener información de este tipo en la región cercana al borde de absorción no es fácil a consecuencia de la complejidad del análisis de los procesos de dispersión fuerte que tienen lugar. En este caso pudo hacerse por la variación de las características del espectro XANES en el borde K-Zn con la inversión.

Así, con un modelo simple de transferencia catiónica a nivel local es posible reproducir las alteraciones observadas en los experimentos de absorción de rayos X a medida que la inversión crece, y que estas modificaciones son compatibles con la transferencia de ambos cationes Zn^{2+} y Fe^{3+} entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura de la espinela modificando el ordenamiento magnético de la estructura.

Capítulo 6 Se presentan las conclusiones generales de este trabajo de tesis. Destacando tanto los aportes metodológicos como los referidos al conocimiento básico de las características y propiedades los nanosistemas estudiados.

1.8 Referencias

L.R. Andrini y S.J.A. Figueroa, *El impulso gubernamental a las nanociencias y nanotecnologías en Argentina*. En G. Foladori, N. Invernizzi, *Nanotecnologías en América Latina*, Ed. Miguel Ángel Porrúa, México (2008).

M.N. Baibich, *Magnetism: Magnetic materials and their applications*, F. Leccabue y V. Sagredo, World Scientific, Singapur, (1996).

A. Brückner, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **43**, 97 (2003).

D. Burrus, *Technotrends: How to use technology and go beyond your competition*. HarperBusiness, New York (1993).

- C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* **69**, 5267 (1991).
- J.R. Childress y C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **43**, 8089 (1991).
- M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).
- J.L. Dormann y D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, North-Holland, Amsterdam (1992).
- J.L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguès, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc y J.P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **187** (2), L139 (1998).
- G. Foladori y N. Invernizzi, *Nanotecnología: ¿beneficios para todos o mayor desigualdad?*, Revista REDES, Vol. **11** n° 21, Instituto de Estudios sobre la Ciencia y la Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes, Buenos Aires (2005).
- J. Garcia-Otero, A.J. Garcia-Bastida y J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).
- J.-D. Grunwaldt, L. Basini y B.S. Clausen, *J. Catal.* **200**, 321 (2001).
- J.-D. Grunwaldt y B.S. Clausen, *Top. Catal.* **18**, 37 (2002).
- G.C. Hadjipanayis y G.A. Prinz, *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, Vol. 259 de NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, Plenum Press, New York (1991).
- M. Hunger y J. Weitkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40**, 2954 (2001).
- A. Hütten y G. Thomas, *Ultramicroscopy* **52** 581 (1993).
- Informe del Observatorio Iberoamericano de Ciencia, Tecnología e Innovación del Centro de Altos Estudios Universitarios de la Organización de Estados Iberoamericanos (OEI) disponible en: <http://www.oei.es/cienciayuniversidad/spip.php?article55> (2008).
- M. Knobel, L.M. Socolovsky y J.M. Vargas, *Revista Mexicana de Física E* **50** (1), 8 (2004).
- D.C. Koningsberger y R. Prins, Eds. “*X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*”, Wiley, New York (1988).
- A. López, F.J. Lázaro, R. von Helmolt, J.L. García-Palacios, J. Wecker y H. Cerva, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, 221 (1998).
- Lux Research, *The Nanotech Report: Investment Overview and Market Research for Nanotechnology*, 5th Edition (2007).
- A.D. Maynard, R.J. Aitken, T. Butz, V. Colvin, K. Donaldson, G. Oberdörster, M.A. Philbert, J. Ryan, A. Seaton, V. Stone, S.S. Tinkle, L. Tran, N.J. Walker y D.B. Warheit, *Nature* **444**, 267 (2006).
- S. Mørup y E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3278 (1994).

M.A. Newton, C. Belver-Coldeira, A. Martinez-Arias and M. Fernández-García, *Nature Materials* **6**, 528 (2007).

J.M. Ramallo-López, F.G. Requejo, A.F. Craievich, J. Wei, M. Avalos-Borja y E. Iglesia. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **228**, 299 (2005).

M.C. Roco y W.S. Bainbridge, *Converging Technologies for Improving Human Performance NANOTECHNOLOGY, BIOTECHNOLOGY, INFORMATION TECHNOLOGY AND COGNITIVE SCIENCE*, NSF/DOC-sponsored report, National Science Foundation, Arlington, Virginia, disponible en: http://www.wtec.org/ConvergingTechnologies/1/NBIC_report.pdf (2002).

D.A. Scheufile, E.A. Corley, S. Dunwoody, T.-J. Shih, E. Hillback y D.H. Guston, *Nature Nanotechnology* **2**, 732 (2007).

R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R.E. Jentoft, J. Wienold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe y Y. Uchida, *Top. Catal.* **15**, 219 (2001).

A.E. Shilov, *XVII ICCO*, Hamburg, 181 (1976).

A.E. Shilov, *Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1997).

G.A. Somorjai y J.M. Thomas, *Top. Catal.*, 8 (1999).

A.Yu. Stakheev y L.M. Kustov, *Applied Catalysis A: General* **188**, 3 (1999).

H. Topsøe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, 1 (2000).

M. Treder, *Nanotechnology & Society. Times of Change*, Presentación, São Paulo, Brasil. disponible en: <http://www.crnano.org/Speech%20-%20Times%20of%20Change.ppt> (2004).

B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4351 (2003).

B.M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2**, 97 (2002).

2 - Fundamentos de las Técnicas Experimentales y Teóricas utilizadas

Este capítulo tiene por objetivo presentar los rudimentos necesarios para la comprensión de las técnicas de estudio empleadas. No es exhaustivo, en el sentido que no se explican todos los aspectos en forma completa, sin embargo pretendo que sirva como una introducción, y en algunos casos futura referencia, dando un marco adecuado a la investigación desarrollada. Se introducen referencias apropiadas para el lector interesado en profundizar sobre aspectos específicos de los temas tratados.

2.1 Radiación de sincrotrón

Las medidas experimentales sobre las cuales se enfoca esta tesis se basan en el uso de luz de sincrotrón. En esta sección desarrollo una breve introducción sobre las principales particularidades de un anillo de almacenamiento, habitualmente conocido con el nombre de sincrotrón y comentaremos en forma resumida sus principales características. Luego abordaremos las propiedades que vuelven a la radiación de sincrotrón una fuente especial de rayos X: su intensidad, colimación, características espectrales y polarización. Al lector interesado lo remitimos a profundizar el asunto en las referencias (Jackson 1999, Epele *et al.* 1996, Ramallo-López & Requejo 2007, Kunz 1979, Godwin 1969).

2.1.1 El anillo de almacenamiento

El anillo de almacenamiento tiene por objetivo mantener a las partículas cargadas circulando en torno su estructura a velocidades relativistas. Las partículas cargadas, que pueden ser electrones o positrones, son introducidas al anillo por un sistema de inyección responsable de producir, acelerar y insertar las partículas en el anillo en condiciones de ultra alto vacío ($<10^{-10}$ torr). Generalmente el anillo consiste en tramos rectos de tubos metálicos en cuyo interior circulan los electrones, estos se unen por tramos curvos con salidas tangenciales para la radiación en los dipolos magnéticos quienes deflectan la trayectoria de las cargas produciendo la emisión de radiación a causa de la aceleración introducida al curvar su trayectoria, tal como indicado en la figura 1.

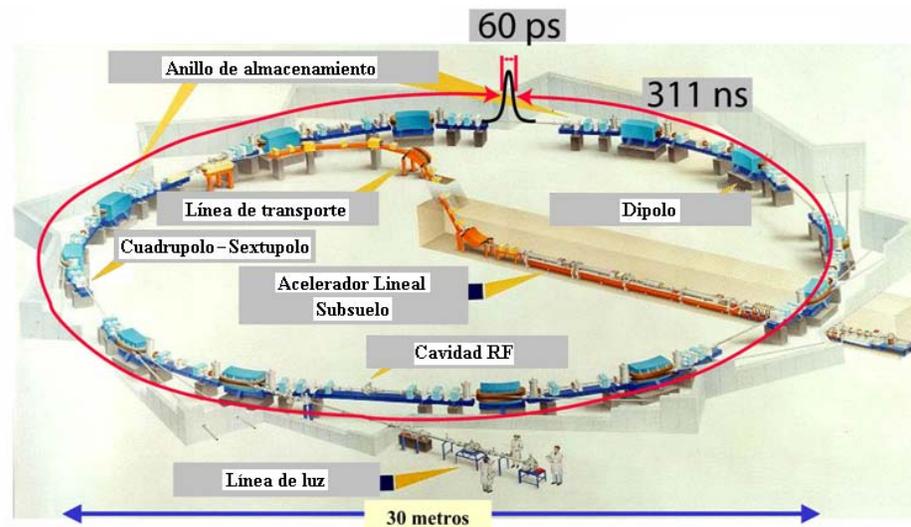


Figura 1: Esquema de un anillo de almacenamiento basado en el modelo del sincrotrón del LCLS. Se indican el tiempo total de dar una vuelta, el ancho temporal de los paquetes de carga (*bunches*), el diámetro y algunos de los componentes del anillo (modificado de García 2000).

A causa de esta emisión de radiación las partículas pierden su energía, que puede ser “repuesta” manteniendo de este modo su circulación un tiempo considerable gracias a las cavidades de radiofrecuencia (RF). La radiación electromagnética emitida por las cargas durante la deflexión en los dipolos es la que aprovechamos para usar en las estaciones experimentales (líneas de luz), al final de las cuales son montados los experimentos. La intensidad de la radiación de sincrotrón es proporcional al número de electrones que circulan por el anillo, que generalmente se arreglan en paquetes (*bunches*) de electrones girando a determinado tiempo de revolución t_{rev} . Estos producen una corriente $I=e.N_e/t_{rev}$, siendo N_e el número total de electrones que circulan por el anillo.

2.1.2 Componentes del anillo

Como comentamos brevemente el anillo se compone de distintos componentes y dispositivos, que son por su parte responsables entre otras cosas de la inyección de cargas al anillo, la estabilidad de la órbita de los electrones, la focalización y el monitoreo del haz de electrones, la duración del haz en el anillo, etc. En esta sección describiremos brevemente estos componentes y sus funciones.

Magnetos

- Dipolos Magnéticos: Tienen la función de deflectar el haz de partículas cargadas. La intensidad de su campo magnético está relacionada con la disposición de los otros

dipolos a lo largo del anillo de manera de definir una órbita cerrada del haz, esto define la geometría del anillo. Son las principales fuentes de radiación sincrotrón del anillo. Tienen la desventaja de que no permiten ninguna alteración en la intensidad y las características espectrales de la radiación.

- **Cuádruplos magnéticos:** Se colocan en los tramos rectos del anillo. Actúan en forma análoga a las lentes en óptica y tienen como función evitar la divergencia del haz de electrones, conservando la órbita óptima, de modo de disminuir la caída de la intensidad del haz.
- **Séxtupolos magnéticos:** Se utilizan para corregir aberraciones cromáticas causadas por errores en el foco de partículas con distintas energías.

Cámara de vacío: Es el lugar donde los electrones están confinados. Se necesitan presiones inferiores a 10^{-9} torr de manera de minimizar las pérdidas de partículas por choque con cualquier moléculas presente en el anillo. Cuanto mejor sea el vacío, mayor será el tiempo de vida del haz. Sin embargo éste también está limitado por otros factores tales como la estabilidad mecánica del anillo, la sincronía de los componentes de anillo, etc.

Sistema de radiofrecuencia (RF): Tiene por función reponer la energía del haz que se perdió por la emisión de radiación, permitiendo que este se mantenga constante por varias horas o días. La cavidad de RF se encuentra localizada a lo largo del anillo y por medio de un campo eléctrico acelera los electrones que la atraviesan, como manera de compensar la energía perdida al dar una vuelta al anillo. Este campo eléctrico oscilante tiene una frecuencia del orden de los cientos de Mhz. El valor preciso de esta frecuencia dependerá del perímetro del anillo.

Monitores del haz: El haz de partículas cargadas debe ser monitoreado todo el tiempo para mantenerlo en la órbita correcta, aumentando de ese modo su tiempo de vida.

Sistema de inyección: Normalmente los electrones son generados en aceleradores lineales de baja energía. Seguidamente se inyectan en un acelerador circular conocido como *booster synchrotron*, de modo que alcancen una energía adecuada y finalmente se inyectan en el anillo.

Dispositivos de inserción: Los dipolos son fuentes primarias de radiación en un sincrotrón, sin embargo su radiación presenta características muy específicas: producen radiación con un

espectro determinado, con una dada polarización, con una energía, un tamaño dado, etc. Resulta necesario en investigación, para optimizar determinados fines, alterar esas características en cierto tipo de experimentos. Ello dio lugar al surgimiento de los dispositivos de inserción. Básicamente son magnetos que se colocan en las secciones rectas y de manera de no perturbar la geometría del anillo y se componen de pares de polaridades opuestas. Los más comunes son:

- **Wigglers:** Se utilizan para producir espectros que abarcan una amplia banda de energía y de gran intensidad. Se componen de una serie de polos magnéticos incrementando el flujo total por un factor igual al doble del número de polos.
- **Onduladores:** Es esencialmente un wiggler con campos bajos, que tiene por objetivo producir rayos X monocromáticos en una determinada banda de energías de alta intensidad. Incrementa la intensidad alrededor de 10000 veces y la luz resultante es coherente.

2.2 Características básicas de la radiación sincrotrón

La radiación sincrotrón es la radiación emitida por la deflexión de un haz de partículas cargadas por campos magnéticos (o eléctricos). Para obtener alta intensidad y un amplio espectro de energía, resulta indispensable que estas partículas sean altamente relativistas. Siendo éste el caso, la intensidad y el espectro de energía de la radiación son fuertemente dependientes de la masa de la partícula. Por este motivo solamente se emplean en la práctica electrones o positrones, que son las partículas cargadas de menor masa posible. La mayoría de las fuentes de radiación sincrotrón existentes utilizan haces de electrones con energías cinéticas del orden de los GeV. Para interpretar el orden de magnitud de esta energía, debe tenerse en mente que un electrón se considera relativista si su energía cinética supera el valor de su masa en reposo (511 keV).

Cuando un electrón e que viaja a velocidades relativistas en línea recta es deflectado por un campo magnético éste produce sobre el electrón una aceleración \vec{a} perpendicular a la velocidad \vec{v} del mismo. En este caso la distribución angular de la radiación emitida en el plano formado por (\vec{v}, \vec{a}) se muestra en la figura 2:

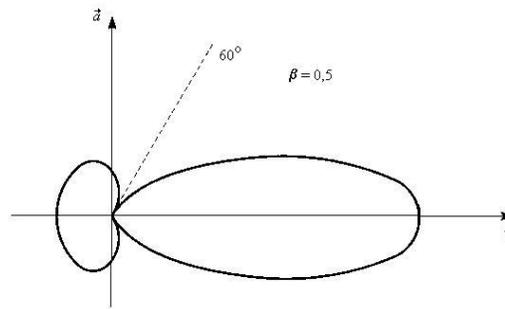


Figura 2: Distribución de la radiación en el caso perpendicular ($\vec{v} \cdot \vec{a} = 0$). Aquí $\beta = v/c$ (modificado de Epele *et al.* 1996).

Como puede verse la radiación es mucho más intensa en la dirección de la velocidad de la carga que en cualquier otra. De este resultado se deduce que el mejor montaje de las líneas de luz sea en la dirección tangencial a la trayectoria de los electrones, para aprovechar más eficazmente la radiación emitida. La potencia total radiada por la carga puede calcularse a partir de la expresión de los campos obtenidos de los potenciales de Liénard-Weichert, dando por resultado:

$$P = \frac{2e^2 |\vec{a}|^2}{3c^3} \gamma^4 \quad (1)$$

Aquí $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ donde β es la velocidad de la partícula sobre la de la luz en el vacío c . Puede verse que en el límite no relativista ($\gamma \rightarrow 1$) obtenemos la fórmula de Larmor. De todos modos, contrariamente al caso no relativístico donde la fuente radia isotrópicamente en todas direcciones, en este caso se radia colimando la radiación en la dirección de movimiento en un cono de abertura angular $\pm 1/\gamma$. Adicionalmente puede establecerse que en este caso se emite γ^2 veces más radiación que si la partícula fuera acelerada en forma paralela a su velocidad (Jackson 1999).

Otro efecto importante encontrado es el efecto Doppler relativístico. Este efecto resulta en un fuerte desplazamiento de la frecuencia de radiación hacia el azul en el referencial de laboratorio.

2.2.1 Espectro y energía cinética del fotón

La radiación sincrotrón abarca un vasto espectro de energías de los fotones que van generalmente desde el infrarrojo hasta los rayos X duros. Aún cuando la radiación se emita continuamente en una órbita circular, para un observador a una distancia fija de la fuente de luz, ésta se muestra como una serie de pulsos equidistantes, como puede verse en la figura 3, donde se muestra un electrón en una órbita circular. En este caso la partícula está girando en un anillo de radio ρ , haciendo que la radiación emitida tome la configuración espacial de un espiral con una distancia L_0 ($2\pi\rho$) entre vueltas. Un observador en un punto fijo (punto A), verá pulsos de luz con una frecuencia c/L_0 . Como la amplitud angular del haz es del orden de $1/\gamma$, mientras ilumina al observador, la partícula viajara sólo una distancia del orden de:

$$d = \frac{\rho}{\gamma}, \quad (2)$$

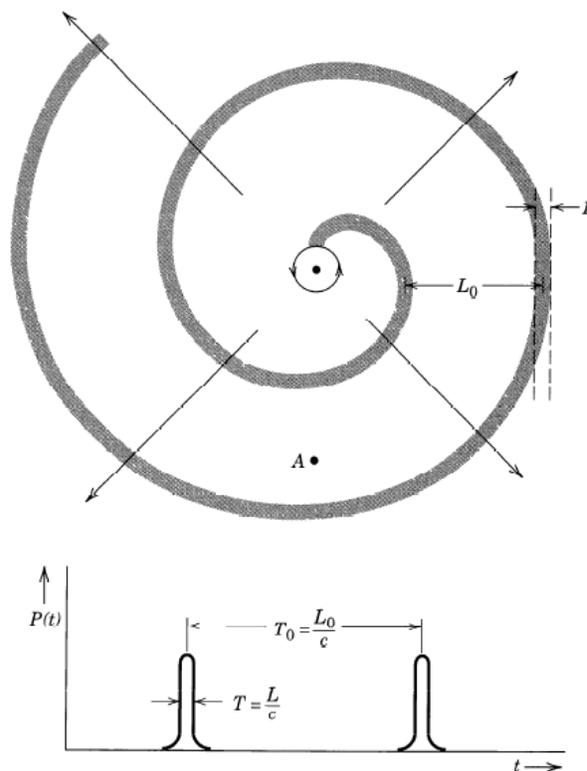


Figura 3: Una partícula relativista en movimiento periódico emite un diagrama de radiación de forma espiral que un observador en el punto A detecta como pequeños pulsos de radiación de duración $T=L/c$, y que se suceden a intervalos regulares L_0/c (tomado de Jackson 1999).

que corresponde a un intervalo de tiempo:

$$\Delta t = \frac{\rho}{\gamma v} \quad (3)$$

Siendo v el modulo de la velocidad de la partícula. Con objeto de simplificar la argumentación, supongamos que se desprecia la curvatura de la órbita del electrón. En el intervalo Δt el pulso recorre una distancia:

$$D = c \cdot \Delta t = \frac{\rho}{\gamma \beta} \quad (4)$$

La partícula se mueve en la misma dirección que la velocidad v y se desplaza una distancia d en el intervalo Δt , el pulso estará solo a una distancia:

$$L = D - d = \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \cdot \frac{\rho}{\gamma} \cong \frac{\rho}{2\gamma^3} \quad (5)$$

detrás del frente a medida que el pulso se aleja. Así pues, la longitud espacial del pulso es L y su duración temporal L/c . A partir de los argumentos generales sobre la descomposición de Fourier de un tren de ondas finito se puede intuir que su espectro contendrá apreciables componentes de frecuencia hasta el valor límite de una frecuencia crítica (de corte), que será:

$$\omega_c \sim \frac{c}{L} \sim \left(\frac{c}{\rho} \right) \gamma^3 \quad (6)$$

En el caso de movimientos circulares c/ρ es la frecuencia angular de rotación ω_0 . Esta ecuación muestra que una partícula relativista emite radiación en un amplio espectro, siendo éste limitado por la frecuencia de corte, que es γ^3 multiplicado por la frecuencia fundamental. Esta frecuencia de corte es la que limita la región de energías en las que mejor trabaja un sincrotrón.

2.2.2 Polarización de la radiación

Una manera cualitativa y tal vez didáctica de visualizar la polarización de la radiación emitida por un acelerador sincrotrón resulta de analizar el movimiento de los electrones en el anillo, desde la posición relativa de un observador.

Consideremos un anillo cuyos electrones están en orbitas circulares de velocidad v_e en el sentido anti-horario, como se muestra en el punto (a) de la figura 4. En un primer momento, los electrones serían observados exactamente en el plano de la órbita. En este caso, serían vistos como moviéndose periódicamente en un segmento de recta (como se muestra en (c) de la figura 4), siendo su movimiento rectilíneo. Siendo así, la radiación por ellos emitida tendría solamente polarización paralela al plano de la órbita (o polarización σ).

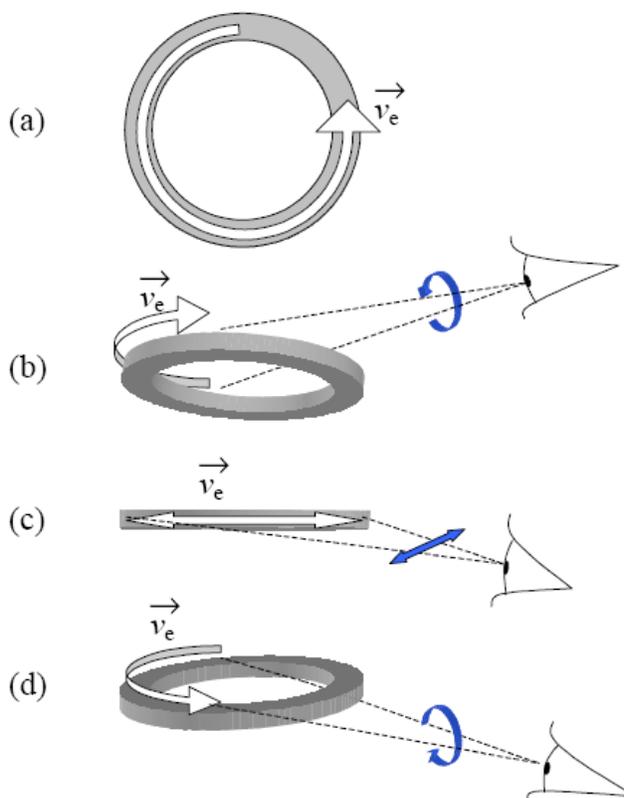


Figura 4: Análisis del movimiento de los electrones en el anillo, a partir de la posición relativa de un observador. (a) vista superior de un anillo con electrones girando en sentido anti-horario. (b) observador “mirando” por encima del plano de la órbita, (c) exactamente en el plano de la órbita, (d) por debajo del plano de la órbita (tomado de García 2000)

Si ahora el observador mira a los electrones un poco arriba del plano de la órbita, vería a los electrones como describiendo un movimiento elíptico en sentido anti-horario (como en (b) de la figura 4). Además de la esperada polarización σ , puede comprobarse que se observaría una pequeña polarización en el plano perpendicular a la órbita (polarización π). La combinación de estos dos modos de polarización genera una polarización elíptica, esto es, una cierta cantidad de polarización circular derecha.

Finalmente observando los electrones un poco por debajo del plano de la órbita, estos nuevamente estarán describiendo una elipse, sin embargo esta vez girando en sentido horario (como en (d) de la figura 4). La radiación tendrá un porcentaje de polarización circular izquierda.

2.3 Aspectos experimentales de la línea de absorción de rayos X en geometría dispersiva (DXAS)

Durante el desarrollo de esta tesis se realizaron varias medidas en una estación experimental de absorción de rayos X con características diferentes a las ya comentadas en tesis realizadas en nuestro grupo de investigación (<http://nano.fisica.unlp.edu.ar/>) por los Doctores L.J. Giovanetti (2008) y L.R. Andrini (2008). Esta línea de luz tiene facilidades únicas para desarrollar estudios *in situ* resueltos en el tiempo, y dispone de una óptica completamente distinta a las líneas comunes de absorción. Las líneas comunes de absorción se basan en monocromador de doble cristal (de tipo “channel-cut”, esto es, se corta un canal en el monocristal), el espectro se mide posicionando los cristales del monocromador obteniendo secuencialmente cada punto en energía de los fotones que inciden sobre la muestra. Este sistema se conoce con el nombre de barrido en energía. Esta nueva línea de luz, comisionada desde 2002, utiliza por su parte un único cristal que, al ser curvado adecuadamente, permite la obtención de un haz de rayos X policromático, con un ancho de banda de energía suficientemente extenso que permite medir simultáneamente todas las energías de un espectro de absorción completo. La óptica es conocida como dispersiva, y por este motivo, la nueva línea de luz es conocida como de espectroscopia de absorción de rayos X dispersiva (DXAS, por las siglas en inglés). Para describir el principio óptico de la línea DXAS, el detector utilizado y algunos parámetros de la línea DXAS del LNLS, sobre las que

se hicieron algunos de los experimentos de la presente tesis, seguiré en parte lo comentado por Julio C. Cezar (2003).

2.3.1 Principios de la Óptica Dispersiva

En los experimentos de espectroscopía de absorción de rayos X, estamos interesados en obtener el valor de la absorbancia de un material como función de la energía de los fotones incidentes. La absorbancia se define como el producto $\mu \cdot x$, donde μ es el coeficiente lineal de absorción y x es el espesor de la muestra (Fig. 5). Para muestras de espesor homogéneo, la dependencia en energía del espectro de absorción está sólo relacionada con la dependencia en energía del coeficiente lineal de absorción.

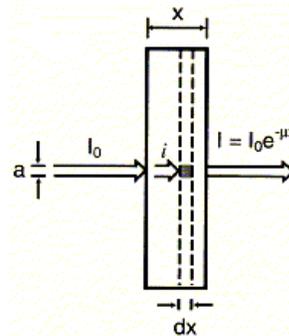


Figura 5: Vista esquemática de la absorción de rayos X. I_0 es la intensidad del haz de rayos X incidente que tiene un espesor a . Dentro del material absorbente, en una región de ancho x , la intensidad es i , y hay una pérdida de intensidad dI en cada capa infinitesimal de material de ancho dx . A la salida, la intensidad es $I = I_0 e^{-\mu x}$, donde μ es el coeficiente de absorción.

La absorbancia se mide indirectamente a través de la medida de las intensidades de los haces de fotones incidente (I_0) y transmitido por la muestra ($I(E)$), que se relacionan a través de:

$$I(E) = I_0 \cdot e^{-\mu(E) \cdot x} \Rightarrow \mu(E) \cdot x = \ln \frac{I_0}{I(E)} \quad (7)$$

El método tradicional de obtener un espectro de absorción es medir en diversos pasos de energía el valor de la absorbancia realizando un barrido en energía. Para cada valor de la energía se miden entonces las intensidades incidente y transmitida, calculándose a partir de éstas el valor de la absorbancia. Este proceso se repite en cada paso en energía hasta obtener

un espectro de absorción completo. Cada variación en energía se realiza alterando el ángulo relativo entre los cristales del monocromador y el haz de radiación sincrotrón. Este procedimiento conlleva el tiempo necesario para que se acomode el sistema mecánico y el tiempo de integración efectiva de las intensidades medidas. De esta manera, en cada punto del espectro se necesitan tiempos del orden de los segundos para posicionar el monocromador y realizar la medida. El número de puntos del espectro depende de la información que se desea, pero varían en general de unos pocos cientos (espectro XANES, de X-Ray Absorption Near Edge Structure) hasta un poco más de mil pasos de energía (espectros EXAFS, de Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Todos estos factores hacen que el tiempo total, de medida de un espectro de absorción, en el modo de barrido en energía, sea del orden de unos minutos a decenas de minutos, aunque habitualmente sea mayor por la necesidad de tomar varios espectros en las mismas condiciones para mejorar la relación señal ruido.

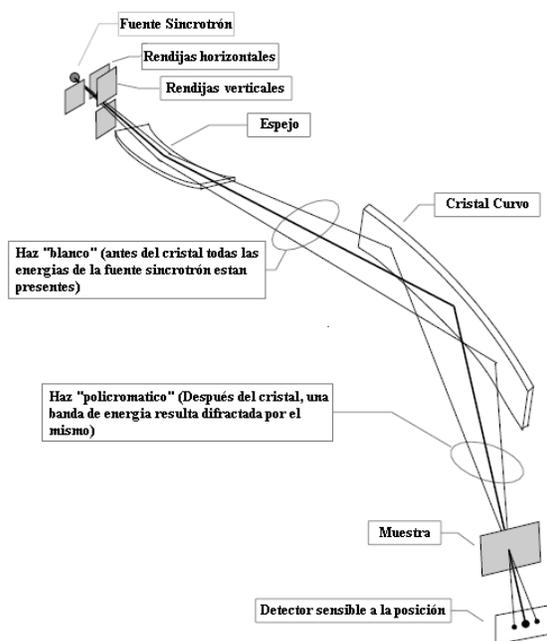


Figura 6: Esquema de la óptica dispersiva. El haz de rayos X alcanza la superficie del cristal curvo con distintos ángulos de incidencia, generando un haz reflejado policromático y convergente sobre la muestra (modificada de Cezar (2003)).

Un abordaje diferente a este tipo de medidas se muestra en la figura 6. En este caso se utiliza un único cristal, curvado de manera tal que el haz de radiación sincrotrón alcance el cristal con diferentes ángulos de incidencia. Este tipo de óptica se conoce como dispersiva, y tiene como aspecto más importante el hecho de que cada región del cristal difracte el haz con

una energía diferente, ya que la energía del haz difractado depende del ángulo de incidencia del haz sobre el cristal siguiendo la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta_B \quad (8)$$

Donde λ es la longitud de onda (armónicos de orden n también satisfacen la ley de Bragg), d es la distancia entre planos cristalinos del cristal, θ_B es el ángulo entre el haz incidente y los planos cristalinos (en general paralelos a la superficie del cristal). Además de esto hay que tener en cuenta que la energía E del haz difractado se encuentra relacionada con λ , a través de la constante de Planck h y la velocidad de la luz c de la forma habitual $E = hc/\lambda$ (que en las unidades habituales se reduce a $E[\text{keV}] = 12.398/\lambda[\text{Å}]$).

De esta manera, en cada punto de incidencia del haz de rayos X sobre el cristal, tendremos la ley de Bragg satisfaciéndose para una energía distinta. La curvatura del cristal produce además una focalización del haz reflejado, permitiendo que se obtengan tamaños de haz bastante pequeños, cuyo límite inferior está dado por el tamaño de la fuente de radiación sincrotrón y por las aberraciones de la óptica.

En el punto de focalización se coloca la muestra (Fig.6). Después de atravesar la muestra el haz continúa divergiendo donde cada dirección de propagación dentro de ese “abanico” formado corresponde a un dado valor de la energía. Así, utilizando un detector con resolución espacial después de la muestra, obtenemos una medida con resolución en energía del haz transmitido. Obtenemos de este modo el espectro de absorción con dos medidas: 1) una medida sin muestra (o con un absorbente que tenga un elemento con el borde inmediatamente inferior al que queremos medir), que resulta en la medida de la intensidad incidente (I_0) 2) Otra medida con la muestra posicionada en el punto de focalización que corresponde a la medida de ($I(E)$). Tomando el logaritmo natural del cociente de las medidas como lo indica la ecuación 7 podemos obtener el espectro de absorción de la muestra. La gran diferencia con relación a las medidas en barrido de energía es que la medida en el modo dispersivo se realiza en un tiempo del orden de las decenas de milisegundos a algunos segundos. Esto permite obtener espectros de absorción con una buena relación señal ruido en tiempos de algunos segundos. La ganancia en términos temporales permite hacer ciertos estudios cinéticos que serían imposibles de realizar en el modo de barrido en energía.

Además de eso y para evitar la presencia de armónicos en el haz policromático, se utiliza un espejo, previo al cristal curvo, por el que pasa el haz en incidencia rasante. Este espejo permite además una focalización en la vertical del haz de rayos X, como se muestra en la figura 6.

2.3.2 Detector sensible a la posición de la línea DXAS

Como mencionábamos antes, la utilización de una línea de absorción de rayos X con óptica dispersiva necesita para su funcionamiento de un detector sensible a la posición. Como alternativas posibles están las barras de fotodiodos y las cámaras CCD (charge-coupled device: dispositivo de cargas eléctricas interconectadas). En el primer caso los fotodiodos pueden ser expuestos directamente a los rayos X, de modo que se obtiene una medida directa de la intensidad del haz. En el caso de la cámara CCD resulta necesario hacer una conversión de los fotones de rayos X a fotones de luz visible, esto se realiza habitualmente por medio de una pantalla fluorescente. De esta forma el haz de rayos X forma una imagen sobre una pantalla que debe ser llevada a la CCD. Esto puede hacerse por medio de lentes o también a través de fibras ópticas.

La línea DXAS del LNLS utiliza un detector tipo CCD con un conjunto de lentes focalizantes. Un dibujo esquemático del montaje de ese detector puede verse en la figura 7. El detector es de la marca Princeton Instruments, de 1350x1300 elementos, dispone de un área efectiva de 1”x1”, lo que implica que cada elemento de imagen tiene 20 μm de ancho. El detector opera a baja temperatura, disponiendo de un reservorio de nitrógeno líquido. El conjunto de lentes reduce la imagen de la pantalla en un factor de 1.75, permitiendo por lo tanto que la imagen en la pantalla tenga hasta 43 mm de ancho. La resolución en la pantalla pasa a ser 35 μm . Sin embargo, debido a las características de la pantalla fluorescente, la resolución está limitada a alrededor de 105 μm , que corresponde a 2.5 elementos de imagen de la cámara CCD.

El detector puede ser operado tanto en el modo de captura de imagen como en el espectroscópico. El primero se utiliza durante el alineamiento de la muestra, ya que permite observar el haz de rayos X (su conversión al visible, para ser más preciso) a medida que se alteran los parámetros de la línea, tales como la curvatura del cristal del monocromador. En el modo espectroscópico el valor de las medidas de los elementos de imagen que pertenecen a

una misma columna son integrados (sumados), y el CCD funciona como un detector unidimensional.

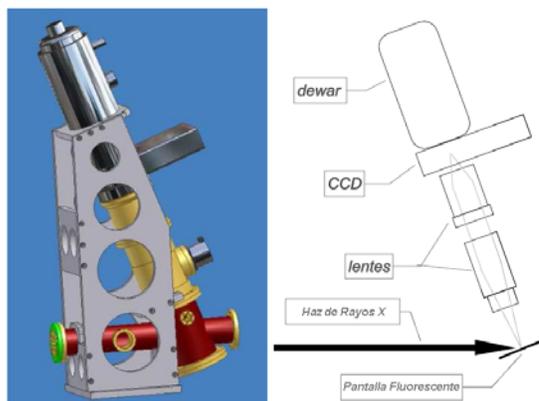


Figura 7: El detector utilizado en la línea DXAS es un CCD refrigerado con nitrógeno líquido. A la izquierda se muestra un dibujo con la apariencia real, mientras que a la derecha se muestra un esquema con los componentes de mismo (modificada de Cezar (2003)).

2.3.3 Características de la óptica de la línea DXAS del LNLS

En la figura 8 mostramos un dibujo de la línea DXAS hecho por el grupo de proyectos del LNLS. En este dibujo podemos percibir algunas características importantes de la línea.

El primero parámetro es la distancia entre la fuente de radiación (dipolo del anillo de almacenamiento) y el cristal (que se encuentra en el centro de la cámara identificada como monocromador en el dibujo). Esa distancia es fija de 9.75 m. Después del monocromador puede verse el banco óptico donde se arma el experimento. Ese banco tiene unos rieles de 3m de largo a lo largo del cual se debe posicionar la muestra. La distancia entre el banco óptico y el cristal es de 50 cm. El ángulo del banco con relación al haz incidente debe ser el doble del ángulo de incidencia del haz sobre el centro del cristal. Para lograr esto existen dos mesas que trasladan el banco que se representan en el dibujo y que se posicionan por el programa de control de la línea de acuerdo al borde de absorción que se esté interesado en medir.

La distancia del monocromador hasta el punto de focalización puede variar a lo largo del banco óptico de acuerdo con la curvatura del cristal dentro del monocromador. Como se muestra en el apéndice 1, la posición que optimiza la resolución en energía debida al tamaño

mantuvo confusa hasta mediados de 1970, cuando Sayers, Stern y Lytle formularon la teoría que hoy es aceptada (1971, Stern 1974, 1975a, 1975b). A estos autores se sucedieron otros (Ashley & Doniach 1975, Lee & Pendry 1975), describiendo los conceptos teóricos aplicados en la espectroscopia de absorción de rayos X, que comprende dos técnicas: XANES y EXAFS, que conllevan principios físicos y tratamientos matemáticos distintos, además de darnos diferentes informaciones.

El EXAFS se refiere a la estructura fina en la absorción bien por encima de un dado borde de absorción y hoy en día se explica en términos de una teoría de múltiple scattering.

El XANES, por su parte, se refiere a la estructura fina cercana al borde de absorción y su teoría no es aún totalmente general y requiere de diferentes consideraciones físicas, análisis diferenciados y específicos para cada tipo de átomo absorbente y región de energía incidente. A pesar de ello es hoy en día un tema de numerosas investigaciones, aplicaciones concretas para el estudio y caracterización de materiales y procesos, aunque todavía carecemos de un entendimiento completo y detallado del fenómeno en todos los casos.

Una descripción más detallada de la teoría, los métodos experimentales y del análisis de datos, puede ser obtenida consultando las publicaciones originales y revisiones (Rehr & Albers 2000, de Groot 2001, Rehr & Ankudinov 2005).

Un espectro de absorción de rayos X nos da información respecto de las transiciones electrónicas en los niveles internos de un átomo, siendo el proceso básico la excitación de los electrones localizados en niveles $1s$ o $2p$ a través de la absorción de rayos X.

En la Figura 9 puede verse un espectro de absorción de rayos X. Al graficar el coeficiente de absorción en función de la energía, los datos experimentales muestran tres características generales: (a) un decrecimiento general de la absorción de rayos X al aumentar la energía incidente E , lo que está de acuerdo con cálculos semi-clásicos simples que predicen un comportamiento del tipo $\mu(E) \sim \rho Z/AE^3$ (donde ρ es la densidad de la muestra, Z y A el número y la masa atómica, respectivamente), (b) la presencia de un aumento abrupto de la absorción a determinada energía denominada borde de absorción, y (c) por encima del borde, una estructura oscilatoria que modula la absorción. La primera característica ilustra el fenómeno de absorción de rayos X, descrito por la “regla de oro” de Fermi (Parrat 1959). La posición en energía del borde descrita en la segunda característica es única para un dado átomo absorbente y refleja la energía de excitación de los electrones de capas internas, dando paso a la selectividad atómica de la técnica. La tercera característica es justamente la que

presenta interés en la estructura fina de la absorción de rayos X (XAFS)¹. Cuando es correctamente interpretada, contiene información estructural detallada, como distancias interatómicas y números de coordinación.

Habitualmente se describe el espectro (Fig. 9) dividiéndolo en tres regiones principales:

i. región del pre-borde: se refiere a las transiciones electrónicas con absorción de energía menor que la energía de ligadura, esto ocurre cuando el átomo absorbente posee estados desocupados o parcialmente desocupados por debajo del nivel de Fermi. Tales transiciones tienen pocas probabilidades y, por lo tanto, producen solamente pequeñas oscilaciones en el espectro de absorción. La posición exacta del pico depende de los detalles del estado de oxidación, tipo de simetría del sitio (octaédrica, tetraédrica, etc.) y de la naturaleza del enlace;

¹ Se llama así a las oscilaciones que tiene el espectro de absorción en la región extendida.

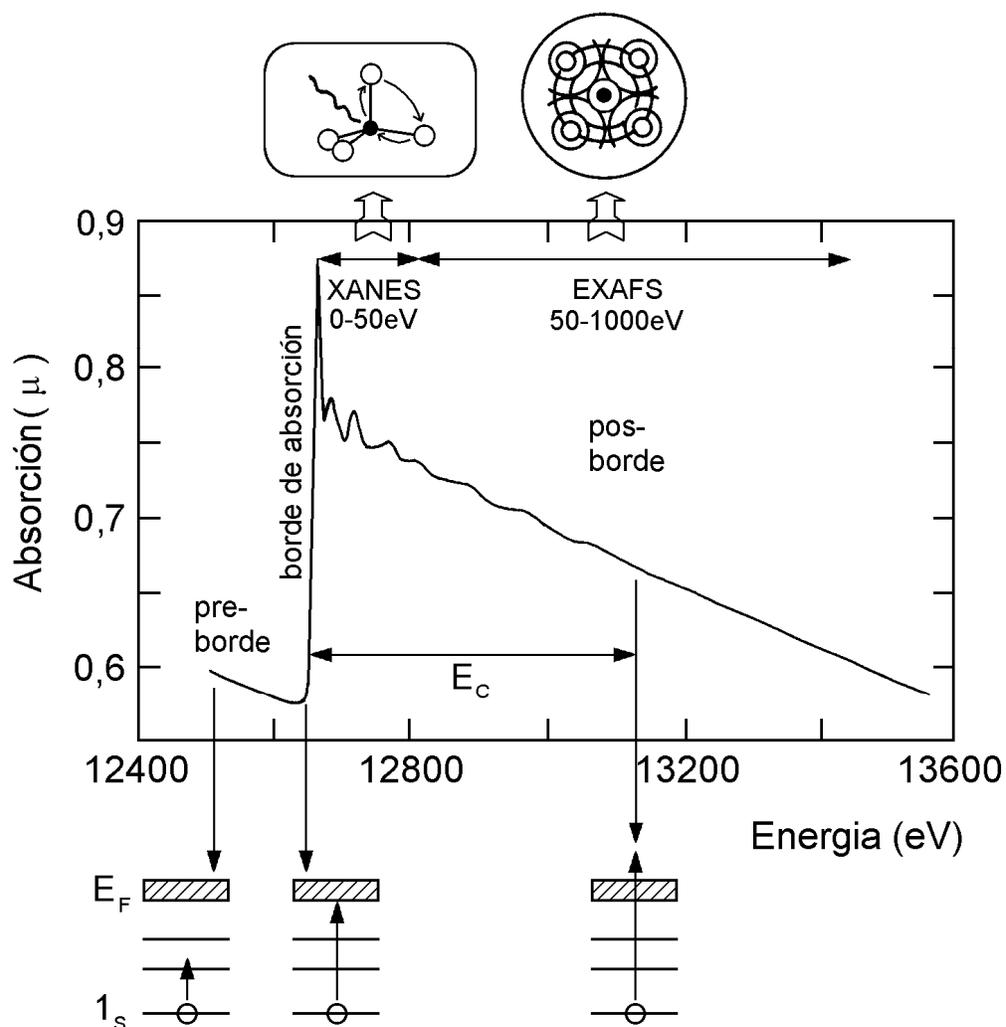


Figura 9: Representación esquemática de un espectro de absorción de rayos X (borde K del Se) y las transiciones electrónicas que corresponden esas características básicas del espectro (modificado de Mazali 1998).

ii. Borde de absorción: región caracterizada por un aumento abrupto de la absorción cuando la energía absorbida resulta suficiente para extraer electrones del átomo absorbente;

iii. Transiciones para los estados del continuo: corresponden a la absorción de fotones con energías mayores que la energía de ligadura atómica, de manera que ocurren transiciones para estados del continuo, no localizados en el átomo absorbente y el exceso de energía es cargada por el fotoelectrón en forma de energía cinética. Esta región se subdivide en dos:

iii.1. La región XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure): está comprendida en la región de hasta unos 50 eV por encima del borde de absorción, sobre esta región suele haber variaciones intensas de la absorción. El espectro XANES trabaja en la región donde la longitud de onda del fotoelectrón es del orden de las distancias interatómicas y, por ello, su

camino libre medio es lo suficientemente largo como para que le ocurran dispersiones múltiples antes de que regrese al átomo central. De este modo, el espectro XANES involucra dispersiones múltiples y transiciones a estados desocupados, siendo rico en informaciones cristaloquímicas del átomo absorbente, como el estado de oxidación, la densidad de estados desocupados y la estructura cristalina en que está inmerso el átomo absorbente.

iii.2. Región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure): Se llama así a la absorción en energía que ocurre en la región entre 50 hasta unos 1000 eV por encima del borde de absorción y que presenta oscilaciones más suaves en la absorción (estructura fina). Esta estructura fina posee información precisa sobre la estructura atómica local alrededor del átomo absorbente. En esta región, el camino libre medio del fotoelectrón es corto y las dispersiones múltiples se vuelven menos probables. Esto hace que las contribuciones más importantes al espectro EXAFS generalmente involucren sólo dos átomos, un absorbente y un retrodispersador, dando lugar a la dispersión simple (Figura 10). Sin embargo en ciertos casos los caminos de dispersión múltiple pueden tener contribuciones relevantes como para ser tenidas en cuenta en el análisis de los espectros.

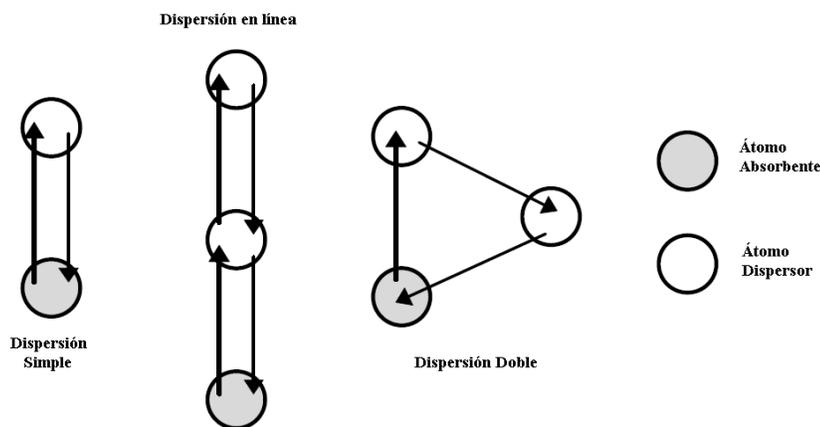


Figura 10: Ejemplos de caminos de dispersión simple y múltiple en torno a un átomo absorbente.

2.4.2 Fundamentos Teóricos de EXAFS

Básicamente, el proceso físico que involucra las oscilaciones de la absorción en la región EXAFS es la interferencia entre la onda emitida por el átomo emisor y la onda retrodispersada por los átomos vecinos.

Si el átomo absorbente no posee ningún vecino cercano, el espectro de absorción tendrá solamente un aumento abrupto en el borde de absorción y, por encima del borde, una caída suave como se muestra en la Figura 11a.

Las modulaciones en el coeficiente de absorción surgen al considerar una molécula diatómica AB (Figura 11b). El fotoelectrón emitido por A es suficientemente rápido para ser tratado como un electrón libre y su función de onda puede ser considerada como una onda casi plana.

Cuando alcanza el potencial del átomo vecino B, la onda es dispersada en todas las direcciones con una amplitud $F(k)$, que depende de la dirección y de la energía cinética del electrón. La onda retrodispersada vuelve al átomo absorbedor A con una diferencia de fase total dada por el camino óptico recorrido hasta B (ida y vuelta), más una diferencia de fase causada por atravesar dos veces el potencial del átomo central A.

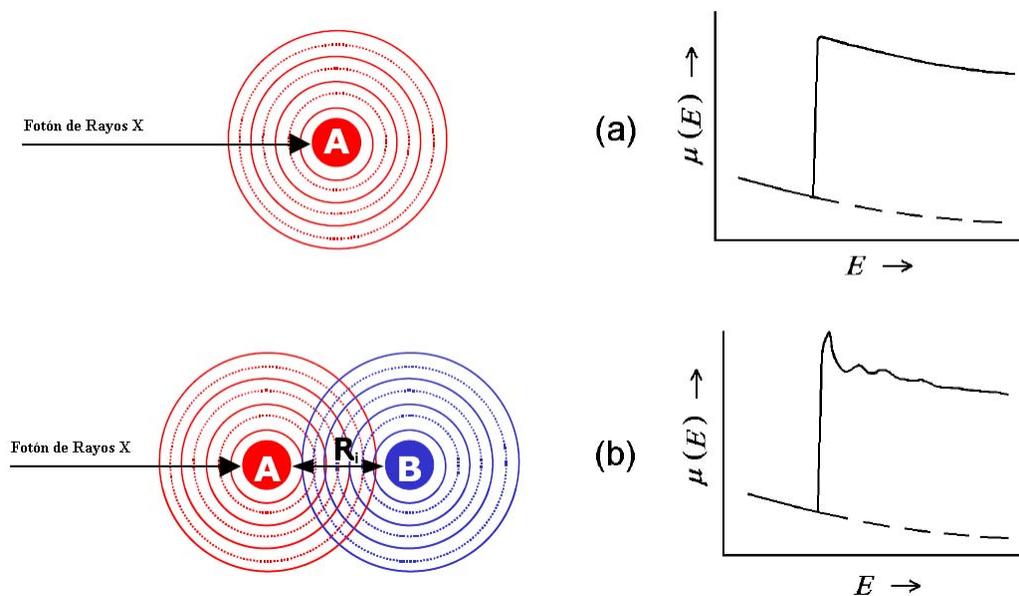


Figura 11: Espectro de absorción (a) de un átomo aislado A y (b) de una molécula diatómica AB (modificado de Mazali 1998).

Las oscilaciones observadas en el espectro de absorción resultan de la interferencia (constructiva y destructiva) entre la onda emitida y la onda retrodispersada, medida en la posición del átomo emisor (Figura 11b). Las oscilaciones $\chi(k)$ producidas por las diferentes capas atómicas que envuelven al átomo absorbente contribuyen aditivamente para producir la

señal total de EXAFS. De acuerdo con la aproximación de ondas planas, la expresión general, que gobierna el fenómeno es:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \sum_i S_0^2 N_i \frac{F_i(k)}{kR_i^2} \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda}\right) \sin[2kR_i + \delta_i(k)]$$

Donde:

μ_0 : Absorción del átomo absorbente aislado (curva suave mostrada en la Figura 3a).

μ : Coeficiente de absorción atómico para una energía E .

S_0 : Este factor tiene en cuenta pérdidas intrínsecas debidas al cambio de los potenciales por los efectos de transiciones y correlaciones electrónicas que modulan la amplitud, generalmente es menor que 1.

k : Vector de onda del fotoelectrón, dado por: $k = \sqrt{2m / \hbar^2 (E - E_0)}$ siendo m la masa del electrón y \hbar la constante de Planck. El valor E_0 corresponde al origen de la energía cinética del electrón, que resulta próxima a la energía del borde de absorción, aunque no necesariamente coincide con ese valor.

E : es la energía del fotoelectrón incidente.

$\delta_i(k)$: Desfasaje total producida en el proceso de retrodispersión.

R_i es la distancia desde el átomo absorbente al átomo retrodispersor.

$F_i(k)$: Amplitud de retrodispersión.

N_i : Es el número de átomos del tipo i en la esfera.

En esta ecuación hay incluidos dos “términos de amortiguamiento”, en el sentido que tienden a disminuir las oscilaciones del espectro:

$-\frac{2R_i}{\lambda}$: Este factor tiene en consideración el límite del camino libre medio del fotoelectrón en la materia.

$-2k^2 \sigma_i^2$: Este término se conoce como factor de Debye-Waller, donde σ_i^2 es la desviación cuadrática media de la distancia promedio entre el átomo absorbente y el átomo retrodispersor. Esta desviación puede separarse por su parte en contribuciones de orden térmico y de orden estructural.

Las oscilaciones $\chi(k)$ tienen informaciones respecto del orden local alrededor del átomo absorbente, como el número de coordinación y la distancia a los vecinos en las capas más próximas y el desorden.

2.4.2.1 Análisis de datos EXAFS

Durante el procesamiento para interpretar los datos de EXAFS en términos de $\mu \cdot x$ (x es el espesor de la muestra), el primer paso es la eliminación de la señal de la línea de base² $\mu_0 \cdot x$ sobre el borde, obteniendo así, las oscilaciones EXAFS en términos de $\chi(k)$ (pasaje de la Figura 12A a la 12B). Para elementos con $Z \leq 36$, las oscilaciones del EXAFS, $\chi(k)$, son generalmente multiplicadas por una potencia de k , normalmente un factor k^2 o k^3 , con el objetivo de ponderar las oscilaciones EXAFS más uniformemente en el rango $4 \leq k \leq 20 \text{ \AA}^{-1}$, evitando que oscilaciones de mayor amplitud prevalezcan sobre las de menor amplitud en la determinación de las distancias. Luego, el $\chi(k)$ correspondiente a la parte EXAFS es aislado (paso de la Figura 12B a la 12C) y es entonces transformado al espacio real a través de una Transformada de Fourier³, de la que surge lo que en primera instancia parece una función de distribución radial (FDR) (Figura 12C a 12D). En realidad, la transformada de Fourier nos devuelve una pseudo-función de distribución radial (PFDR), pues, presenta picos que están asociados a las capas atómicas alrededor del átomo absorbente pero la posición de cada pico no corresponde exactamente a la distancia interatómica (debido a la dependencia en energía del cambio de fase) y la altura del pico no resulta directamente proporcional al número de átomos en aquella capa.

La técnica EXAFS puede ser utilizada para obtener informaciones cualitativas, si comparamos la función FDR experimental con patrones de estructuras conocidas, o también con modelos teóricos. El análisis EXAFS puede darnos también resultados cuantitativos importantes.

² Generalmente esto se realiza ajustando con alguna función el preborde y posborde, para el preborde es común el uso de rectas o cuadráticas. Para el posborde dada la importancia de conservar las oscilaciones, se utilizan comúnmente funciones Spline.

³ Esto generalmente se hace con una ventana como es indicado en el grafico. Puede ser de diferentes tipos (Hanning, Kaiser-Bessel, etc) y varían en la forma que hacen que vaya a cero la función en los extremos del intervalo. También se utilizan para la antitransformada.

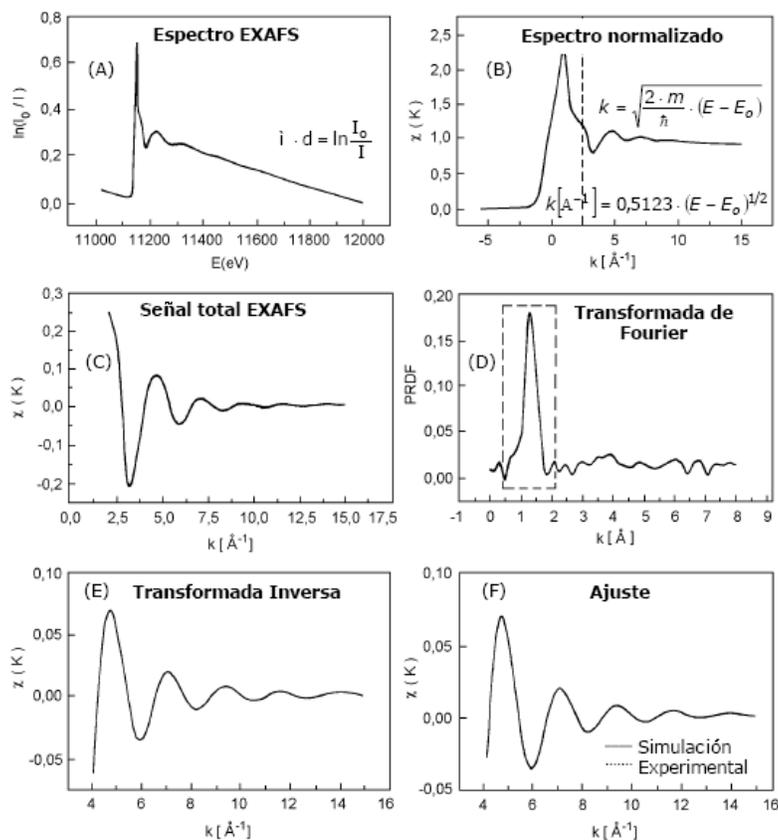


Figura 12: Proceso de interpretación de los datos de EXAFS a partir de un espectro de absorción de rayos X (modificada de Mazali 1998).

La contribución de una determinada capa atómica a la señal total EXAFS puede ser “filtrada”, aislando el pico correspondiente en la FDR y calculando la transformada inversa de Fourier del pico (Figura 12D a 12E). Informaciones tales como: número de vecinos en la capa, longitud de enlace atómico, naturaleza de los átomos vecinos, desorden pueden ser calculadas ajustando la función $\chi(k)$ de la señal filtrada, utilizando N_i , R_i , σ_i^2 y λ_i como parámetros libres de ajuste (Figura 12E a 12F). La amplitud de retrodispersión y los cambios de fase, necesarios para el ajuste, pueden ser encontrados por el uso de modelos teóricos de la estructura o ser determinadas experimentalmente por medio de compuestos patrones.

La determinación experimental de estas cantidades funciona mejor en sistemas donde las capas atómicas están lo suficientemente separadas para que no ocurra superposición entre los picos correspondientes a la FDR.

Los desfases teóricos presentan actualmente una muy buena concordancia con los resultados experimentales, permitiendo la determinación de distancias interatómicas muy

precisamente y el número de vecinos en una determinada capa con una exactitud del orden del 10%. Además, pequeños errores en los desfases teóricos pueden ser compensados utilizando también E_0 como un parámetro ajustable.

Finalmente, podemos enumerar algunas características de la espectroscopia de absorción de rayos X que la vuelven una herramienta única en estudios estructurales:

- i. La energía de ligadura de los electrones internos es una característica de cada átomo y, por ello, XAS (XANES y EXAFS) es una técnica que posee selectividad atómica.
- ii. XAS sondea la estructura en la vecindad del átomo excitado, esto es, el ordenamiento a corto alcance;
- iii. resulta posible estudiar la estructura local alrededor de átomos en una matriz, por más que este se encuentre en concentraciones muy bajas;
- iv. debido a su carácter local, el formalismo de la retrodispersión es aplicable tanto para materiales en estado gaseoso como a la materia condensada, estando esta en estado líquido, vítreo o cristalino.

2.4.2.2 Medidas experimentales XAS

La toma de datos en la espectroscopia XAS se realiza habitualmente de dos maneras distintas: en modo transmisión o en modo fluorescencia. Uno de los factores que determinan la elección de uno u otro tipo de medida es la concentración del elemento a medirse en la muestra y la posibilidad de obtener films de la misma. La medida en transmisión es más utilizada para muestras concentradas mientras que la de fluorescencia, en muestras diluidas o extremadamente delgadas. El efecto del espesor es la fuente más común de imprecisión en medidas de XAS y es importante que el tamaño de las partículas sea pequeño y uniforme para tratar de evitarlo.

Un esquema del montaje de una línea EXAFS puede verse en la Figura 13.

La energía de rayos X es seleccionada por un monocromador, siendo que la reflexión del mismo se elige en función del rango de energía a ser estudiada y de la resolución experimental deseada. La resolución en energía $\Delta E/E$ es mejor para las reflexiones con índices de Miller más altos, aún cuando la intensidad resultante sea más débil.

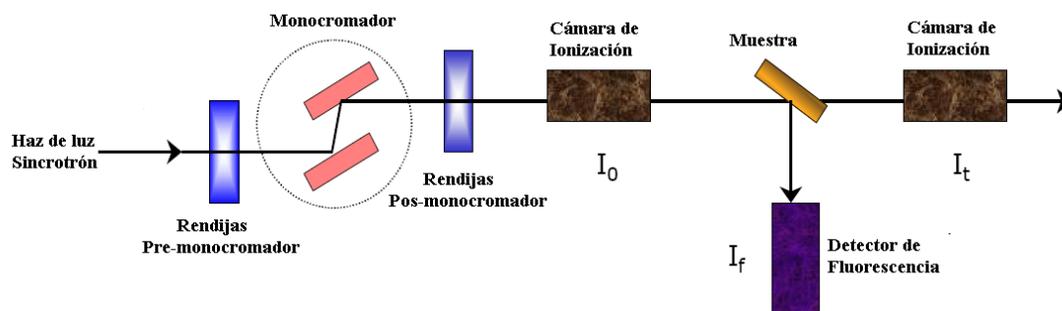


Figura 13: Esquema del montaje en una línea de EXAFS. Para las medidas de transmisión la señal es igual a $\ln(I_0/I_t)$ y en el modo de fluorescencia la señal es igual a (I_f/I_0) (modificado de Mazali 1998).

2.4.3 La técnica XANES

La incorporación de XANES como técnica de caracterización ha tenido un significativo impacto en la Ciencia de Superficies y en el campo de la Catálisis específicamente. A través de dicha técnica ha sido posible describir la estructura de numerosos sistemas catalíticos, cuya comprensión estaba prácticamente vedada hasta la aparición de las técnicas de absorción de rayos X. Gracias a su selectividad atómica y su poder para sondear las fases activas altamente dispersas, sean estas nanoestructuradas, cristalinas u amorfas. Cuando las dimensiones de las partículas se encuentran en el rango de 1-2 nm de diámetro no poseen un orden estructural de largo alcance y por lo tanto no pueden ser estudiadas con técnicas estándar como Difracción de Rayos X (DRX). Otras técnicas como la quimisorción, de H₂ o CO, tampoco son garantía suficiente para analizar el grado de dispersión de pequeñas partículas y fases amorfas.

Entre los varios motivos que hacen extremadamente importante la técnica en la caracterización de catalizadores se encuentra la posibilidad de realizar estudios *in situ* en condiciones reales de operación de los catalizadores (Fernández-García 2002). El potencial de XANES para la caracterización de especies activas en Catálisis ya fue anunciado en la década del 70, convirtiéndose algunos años después, gracias a la aparición de la radiación sincrotrón, en una herramienta indispensable para acceder a información relevante y comprender la naturaleza de los sistemas y los procesos catalíticos.

El espectro XANES otorga como contrapartida al EXAFS información física y química del entorno local de un dado elemento en forma inmediata, por ejemplo de la simetría local alrededor del átomo absorbente a través de la comparación directa con espectros de referencia. En este sentido, el espectro XANES se considera como una impresión digital de la estructura tridimensional local.

La Figura 14 muestra una comparación entre las regiones XANES y EXAFS. La definición de una energía E_c de separación entre ambas regiones es en cierto punto arbitraria. En particular, la contribución de dispersión múltiple resulta más importante en la región XANES, ya que en este caso el fotoelectrón posee una energía cinética menor, lo que le proporciona una interacción más fuerte del fotoelectrón con los potenciales de los átomos vecinos. Con esta fuerte dependencia entre la región XANES y la dispersión múltiple del fotoelectrón, es fácil percibir que pueden obtenerse informaciones precisas sobre la distribución geométrica de los átomos (como ángulos entre ligaduras y posiciones atómicas relativas) a través de un análisis completo de estas dispersiones múltiples. Este tipo de tratamiento puede resultar bastante eficiente, y además bastante complejo, y será discutido en detalle en la sección 2.4.3.3.

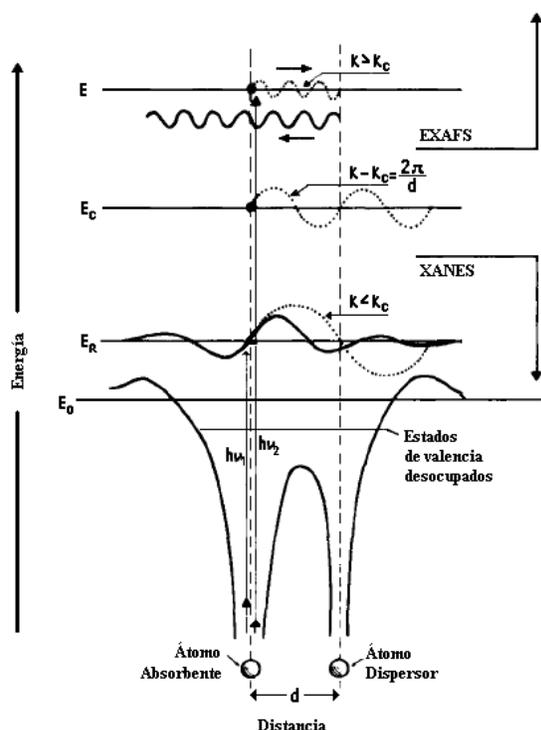


Figura 14: comparación entre los regímenes de EXAFS y XANES en relación a las funciones de onda del estado final en la excitación de niveles profundos de una molécula diatómica en alta energía, representando la región EXAFS, y a baja energía representando la región XANES. Las curvas punteadas son las funciones de onda del fotoelectrón emitido (modificado de Koningsberger & Prins 1988).

El espectro XANES permite determinar la coordinación, simetría y geometría del entorno, el estado de oxidación, los niveles de ocupación de orbitales y la inversión catiónica entre otras posibilidades. Esto es posible a partir del análisis de las características distintivas

de un espectro de absorción de rayos X en la región cercana al borde de absorción de los niveles electrónicos profundos del átomo.

No existe aún una teoría capaz de explicar y predecir todos los fenómenos presentes en la región XANES. Para cada situación es necesario usar, y a veces implementar, metodologías *ad-hoc*, particulares y apropiadas de análisis (Souza-Netto 2007). En el análisis de los resultados espectroscópicos de estados electrónicos ligados es necesario describir el estado inicial, el estado final y la sección eficaz de absorción en función del Hamiltoniano de interacción. Esto involucra proponer modelos que consideren diversos efectos propios de los procesos involucrados para indagar sobre la estructura atómica (de Groot 1994). En todo proceso de ionización hay producción de huecos, y esto tiene al menos tres efectos relevantes que deben ser considerados en los modelos propuestos: a) el átomo tiene un electrón menos en sus niveles profundos, que resulta equivalente a pensar que ha incrementado en uno su número atómico ($Z+1$); b) estados ligados profundos con momento angular no nulo dan lugar a desdoblamientos propios del acoplamiento espín-órbita; y c) estados ligados profundos con momento angular no nulo dan lugar a fuertes interacciones coulombianas de valencia (de Groot 1994).

Por otro lado, en la región XANES la energía cinética de los fotoelectrones es pequeña y los átomos vecinos ejercen fuertes efectos dispersivos sobre aquellos. Esto tiene como consecuencia que, para esas energías, la teoría semi-clásica de la dispersión contiene factores que son divergentes (de la Peña 1971) por lo que se dificulta el tratamiento matemático desde este abordaje teórico.

2.4.3.1 Abordajes empíricos al estudio de los XANES

Más allá de la imposibilidad de contar con una teoría capaz de sintetizar en ella todos los efectos presentes en esta región, existe la posibilidad de interpretaciones de índole empírica obtenidas por la acumulación de datos experimentales, de los que pueden extraerse determinadas regularidades que se corresponden con algunos aspectos de la naturaleza del sistema estudiado, en este sentido se entienden a los espectros XANES como una “huella digital”. En el presente apartado resumimos algunas de estas características.

Posición y Intensidad de las Transiciones Electrónicas Región de Pre-Picos

Esta región está caracterizada por las transiciones que ocurren entre estados ligados de niveles profundos y estados ligados desocupados localizados inmediatamente por debajo

del nivel de vacío (a pocos eV de la energía umbral de ionización E_0). Este tipo de transiciones dependen, en primer orden, del estado de oxidación y de la geometría local, y también la forma y intensidad de la transición depende de la distribución de espín (Fernández García 2002).

Los pre-picos están asociados con distorsiones geométricas de los entornos (ruptura de simetrías de inversión) lo que transforma en permitidas las transiciones dipolares que en otro caso son prohibidas. Como en teoría de orbitales moleculares esto puede ser interpretado como una mezcla de orbitales desocupados accesibles (Waychunas 1987).

Por todo lo anterior es necesario el estudio de compuestos de referencia bien conocidos estructural y electrónicamente mediante otras técnicas, con el objetivo de conocer las características de los pre-picos, correlacionando la intensidad y la energía de cada uno de ellos con geometría y el estado de oxidación del elemento absorbente.

Posición en energía del Borde de Absorción

Se ha demostrado, para toda serie de compuestos químicamente similares (i.e., óxidos de un mismo metal), que en las transiciones electrónicas de estados ligados existe una relación lineal entre la posición en energía del borde de absorción E_0 y el estado de oxidación formal (Wong *et al.* 1984). Es decir, la comprobación de esta regla general permite conocer estados de oxidación promedio de diferentes compuestos mediante la medición de la posición en energía del borde de absorción y ciertos óxidos de referencia; para ello se necesita una buena calibración en energía de las medidas. Generalmente ello se logra con la medida de una referencia metálica en forma simultánea a la medida del compuesto.

El hecho de que existan corrimientos del borde de absorción para diferentes estados de oxidación (Wong *et al.* 1984) está relacionado con las interacciones entre la densidad electrónica de los estados finales y la densidad electrónica con huecos en los estados ligados más profundos.

Ajuste de picos de los espectros de absorción

En procesos de fotoabsorción y fotoionización, en general, es típica la aparición de picos de absorción por encima de la energía E_0 del borde bajo estudio. Estos picos se denominan picos de resonancia (o de resonancia en el continuo). Para describir este proceso existen dos modelos: a) Un electrón eyectado es atrapado por una barrera de potencial, de la cual puede emerger hacia el continuo por efecto túnel, y b) Las formas de resonancia se

deben a la presencia de orbitales moleculares desocupados embebidos en el continuo (Piancastelli 1999). Debe remarcarse que ambos enfoques son complementarios, y dan una descripción adecuada del fenómeno. La identificación de tales picos está afectada por la resolución (intrínseca y experimental), y no siempre puede realizarse una asignación sencilla.

2.4.3.2 Método Estadístico de Análisis de Datos: Análisis Componentes Principales (PCA)

El método de PCA (o Análisis Factorial) es una de las principales herramientas fundamentales de los modernos análisis de datos experimentales en un gran número de disciplinas (Harman 1976, Malinovski 1991). En esta sección tratare de explicar brevemente en qué consiste y su uso particular en el análisis de los espectros de absorción de rayos X cercanos al borde de absorción (XANES).

El PCA es una técnica matemática que se vale de las características específicas (huella digital) de la región XANES de sistemas con mezclas de fases, permitiendo reproducir cada punto del espectro de absorción con un cierto número de componentes abstractas o factores (sin un sentido necesariamente físico) obtenidas a partir de la diagonalización de la matriz de covarianza como se definirá más adelante. El número mínimo de componentes abstractas necesario para reproducir los espectros originales está directamente correlacionado con el número de diferentes entornos químicos que se encuentran en el conjunto de datos analizados.

El tratamiento de los espectros XANES con PCA requiere como condición inicial espectros con una buena relación señal ruido, una buena calibración en energía y realizar todo el tratamiento de los datos siguiendo una misma sistemática en los espectros.

El análisis PCA es aplicable siempre que la variable, en este caso la absorbancia de un cierto conjunto de medidas experimentales, pueda ser matemáticamente modelada como una superposición lineal de componentes individuales (no correlacionadas) llamadas factores (Fig 15 y 16).

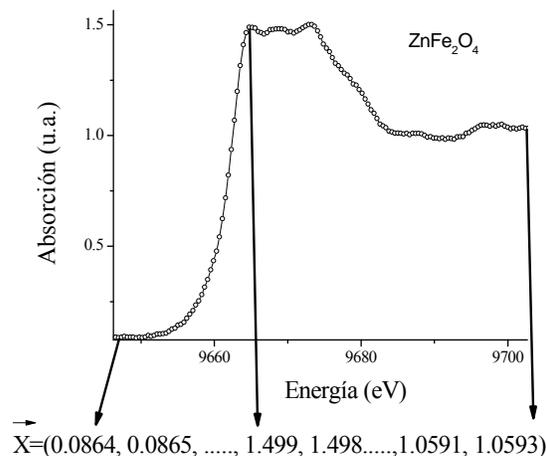


Figura 15: Espectro XANES del ZnFe₂O₄ donde se observa el vector de datos \vec{X} correspondiente al valor de la absorbancia del espectro en cada punto en energía.

Una propiedad importante de este método es que cada factor hace la máxima contribución a la suma de la varianza de las variables. Consecuentemente, una situación típica en la que resulta útil el método es en la reducción de un gran número de datos a un conjunto manejable (interpretable) de funciones base (espectros). La matriz de datos, D , se compone de c espectros, y habitualmente se pueden tener más espectros que componentes del vector \vec{X} (el número de componentes es r) (Fig.16).

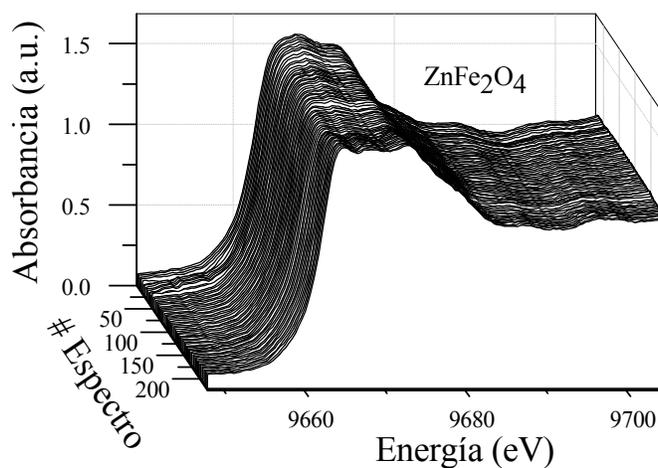


Figura 16: Espectros XANES en un tratamiento térmico in situ de una ferrita de cinc nanoestructurada. Obsérvese que hay más de 200 espectros, cada espectro es un vector que conforma la matriz de datos.

El objetivo de análisis de componentes principales es expresar la matriz de datos D en una nueva base que nos permita filtrar el ruido experimental y revele las variables relevantes del conjunto de datos. Permittiéndonos distinguir que variables son importantes, cuales son redundantes y cuales resultan ser sólo ruido (Shlens 2005).

El análisis de componentes principales deviene de descomponer la matriz de datos D de r filas y c columnas en una matriz fila, R , que contiene las componentes principales o factores y una matriz columna, C que contiene el peso o concentración de las componentes correspondiente de cada factor.

$$D_{r \times c} = R_{r \times n} \cdot C_{n \times c} \quad (10)$$

Veremos a seguir que para obtener esta descomposición, se debe realizar una diagonalización de la matriz de covarianza de D ($Z = D^T \cdot D$; donde D^T es la matriz traspuesta de D) dado el gran número de datos que hay que manejar esto habitualmente se realiza con el auxilio de un ordenador y un programa adecuado, en nuestro caso se utilizo el programa FACTOR (Fernández-García 1995), que se vale del algoritmo de Householder-QL (Press *et al.* 1992) para efectuar la diagonalización. El resultado de este procedimiento deviene en:

$$Q^T \cdot Z \cdot Q = A \quad (11)$$

siendo Q y A las matrices de autovectores y autovalores, respectivamente. Luego resulta que:

$$Q^{-1} \cdot Z \cdot Q = Q^{-1} \cdot D^T \cdot D \cdot Q = Q^T \cdot D^T \cdot D \cdot Q = U^T \cdot U \quad (12)$$

Ya que siendo Q una matriz de autovectores son un conjunto ortonormal, luego resulta $Q^{-1} = Q^T$ Donde $U = D \cdot Q$ de aquí resulta fácil ver que teniendo en cuenta la ecuación 10 que:

$$C = Q^T \quad (13)$$

$$R = D \cdot Q \quad (14)$$

Hasta aquí el problema del análisis de componentes principales estaría resuelto simplemente encontrando la matriz que diagonaliza la matriz de covarianza. El resultado representa una solución matemática abstracta al problema que no siempre resulta directamente identificable con cantidades físicas significativas, sin embargo, esta herramienta resulta extremadamente poderosa como se mostrara a lo largo de esta tesis y ya se ha visto en numerosos trabajos pioneros en el área (Fernández-García 1995, Wasserman 1997, Wasserman et al. 1996 y 1998, Ressler et al. 2000)

Nuestra derivación de los factores obviamente se verá influenciada a causa del ruido experimental en los datos, el efecto de ello es producir más autovalores y autovectores que tienden a hacer confusa la situación. Resulta importante entonces introducir un criterio para identificar cuales componentes son ruido de las que no lo son. Para ello en la reducción de los datos mencionada antes, la decisión de cuáles componentes son ruido y cuáles son principales, se hace en base a un test F (Malinowski 1990) de la variancia asociada al autovalor k y la suma de las varianzas asociadas con los autovalores del ruido ($k + 1, \dots, c$). La hipótesis nula es que un dado factor k sea miembro del conjunto de factores ruido. La probabilidad que un valor F sea mayor que ese valor particular esta dado por un cierto nivel de relevancia o %SL (de “Significance Level” en inglés). Luego, el k -ésimo factor es aceptado como una componente principal si %SL es menor que un cierto nivel de prueba. En nuestro trabajo hemos consideramos como nivel de relevancia limite de un 5%. Además, se puede obtener de la reducción de los datos una función empírica, IND, que fue definida por Malinowski (1991) y puede ser usada para decidir el número de componentes principales en determinadas situaciones. Finalmente, resulta común reportar el porcentaje de varianza asociado con cada autovalor como otro parámetro que ayuda a descartar las componentes que son ruido de las que son principales. Una vez que el número de componentes principales (n) fue elegido, D se descompone en una solución abstracta como en

$$D_{r \times c} = R_{r \times n} \cdot C_{n \times c} \propto R_{abs} \cdot C_{abs} \quad (15)$$

donde r corresponde al número de puntos del espectro, siendo que n y c ya han sido definidos.

Sin embargo, resulta necesario generar componentes fila con significado espectroscópico. Esto puede hacerse a partir de dos situaciones iniciales diferentes. Una es cuando las componentes principales son químicamente conocidas y tenemos muestras de

referencia (referencias externas correspondientes a componentes puras), en este caso hacemos uso de la “target transformation” que consiste sencillamente en rotar matriz fila, R , dando una matriz de composición que contiene la concentración relativa de las especies químicas puras encontradas a lo largo de la coordenada de reducción. Otra solución se puede encontrar, incluso cuando las componentes principales no hayan sido previamente identificadas, utilizando el análisis factorial de transformación iterativa (ITFA), también conocido como auto-modelado de la curva de resolución (Gemperline 1984). En ambos procedimientos el problema es encontrar la mejor matriz de transformación, T , que gira (a través de una rotación no-ortogonal) la matriz de absorbancia abstracta (fila) y las matrices de concentración para dar una estimación real de sus formas de acuerdo a:

$$C = T \cdot C_{abs} \quad (16)$$

$$R = R_{abs} \cdot T^{-1} \quad (17)$$

En el caso de un ITFA una rotación varimax (Harman 1976) se realiza previamente en la matriz abstracta de concentraciones, esta rotación ortogonal debe alinear los factores abstractos, de modo que estén lo más cerca como sea posible, a lo largo de los perfiles de concentración desconocida, revelando los espectros donde la concentración máxima de cada una de las componentes puras se observa. Vectores únicos (vectores *PRUEBA*) asociados con estos espectros son entonces sometidos a prueba y perfeccionamiento por la iteración. La matriz de transformación T se obtiene como

$$T = PRUEBA \cdot C_{abs}^T \quad (17)$$

Cada perfil individual es refinado estableciendo como cero cualquier valor negativo emergente. La iteración se detiene cuando el error entre el vector prueba es inferior que el error real (Gemperline 1984), esto sucede en general alrededor de las 20 iteraciones. Por último, matriz fila abstracta, R_{abs} , se rota en función de XANES ecuación 17 y se obtienen los espectros de las componentes químicas puras en las que el compuesto en estudio se encuentra presente.

Para la “target transformation”, una ecuación equivalente a la ecuación 17 se aplica (por supuesto, aquí los vectores *PRUEBA* son las referencias externas) y el resultado se evalúa mediante el uso de la función SPOIL (Malinowski 1978). Esta función cuantifica la

forma en que un vector *PRUEBA* reproduce la matriz de datos, luego la referencia se considerará aceptable si $0 < \text{SPOIL} < 3$, moderadamente aceptable si $4 < \text{SPOIL} < 6$, y no aceptable si $\text{SPOIL} > 6$ (Malinowski 1978 y 1991).

2.4.3.3 Abordajes teóricos al estudio de los XANES

En la actualidad coexisten diversos enfoques teóricos para describir la región XANES mediante programas de cálculo computacional. A partir de estos abordajes es posible a veces describir información relevante del sistema en estudio, como las características estructurales y geométricas (simetrías de entornos al átomo absorbente), electrónicas (densidad de estados desocupados, transferencia de carga, valencia, estados de oxidación, etc.), tipos de ligantes, efectos de campo ligante, contribución de orbitales moleculares, interacciones de espín (acoplamiento espín-órbita, dicroísmo, efectos magnéticos, etc.). Entre los diferentes enfoques detallamos algunos utilizados en esta tesis durante el tratamiento de los datos, siguiendo en parte la descripción dada por Souza-Neto (2007).

Cálculos *ab-initio* de espectros de absorción

Con el advenimiento de la mecánica cuántica en el siglo XX, los métodos teóricos de análisis de informaciones contenidas en la escala atómica vienen siendo cada vez más usados. Con el auxilio en la comprensión de las estructuras en la región XANES, simular espectros de absorción y de estructura electrónica usando principios básicos se viene mostrando como una herramienta muy eficiente en diversos casos. Además del uso de cálculos teóricos para la obtención de factores de fase (δ) y amplitud ($F_i(k)$), esenciales en el análisis EXAFS, también se debe considerar que resulta posible extraer más informaciones de los espectros de absorción, que se puede simular por cálculos de primeros principios. En general, el objetivo de esas simulaciones es obtener los espectros de absorción (con su cúmulo de informaciones) utilizando cálculos en base a una información básica acerca de la estructura (atómica, electrónica y magnética) del material. En esta sección, se presentara brevemente el programa FEFF 8.2.

En todo programa la rutina es similar: primero se ingresa la información sobre el material. Después se calculan la densidad electrónica y los potenciales atómicos. Los autoestados del sistema se calculan por las leyes de la mecánica cuántica. En seguida pueden suministrarse informaciones adicionales sobre nuestro sistema (desorden, polarización, etc)

dependiendo del tipo de simulación realizada. Finalmente resulta como salida un espectro XANES o EXAFS simulado.

Informaciones más detalladas sobre el programa FEFF pueden ser encontradas en las páginas de internet y publicaciones mencionadas.

FEFF 8.2

Fue desarrollado esencialmente por los Profesores, John Rehr, José Mustre de León y Alex Ankudinov (1998, 2002), en la Universidad de Washington de los Estados Unidos de América (EUA). El programa se encuentra disponible a través de la web (<http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>) bajo pago de la licencia. Se utiliza principalmente como herramienta en ajustes EXAFS ya que permite hacer simulaciones de caminos de dispersión, para simulaciones de espectros XANES generalmente en la región de rayos X duros, o también en simulaciones de espectros XANES dependientes de la polarización de la radiación incidente (XMCD).

El programa FEFF, como todo código *ab initio* requiere de una lista de coordenadas atómicas dentro de un agregado de átomos de un radio determinado, alrededor del átomo central absorbente, así como cierta información física del sistema como el tipo de átomo absorbente y los átomos dispersores y el borde de energía en donde iniciar el cálculo. Ese conjunto de átomos puede ser generado utilizando el programa *Atoms*, que genera la información necesaria a partir de información cristalográfica del compuesto y las operaciones de simetría de la estructura.

En esta metodología, algunas aproximaciones son utilizadas en el cálculo de los potenciales atómicos. La principal aproximación es el uso de la geometría *muffin-tin*, la cual consiste en un potencial dispersor esférico centrado en cada átomo y con valor constante en la región intersticial, tal como se indica en la figura 16.

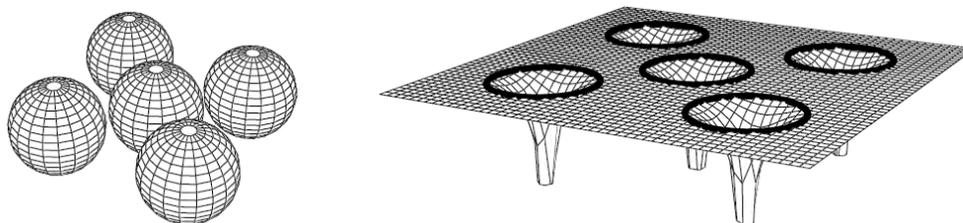


Figura 16: potencial *muffin-tin* que consiste regiones esféricas centradas alrededor de cada átomo donde el potencial tiene efecto. En la región intersticial tiene valor nulo (tomada de Mihelič (2003)).

El término dependiente de la energía del potencial de correlación y intercambio (exchange-correlation potential) puede ser considerado utilizando diferentes modelos (Hedin-Lundqvist, Dirac-Hara, Dirac-Fock, etc) que se adaptan mejor según el caso. Para mejorar la estimación inicial del potencial y la función de onda en el estado fundamental se puede utilizar el método del campo autoconsistente (SCF: Self Consistent Field, o método de Hartree-Fock) en forma automática dentro del modulo que diagonaliza el Hamiltoniano. Una característica importante es que, en la primera iteración del modulo SCF, el valor de la energía de Fermi se estima en forma precisa.

En cada camino de dispersión del fotoelectrón, los factores de fase (δ) y amplitud $F_i(k)$ pueden obtenerse a partir de los potenciales atómicos involucrados y la interacción del fotón con estos. Para ello, se hace una búsqueda y enumeración de todos los posibles caminos de dispersión simple del fotoelectrón y se calculan los factores individualmente para cada camino. En el análisis EXAFS, esos caminos son utilizados en el ajuste (individual) de cada esfera de vecinos. Este resulta ser un método eficiente de ajuste en la región EXAFS, sin embargo, es poco eficiente para la región XANES.

Para las simulaciones de espectros XANES, todas las contribuciones de dispersión múltiple deben ser consideradas, ya que la interacción del fotoelectrón (con poca energía cinética, próximo al borde de absorción) con los potenciales vecinos favorece la importancia de las dispersiones múltiples en esa región espectral. Para la inclusión de todos esos caminos en la diagonalización del Hamiltoniano se utiliza un formalismo de funciones de Green (similar al método KKR - Korriga-Kohn-Rostoker). Ese formalismo se denomina formalismo de dispersión múltiple total (FMS: Full Multiple Scattering), que permite obtener una expansión completa de las dispersiones.

Contribuciones de factores de desorden se pueden incluir en la simulación, de manera aproximada, usando modelos fenomenológicos tales como los modelos de Einstein o el de Debye, además de funciones de distribución radial o expansión en cumulantes.

Finalmente, todas esas informaciones son utilizadas en la simulación de la absorción en función de la energía de la estructura propuesta. Y así resulta posible usar este resultado para comparar y analizar los resultados experimentales de XANES y EXAFS.

En la región EXAFS, los ajustes se realizan utilizando los factores teóricos de fase y amplitud y la ecuación EXAFS.

En la región XANES utilizamos las simulaciones del espectro para interpretar las consecuencias que tiene el movimiento de los cationes en la estructura de espinela de la ferrita de cinc sobre el espectro XANES, permitiéndonos entender el origen de las alteraciones medidas experimentalmente sobre el espectro.

2.4.4 Dicroísmo Circular Magnético de Rayos-X (XMCD)

Una definición genérica de dicroísmo puede darse como siendo la dependencia de la absorción de la radiación con su estado de polarización, esto es, la existencia de diferentes coeficientes de absorción para diferentes grados de polarización incidente.

Esta diferencia puede ser causada, por ejemplo, por la direccionalidad de los enlaces químicos, campo cristalino, orientación molecular, entre otros motivos. Dependiendo de la asimetría local que tenga el material, se puede crear una dependencia de la absorción con los estados de polarización lineal (σ o π) o circular (izquierda o derecha) de la radiación. El ejemplo más familiar de dicroísmo, ocurre obviamente en la franja de luz visible, y resulta del efecto que ocurre con un polarímetro.

Actualmente la técnica XMCD es ampliamente utilizada para obtener informaciones del magnetismo local de un dado elemento químico en un material, permitiendo aislar las contribuciones de los momentos magnéticos de espín y orbitales. Por definición, XMCD es la diferencia normalizada entre la absorción de luz circularmente polarizada a izquierda y a derecha, por un material magnético.

En 1975 fue predicho teóricamente que experimentos XAS realizados con luz circularmente polarizada podrían dar informaciones magnéticas (Erskine & Stern). En 1987 se comprobó esto experimentalmente con las primeras medidas XMCD en el borde K del Fe (Schütz *et al.*). Enseguida se presentaron medidas XMCD en los bordes L y se comprobó la dependencia de la región EXAFS con el espín. La explosión del uso de la técnica ocurrió con la posibilidad de obtener los momentos orbital y de espín utilizando las reglas de suma (Thole *et al.* 1992, Carra *et al.* 1993).

En un material magnético, los orbitales electrónicos poseen un desbalance de electrones (o huecos) con espín hacia arriba y espín hacia abajo. Puesto que esa diferencia esta intrínsecamente relacionada con las propiedades magnéticas del material resulta

necesario conocer esa diferencia entre agujeros espín hacia arriba y espín hacia abajo en la región electrónica alrededor del nivel de Fermi. Esa puede ser determinada usando un proceso de absorción de luz circularmente polarizada, donde los fotones transfieran su momento angular a los fotoelectrones excitados, los cuales cargan ese momento angular transferido como momento angular orbital y/o momento de espín. Los fotones circularmente polarizados a la derecha transfieren su momento angular con señal opuesta a los fotoelectrones en relación a los fotones polarizados circularmente a izquierda. De esta manera, fotoelectrones con espín de signos contrarios se producen en ambos casos.

La transferencia del momento angular del fotón para el fotoelectrón en forma de momento de espín ocurre solamente si hay acoplamiento espín-orbita con el electrón. En un borde L por ejemplo, el fuerte acoplamiento espín-orbita hace que la contribución del momento de espín del fotoelectrón al momento magnético total sea cerca de 10 veces mayor que la contribución del momento angular orbital del fotoelectrón. Por otra parte, en un borde K como no existe acoplamiento espín-orbita a nivel del carozo (1s), la amplitud de la señal XMCD es drásticamente menor que en bordes L₂, L₃ (donde sí hay acoplamiento). Por ello resulta fácil concluir que en bordes K solo el momento angular orbital del nivel del carozo es sondeado. En una visión simplificada, la señal XMCD es expresado como:

$$R_{XMCD} = P_C \cdot P_e \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (18)$$

donde $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ es la densidad normalizada de estados de espín. P_C es la tasa de polarización circular y P_e es conocido como factor de Fano, y da cuenta de la probabilidad de que un electrón excitado sea polarizado sin espín (Fano 1969). En el límite atómico, valores típicos de P_e son 0,01 para excitaciones K, -0,5 para L₂ y 0,25 para excitaciones L₃. Además de eso, la señal XMCD está ligada a la regla de selección $\Delta m = \pm 1$.

2.4.4.1 Medida experimental del XMCD

Una vez seleccionado el borde y alineada la óptica de la línea la medida consiste en hacer incidir un haz de rayos X circularmente polarizado sobre una muestra colocada en una región donde existe un campo magnético que apunta a favor en contra (o en cierto ángulo menor a 90°) de la dirección de incidencia del haz. La polarización circular (derecha o

izquierda) puede lograrse desviándose ligeramente del plano de la órbita como comentamos en la sección 2.2. Si la muestra es no magnética el único efecto sobre el haz será atenuarse por un factor exponencial como lo indica la ecuación 7. Si en cambio, la muestra presentase un momento magnético, su coeficiente de atenuación, μ , tendrá una variación en una pequeña cantidad $\Delta\mu$. Dependiendo del estado de polarización de la radiación, esta cantidad $\Delta\mu$, se sustraerá o adicionará a μ . De manera que, en una medida, se adquieren al menos dos espectros de absorción de una muestra magnetizada, sobre la que en un caso incide un haz circularmente polarizado hacia la derecha y en el otro un haz polarizado circularmente hacia la izquierda, la diferencia entre las intensidades de los haces transmitidos será:

$$\Delta I = I_0 \cdot (e^{-(\mu+\Delta\mu)t} - e^{-(\mu-\Delta\mu)t}) \approx -2I_0 t \cdot \Delta\mu \cdot e^{-\mu t} \quad (19)$$

Esta es la esencia de una medida XMCD. Generalmente las medidas requieren la acumulación de estadística para disminuir la relación señal-ruido experimental.

Se ilustra a continuación, a modo de ejemplo, en la Figura 17, dos espectros de absorción de Fe obtenidos con radiación incidente con polarizaciones opuestas. También se muestra en la figura la diferencia entre los dos espectros (en color azul), la señal dicróica (XMCD).

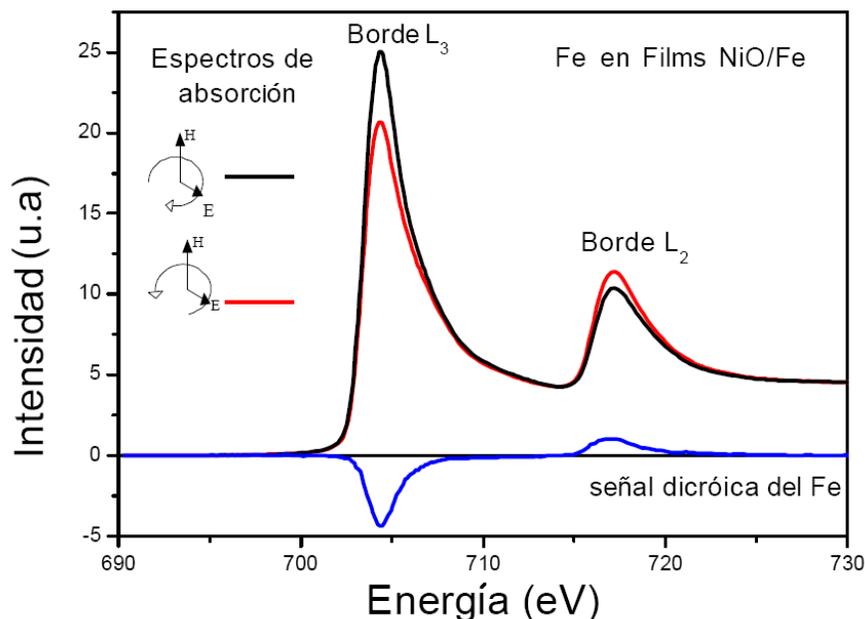


Figura 17: Medidas XMCD en los bordes L del Fe de Films de NiO/Fe en la línea SGM del LNLS. En rojo y negro se indican las medidas con helicidad opuesta y en azul la señal dicróica del Fe (modificado de García 2000).

Vale la pena aclarar, que el experimento se puede hacer en forma equivalente si se cambia la polarización del haz incidente alternativamente en cada medida, o bien, se fija una polarización circular (izquierda o derecha) y se cambia la dirección del campo magnético aplicado. De hecho cambiar la polarización es en general muy complicado y en la línea DXAS optamos por rotar el sentido del campo magnético fijo de 0.9 T en la dirección del haz incidente.

2.5 Referencias

- L.R. Andrini, Tesis Doctoral, *Estudio electrónico y estructural mediante XANES de sistemas nanoestructurados: especies y óxidos de metales de transición*, Dto de Física, Fac. Cs. Exactas, UNLP (2008).
- A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr y S. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- A.L. Ankudinov, C.E. Bouldin, J.J. Rehr, J. Sims y H. Hung, *Phys. Rev. B* **65**, 104107 (2002).
- C.A. Ashley y S. Doniach, *Phys. Rev.*, **11** (4), 1279 (1975).
- P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli y X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- J.C. Cezar, Tese de Doutorado, *Estudos de propriedades estruturais e magnéticas em materiais granulares por espectroscopia de absorção de raios X*, Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil (2003).
- F.M.F. de Groot, *Chem. Rev.* **101**, 1779 (2001).
- F.M.F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994).
- L. de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Cia. Editorial Continental, México DF, México, 1971.
- L.N. Epele, H. Fanchiotti, C.A. Garcia Canal, *Electrodinámica*, Capitulo 3.5, Alianza (1996).
- J.L. Erskine y E.A. Stern, *Phys. Rev. B* **12**, 5016 (1975).
- U. Fano, *Phys. Rev.* **178**, 131 y *Phys. Rev.* **184**, 250 (1969).
- M. Fernandez-Garcia, *Catalysis Reviews*, **44** (1), 59 (2002).
- M. Fernández-García, C. Márquez, G.L. Haller, *J. Phys. Chem.* **99**, 12565 (1995).
- F. García, Tese de doutorado, “*Estudo da instabilidade magnética de Co por dicroísmo circular magnético de raios-X nos compostos RCox (x=2 ou 3)*”, CBPF, Rio de Janeiro, Brasil (2000).

- P.J. Gemperline, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **24**, 206 (1984).
- L.J. Giovanetti, Tesis Doctoral, “*Efectos de superficie en nanopartículas metálicas estudiados mediante técnicas de luz sincrotrón*”, Dto de Física, Fac. Cs. Exactas, UNLP (2008).
- R.P. Godwin, *Synchrotron radiation as a light source*, Springer tracts in modern physics, Vol. 51, Springer-Verlag (1969).
- H.H. Harman, *Modern Factor Analysis*, 3rd ed.; The University of Chicago Press (1976)
- J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics 3th edition*, Chapter 14, John Wiley & Sons (1999).
- C. Kunz, *Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*, Springer-Verlag (1979).
- P.A. Lee y J.B. Pendry, *Phys. Rev.* **11** (8), 2795 (1975).
- F.W. Lytle, D.E. Sayers y E.A. Stern, *Phys. Rev.* **11** (12), 4825 (1975).
- E.R. Malinowski, “*Factor Analysis in Chemistry*”, 2nd edition, Wiley, New York, (1991).
- E. R. Malinowski, *J. Chemom.* **4**, 102 (1990) y referencias allí citadas.
- E.R. Malinowski, *Anal. Chim. Acta* **103**, 339 (1978).
- I.O. Mazali, *Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos Teóricos e Aplicações*, Monografía, Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP (1998).
- A. Mihelič, XANES theory, disponible vía web: <http://www.p-ng.si/~arcon/xas/xanes/xanes-theory.pdf> (2002).
- L. G. Parrat, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 616 (1959).
- M.N. Piancastelli, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 167 (1999).
- J.M. Ramallo-López y F.G. Requejo, *Cap.7: X-ray absorption fine structure studies of fundamental properties of nanostructures*, 161-201, En M.M. Mariscal y S.A. Dassie, *Recent Advances in Nanoscience*, Research Signpost, Kerala, India (2007).
- J.J. Rehr, A.L. Ankudinov, *Coord. Chem. Rev.* **249** (1-2), 131 (2005).
- J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000).
- T. Ressler, J. Wong, J. Roos, and I.L. Smith, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 950 (2000).
- D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **27**, (18), 1204 (1971).
- J. Schlens, disponible vía web: <http://www.brainmapping.org/NITP/PNA/Readings/pca.pdf> (2005).
- N. M. Souza-Neto, Tese de Doutorado, “*Perfis de Orden Local e Anisotropía Magnética em Filmes Finos*”, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, (2007).

- E.A. Stern, *Phys. Rev.* **10** (8), 3027 (1974).
- E.A. Stern, D.E. Sayers y F.W. Lytle, *Phys. Rev.* **11** (12), 4836 (1975).
- G. Schütz, R. Frahm, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner y P. Kienle, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1681 (1987).
- G. Schütz, W. Wilhelm, W. Wagner y P. Kienle, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).
- B.K. Teo y D.C. Joy, *EXAFS spectroscopy: techniques and applications*, New York: Plenum Press, 275p. (1981).
- B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, y G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling y B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, 2nd ed., Cambridge Press (1992).
- S.R. Wasserman, J. Phys. IV, France 7:C2-203–C2-205 (1997).
- S.R. Wasserman, L. Soderholm, and U. Staub, *Chem. Mater.* 10:559–566 (1998).
- S.R. Wasserman, R.E. Winans, and R. McBeth, *Energy Fuels* 10:392–400 (1996).
- G.A. Waychunas, *Am. Mineral.* **72**, 89 (1987).
- J. Wong; F.W. Lytle; R.P. Messner; D.H. Maylotte, *Phys. Rev. B* **30**, 5596 (1984).

3 - Estudios XANES *in situ* de la reducibilidad del Ni₂PO₄/SiO₂ dopado con Pd

Los fosfuros de metales de transición constituyen una nueva clase de catalizadores, con alta actividad en la hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) del petróleo. En particular, uno de los catalizadores más prometedores en este campo es el fosfato de níquel soportado en sílice (Ni₂P/SiO₂) que presenta actividad en reacciones de HDS y HDN similar o superior a la que se obtiene mediante el empleo de catalizadores comerciales. Sin embargo, presenta como desventaja en su aplicación que la temperatura a la que se logra la reducción de los fosfatos (Ni₂PO₄) para lograr la activación es relativamente alta (Oyama *et al.* 2002a, Oyama *et al.* 2002b, Oyama 2003, Oyama *et al.* 2008a, Bussell *et al.* 2003a, Bussell *et al.* 2003b, Prins & Zuzaniuk 2003). Debido a esta dificultad, que representa importantes desventajas económicas y técnicas en su implementación, la investigación para tratar de obtener materiales catalíticamente equivalentes pero con temperaturas más bajas de activación, representa un desafío de gran interés. En este sentido, algunos grupos de investigación intentan producir materiales con menor temperatura de reducción de los fosfatos a través de la incorporación de metales nobles en el catalizador.

En este capítulo estudiamos el proceso de reducción que tiene lugar en catalizadores Ni₂PO₄ dopados con Pd soportados en sílice, mediante experimentos XANES *in situ* en los bordes K-P y K-Ni. A efectos de seguir la reducción de las especies durante los tratamientos térmicos de las muestras en atmósfera de H₂. Con tal propósito, utilizamos instrumentación *ad-hoc* que fuera capaz de seguir la reducción de las especies durante los tratamientos térmicos de las muestras en atmósfera de H₂. En particular, en el caso de rayos X blandos (borde K del P) se diseñó e implementó una nueva instrumentación en la línea SXS del LNLS. A partir de los resultados obtenidos, tanto en los bordes de absorción del Ni como del P, concluimos que la incorporación de Pd efectivamente disminuye la temperatura de reducción en alrededor 200°C, haciendo atractiva y potencialmente interesante su aplicación industrial. Según nuestro conocimiento de la literatura, los presentes estudios cuantitativos *in situ* sobre la reducibilidad de los fosfuros metálicos representan un aporte original, no sólo por el diseño de los materiales y su aplicabilidad, sino también por la metodología y la instrumentación desarrollada y utilizada en los experimentos.

3.1 Introducción

El Hidrotratamiento (HDT) consiste en un importante grupo de procesos empleados por más de 80 años en la industria de refinamiento de petróleo para mejorar la calidad de los productos finales (Farben 1928), reduciendo los niveles de contaminación ambiental y preparando cargas para conversiones sucesivas (Grange & Vanhaeren 1997).

La principal función del HDT consiste en la eliminación de heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales con el objetivo de reducir la corrosividad de las fracciones y proteger los catalizadores durante el refinamiento del crudo (Topsøe *et al.* 1996).

Dentro de los diversos procesos de HDT la hidrodesulfuración (HDS) ha sido el proceso principal. Su objetivo es la eliminación de compuestos que contengan azufre de la nafta reformada y de las fracciones pesadas del petróleo para minimizar la emisión de SO_x (Gates & Girgis 1991). En forma similar la hidrodesnitrogenación (HDN) busca evitar la presencia de compuestos nitrogenados, que por la combustión en motores arrojan a la atmósfera NO_x. Desde el año 2008 organismos internacionales requieren que el combustible diesel contenga como máximo 10 ppm de contenido de azufre y que cualquier nafta a la venta no supere los 30 ppm. Estos niveles corresponden a remover el 99.99% del azufre del petróleo crudo, que normalmente tiene alrededor de un 1.5% de azufre. Estas fuertes regulaciones son consecuencia directa de que la emisión de estos gases son los principales causantes del efecto invernadero y la medida busca evitar en parte la contaminación ambiental producida por el uso de combustibles fósiles.

3.1.1 Fosfuros de Níquel

Generalmente la mayoría de los metales reacciona con el fósforo formando fosfuros metálicos. Estos pueden formar, como en el caso de los fosfuros de níquel, diferentes fases: Ni₃P, Ni₈P₃, Ni₅P₂, Ni₁₂P₅, Ni₂P, Ni₅P₄, NiP y NiP₃, mientras otros, como el fosfato de aluminio, forma solamente una: AlP.

Básicamente los fosfuros son buenos conductores de calor y electricidad, son densos y duros y presentan una gran estabilidad térmica y química (Oyama 2003, Oyama *et al.* 2008a). Aún cuando los fosfuros tengan propiedades físicas y químicas parecidas a los carburos y nitruros de metales de transición difieren substancialmente en sus estructuras cristalinas. Mientras que en los carburos y nitruros los átomos de carbono y nitrógeno ocupan los espacios intersticiales entre los átomos metálicos formando

estructuras del tipo *fcc* y *hcp*, en los fosfuros, sin embargo, se observan estructuras donde el átomo no metálico está en el centro de un prisma triangular. Esto sucede debido a que el radio atómico del fósforo (0,109 nm) resulta mucho mayor que los del carbono (0,071 nm) y nitrógeno (0,065 nm) lo cual desfavorece una coordinación octaédrica alrededor del mismo (Aronsson *et al.* 1965). Luego, se observan diferentes estructuras de los fosfuros metálicos juntando estos prismas triangulares. En la Figura 1 se presentan algunas de las estructuras cristalinas que comúnmente se presentan en fosfuros de metales de transición.

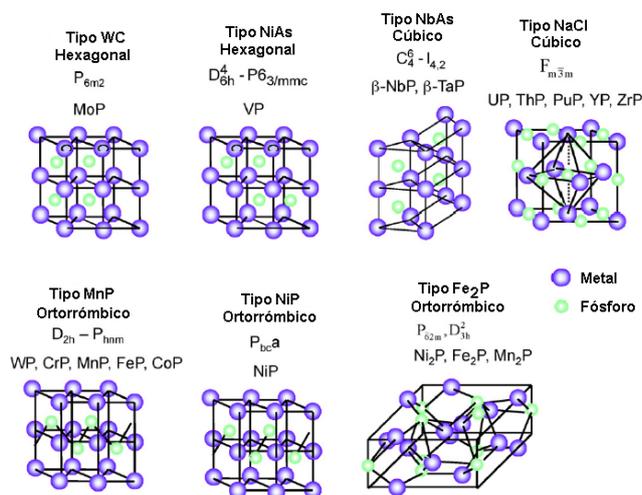


Figura 1: Estructuras de los fosfuros de metales de transición (modificado de Oyama *et al.* 2008).

En la Figura 2 puede verse el diagrama de fases del sistema Ni-P, en el que observamos que la reacción del P con el Ni ocurre a través de diferentes compuestos intermedios, al incrementar el contenido de P. El primer compuesto en formarse es el Ni₃P, el fosfuro de níquel con el menor contenido de P, siendo este el más cercano al níquel metálico. Un aumento en el contenido de P forma la fase Ni₅P₂. La estructura y la química del Ni₅P₂ no son totalmente conocidas. Se ha confirmado su presencia por difracción de rayos X (Nowotny & Henglein 1938) y más tarde se observó que la fase Ni₅P₂ resulta metaestable y termina descomponiéndose en las fases Ni₃P y Ni₁₂P₅ (Pittermann & Ripper 1986).

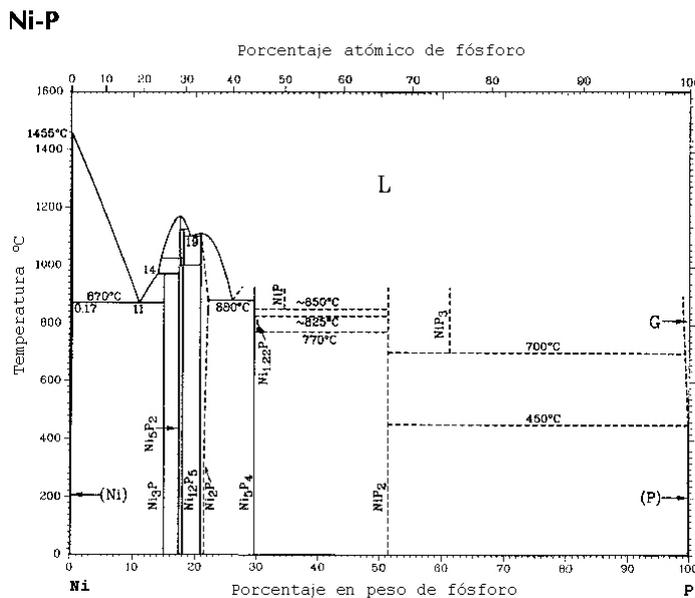


Figura 2: Diagrama de fases del sistema Ni-P.

Es un hecho conocido que las estructuras del Ni₃P (Fig. 3) y del Ni₁₂P₅ (Fig. 4) son muy similares, cristalizando ambos compuestos en estructuras tetragonales con parámetros distintos, como se muestra en la Tabla 1 (Rundqvist & Larsson 1959).

Tabla 1: Datos Cristalográficos de los Fosfuros.

Compuesto	Grupo espacial ^a	Z ^b	Constantes de red (Å) ^c
Ni ₃ P	82 (I 4)	8	$a=b=8.954, c=4.386$
Ni ₁₂ P ₅	87 (I 4/m)	2	$a=b=8.646, c=5.070$
Ni ₂ P	189 (P 62m)	3	$a=b=5.859, c=3.382, \gamma=120^\circ$

^aNúmero del grupo espacial y notación Hermann-Mauguin de acuerdo con las Tablas Internacionales de Cristalografía.

^bÁtomos por celda.

^cÁngulos sólo cuando difieren de 90°.

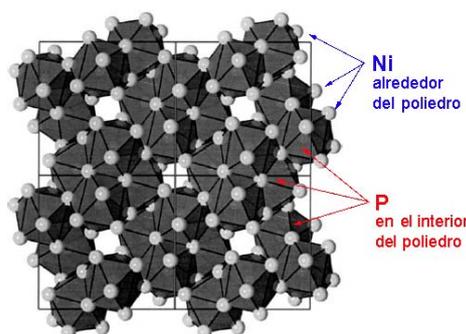


Figura 3: Proyección de la estructura del Ni₃P (modificado de Stinner *et al.* 2002).

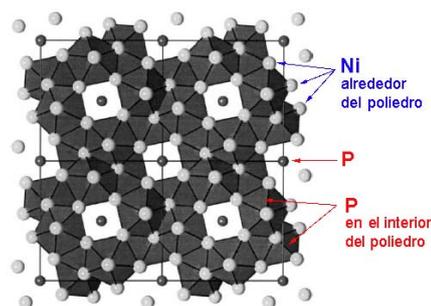


Figura 4: Proyección de la estructura del Ni₁₂P₅ (modificado de Stinner *et al.* 2002).

La estructura del Ni₃P tiene los átomos de P en un único sitio cristalográfico y cada átomo de P está coordinado por 9 átomos de Ni formando un prisma trigonal distorsionado. Mientras que los dos sitios de la estructura del Ni₁₂P₅ presentan una coordinación de 10 y 8. Los 10 átomos de Ni forman un poliedro irregular, por su parte los 8 átomos de Ni, de la otra coordinación, están localizados en las aristas del cubo. Esta coordinación cúbica puede verse en la proyección presentada en la Figura 4.

Si comparamos la fase Ni₂P (o bien Ni₁₂P₆) con la fase Ni₁₂P₅ vemos que con sólo el agregado de un átomo de P, alteramos totalmente la estructura. La estructura del Ni₂P se puede interpretar como dos tipos diferentes de prismas triangulares que forman estacas, como muestra la Figura 5. La diferencia entre las dos estructuras requiere de un re-arreglo de los átomos de Ni y P para obtener el de Ni₂P a partir del Ni₁₂P₅. Según Stinner *et al.* (2002), esto explica porque la formación del Ni₂P en materiales soportados resulta tan difícil cuando inicialmente se forma la fase Ni₁₂P₅. En los materiales soportados los átomos están con un grado de libertad menor comparado a materiales másicos y por esto, el nuevo arreglo de los átomos de una estructura cristalina a otra resulta de difícil, esto es, si por cualquier motivo los átomos de P al comienzo de la reacción para formar el fosfuro, están bloqueados, se creara una fase deficiente en P tipo Ni₁₂P₅, impidiendo la formación de la fase Ni₂P pura.

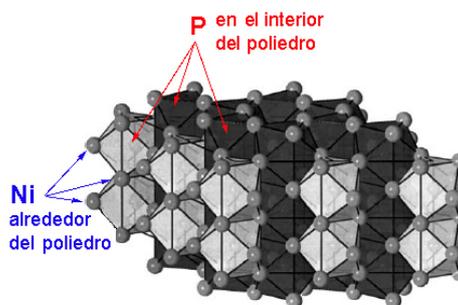


Figura 5: Estructura del Ni₂P (modificado de Stinner *et al.* 2002).

3.1.2 El fenómeno del derrame de hidrógeno

Se han reportado varios tipos de procesos catalíticos que describen el fenómeno de derrame (“spillover” en inglés) de hidrógeno, donde el hidrógeno molecular quimisorbido es disociado, normalmente sobre un metal, y migra a otra sustancia que está en contacto con el metal. El derrame ocurre generalmente en la interfaz entre la superficie que adsorbe la especie, y otra que, en principio, no podría adsorberlo. La Figura 6 muestra un diagrama de un derramamiento de hidrógeno en la superficie de un metal seguido de la posibilidad de que se produzca el derrame en una segunda superficie adyacente.

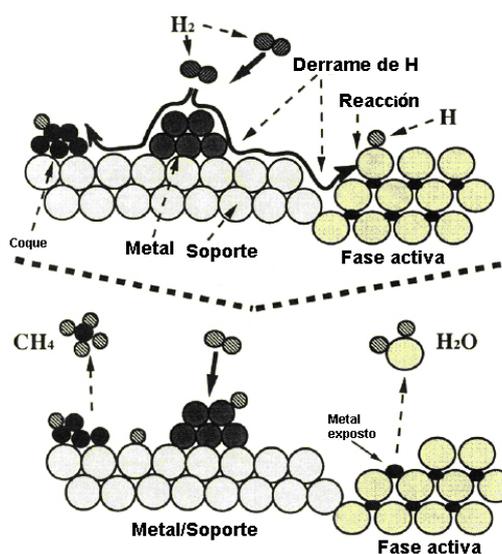


Figura 6: Diagrama del fenómeno de derrame de hidrógeno sobre superficies (Conner Jr. & Falconer 1995).

El concepto de derrame de hidrógeno se utiliza para explicar muchas reacciones de superficie y fenómenos de transporte, incluyendo derrame promovido por otros átomos como los de oxígeno, moléculas o fragmentos de CO o NCO, y fue observado por primera vez en partículas de metal soportadas (Delmon 1994, Conner Jr. & Falconer 1995).

El fenómeno de derrame de hidrógeno desde un metal hacia una superficie de un óxido resulta muy importante porque la mayoría de los catalizadores metálicos consisten en pequeñas partículas soportadas sobre óxidos con una alta área superficial. Numerosos estudios han sido reportados (Conner Jr. & Falconer 1995, Lueking & Yang 2004, Pedrero *et al.* 2005, Chen *et al.* 2007) donde se observa una disminución de la temperatura de reducción con H₂ de óxidos metálicos mediante la adición de metales nobles, siendo los más eficientes el Pt y Pd. Esto se debe a que los óxidos por sí solos son

incapaces de disociar la molécula de H₂ al mismo ritmo que los metales de transición, quienes pueden hacerlo más favorablemente (Conner Jr. & Falconer 1995).

3.1.3 Investigaciones XAFS en fosfuros de níquel

Hasta ahora las investigaciones XANES en el borde K-P para sondear el estado electrónico y la estructura local del P en los materiales catalíticos han sido muy limitadas. Aunque los fosfuros metálicos ocupan una importante fracción de los sistemas utilizados para catalizar los procesos de HDS (Oyama *et al.* 2001, Oyama *et al.* 2002c), sólo se han publicado estudios XANES de fosfatos (Franke & Hormes 1997), y compuestos orgánicos con P (Engemann *et al.* 1999). Sí existen, en cambio, algunos trabajos de absorción de rayos X (*ex situ* o *in situ*) en el borde K-Ni para estudiar la naturaleza (especialmente el entorno local) de las especies activas en catalizadores con Ni (Oyama *et al.* 2001, Oyama *et al.* 2002d, Oyama *et al.* 2004, Oyama *et al.* 2008b, Lee *et al.* 2006).

El análisis detallado de los espectros XANES provee información sobre el estado de oxidación de los niveles excitados del carozo como también de la estructura de las bandas de valencia. Gracias a esta información los espectros XANES reflejan el entorno local del átomo estudiado, haciendo de la técnica una poderosa herramienta en la investigación de sistemas amorfos o desordenados (Koningsberger & Prins 1988). En el presente trabajo de Tesis se realizó una caracterización exhaustiva por XANES, en los bordes K del P y del Ni. De esta manera resulta posible conseguir información complementaria sobre las transformaciones locales estructurales y electrónicas de ambos entornos atómicos, inclusive durante los procesos de reducción, siguiendo *in situ* la transformación de fosfuros a fosfatos de níquel. De esta forma nos proponemos seguir la transición de fosfuros o fosfatos de níquel e identificar aspectos cuali y cuantitativos de dicha transformación.

En el desarrollo que sigue se discuten aspectos instrumentales, algunos de los cuales debieron ser implementados *ad-hoc* para satisfacer los propósitos de los experimentos programados, además de los antecedentes teóricos y fenomenológicos de la estructura de los espectros de absorción tanto del P como del Ni. Como ya se mencionó al comienzo de esta sección, existen pocos trabajos usando XANES en el borde del P y muy pocos experimentos XANES *in situ* sobre este sistema. Por esto resulta difícil de contrastar nuestra contribución con resultados previos, pero a la vez la dota de valor por el carácter original de la misma. En particular, en el campo de la catálisis, el presente estudio representa un estudio alternativo y poderoso (en el sentido de poder analizar localmente aspectos básicos como la estructura y las características electrónicas) a los

obtenidos por reducción térmica programada (TPR), siendo estos últimos los habitualmente utilizados para determinar las características de reducibilidad de diversos materiales.

3.2 Procedimiento Experimental

3.2.1 Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas y caracterizadas catalíticamente, por Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX) por Rosana M. Amorim (2005) en el Instituto Militar de Engenharia (IME, Rio de Janeiro, Brasil). Con la idea de verificar la influencia del agregado de P sobre las propiedades físicas y químicas del Ni₂P soportado, se prepararon catalizadores con relación Ni:P de 2:1.6 empleando la metodología propuesta por Oyama y col. (2002a) a los que se le agregaron diferentes porcentajes de Pd (0.1, 0.5 y 1%). A continuación se describen los métodos de preparación de las diferentes muestras y referencias:

Fosfato de Ni Másico

Se agregaron 35 mL de una solución de (NH₄)₂HPO₄ (0.054 mol) al mismo volumen de una solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.071 mol), bajo agitación. Como resultado, se formó un precipitado de color amarillo que luego desapareció por el agregado de 7 mL de ácido nítrico. Se elevó la temperatura de la solución a 363 K y se mantuvo constante. Luego de la evaporación de la solución se formó un sólido amarillo-verdoso que se seco en mufla a 433 K por 12 h y a continuación se calcinó a 773 K durante 6 h, resultando finalmente un sólido castaño claro, el fosfato de níquel (Ni₂PO₄).

Fosfato de Ni Soportado.

La muestra de Ni₂PO₄ soportada en SiO₂, 43% (p/p) Ni₂PO₄/SiO₂, se preparó por impregnación, goteando sobre el soporte (7.0 g de SiO₂) una solución mezcla de (NH₄)₂HPO₄ (0.032 mol) y Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.042 mol). Se utilizó ácido nítrico para solubilizar el precipitado formado durante la mezcla de las soluciones. Luego de la impregnación, que fue intercalada por secados a 373 K por 0,5 h, la muestra se secó en una mufla a 373 K durante 1 h y a posteriori calcinada a 773 K por 6 h. El porcentaje 43% de Ni₂PO₄ se eligió de modo a que después de la reacción de síntesis del fosforo se obtuviera un catalizador con un porcentaje nominal de 30% Ni₂P.

Fosfato de Ni soportado con agregado de Paladio

A la muestra 43% Ni₂PO₄/SiO₂, se le agregaron distintos porcentajes de PdO (0.12, 0.58 y 1.15% p/p), por impregnación con una solución de cloruro de paladio. Los porcentajes de PdO se eligieron de modo que después de la síntesis del Ni₂P los valores nominales de Pd fueran 0.1, 0.5 y 1% (p/p).

Con la finalidad de evitar confusiones sobre las muestras obtenidas después de la calcinación y las mismas muestras después de la reducción, las distinguiremos a lo largo del texto como **precursores** y **catalizadores**, respectivamente

3.2.2 Caracterización experimental

Difracción de Rayos X (DRX)

Para estas medidas se utilizó un equipo Rigaku modelo Miniflex usando radiación de cobre (K_α-Cu) y un filtro de níquel. Los difractogramas se registraron en ángulos comprendidos entre 20° y 90°, con un paso de 0,05° y una tasa de contaje de 2 segundos por paso. Con el propósito de la identificación de las fases, se utilizó la base de datos JCPDS para compuestos de referencia (Join Committee on Powder Diffraction Standards, 2000).

Difracción de Rayos X In Situ

La reducción de la muestra de fosfuro conteniendo 1.0% de Pd fue seguida por DRX *in situ* empleando un difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200 con un reactor Anton Paar XRK900 acoplado. La muestra se colocó sobre una placa de cerámica porosa adherida al portamuestra de acero inoxidable dentro de la cámara del reactor (Doppler & Richter 1997). La reducción *in situ* fue realizada en flujo de H₂ (100 mL/min) y para cada rampa de calentamiento la velocidad usada fue de 10 K/min. Los difractogramas fueron obtenidos utilizando radiación de un ánodo de Cu (V=40kV, I=40mA) y un monocromador de grafito sobre el haz difractado, fueron registrados en ángulos comprendidos entre 20° y 80°, con un paso de 0,05° y 1 segundo de contaje por paso. Se efectuaron medidas a temperatura ambiente, 473, 573 y 673K. Entre 573 y 673K los difractogramas se midieron en intervalos de 25 K.

Adsorción de N₂

Los valores del área específica se obtuvieron por las isotermas de adsorción y desorción de N₂ a 77 K, realizados en un equipo ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2000 de Micromeritics. Anteriormente al análisis, las muestras se pre-

trataron en vacío a 423 K por 6 h. Para la determinación del área específica se utilizó el modelo BET.

Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Para obtener la composición química de las muestras se utilizó un equipo Rigaku modelo RIX 3100. Para las medidas las muestras fueron pastilladas y prensadas (3000 Kgf) en una Prensa Carver Laboratory Press – Modelo C. Fueron analizados los elementos Ni, P y Pd, con el objetivo de medir el porcentaje real de estos elementos. Los resultados se obtuvieron como porcentajes en peso de NiO, P₂O₅ y PdO. Los datos de la intensidad de las líneas Pd K se corrigieron por el espesor finito de la pastilla por el Método de los Parámetros Fundamentales para films. Esa corrección es apreciable cuando es necesario analizar una línea (K_α-Pd) muy energética en una matriz de baja densidad. A partir de estos resultados fue posible calcular el porcentaje de Ni₂PO₄ presente en las distintas muestras.

Medidas de Absorción de Rayos X (XANES y EXAFS)

Las medidas XANES en el borde K-P se llevaron a cabo en la línea de luz D04A-SXS en el Laboratorio Nacional Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, SP, Brasil). A efectos de seleccionar la energía del haz se utilizó un monocromador de cristal doble con InSb (111), los cristales utilizados permitieron resolución en energía de 1eV para el borde K-P (2145.5 eV). Los detalles del arreglo experimental de la línea de luz ya han sido publicados (Ramos *et al.* 1999). Los espectros de absorción de rayos X se registraron mediante emisión total de electrones (TEY), utilizando un electrómetro conectado a la muestra. Las muestras tal como fueron obtenidas se midieron en una cámara de ultra-alto vacío a 10⁻⁸ mbar y temperatura ambiente. Se realizaron tratamientos térmicos de reducción sucesivos con 10 mbar de H₂ a 473, 573, 673, 773 y 873K durante 1h en una pre-cámara especialmente diseñada para este tipo de estudios (Figura 7), conectada a la cámara principal. Las muestras se transfirieron, en vacío, hacia la cámara principal (Figura 7). Como referencia para la calibración en energía se utilizó una lámina de molibdeno metálico, cuyo primer punto de inflexión del borde L₃-Mo está en 2520 eV.

Los espectros XANES de P fueron normalizados sustrayendo un fondo lineal en la región del preborde y un polinomio cuadrático para la región posterior al borde. Como criterio de normalización se fijó un salto de 1 en la absorción a una energía de aproximadamente 2170 eV, donde el espectro no presenta estructura fina.

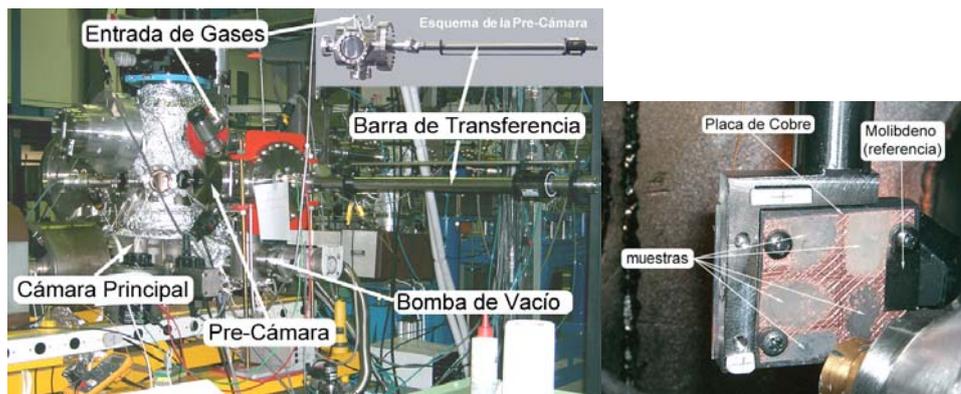


Figura 7: Fotografía de la pre-cámara y el porta-muestra en la línea SXS

Las medidas XANES en el borde K del Ni se realizaron en la línea D06A- DXAS del LNLS. En esta línea un monocromador de cristal curvo selecciona un ancho de banda de unos cientos de eV alrededor del borde de absorción, dependiendo del ángulo de Bragg y el radio de curvatura. Los espectros XANES se adquirieron con una cámara CCD utilizando un convertor de rayos X a luz visible. Mayores detalles sobre el funcionamiento de la línea se encuentran en el capítulo 2 de esta tesis, en la sección 2.3. En este caso las caracterizaciones *in situ* se hicieron bajo flujo de H₂ con una velocidad de calentamiento de 10K/min hasta 923K usando un reactor capilar que constituye la adaptación de un diseño realizado por el grupo del Prof. E. Iglesia, Dep. of Chem. Ing. de UC en Berkeley, CA, USA (Li *et al.* 2001) con un controlador de temperatura que puede verse en la figura 8.

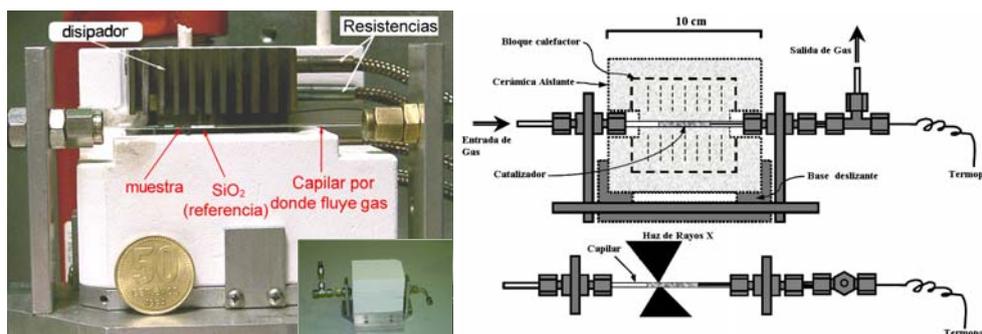


Figura 8: Fotografía y esquema del horno capilar utilizado para los tratamientos *in situ*. En la fotografía más pequeña puede verse el horno con la cobertura cerámica. En el esquema (modificado de Li *et al.* 2001) vemos en la parte superior tenemos un corte transversal y en la inferior una vista desde arriba con el detalle de cómo incide haz de rayos X focalizado.

El análisis de datos fue realizado sustrayendo el fondo en el preborde y rescaleando la absorbancia por la normalización entre la línea de base y una región a aproximadamente 300 eV después del borde de absorción.

3.3 Resultados y Discusión

3.3.1 Caracterización textural y química preliminar de las muestras

3.3.1.1 Adsorción de N₂ de los compuestos precursores

Los valores de área específica obtenidos para el soporte y los distintos precursores son presentados en la Tabla 2, se evidencia que todas las muestras presentan valores de superficie específica inferiores a los del soporte de SiO₂.

Tabla 2: Valores del Área Específica de las muestras.

Muestra	S _g (m ² /g)
SiO ₂	205
43% Ni ₂ PO ₄ /SiO ₂	141
0.12% PdO 43% Ni ₂ PO ₄ /SiO ₂	120
0.58% PdO 43% Ni ₂ PO ₄ /SiO ₂	123
1.15% PdO 43% Ni ₂ PO ₄ /SiO ₂	93
Ni ₂ PO ₄ másico	53

El valor del área superficial de sílice, empleado como soporte de los catalizadores, acuerda con el valor especificado por el fabricante (200±25 m²/g), quien además indica que este material está constituido por pequeñas partículas esféricas no porosas. El agregado del fosfato de níquel (Ni₂PO₄) produjo una reducción en el valor del área específica, muy probablemente debido al recubrimiento de las partículas de SiO₂ que produce un aumento del tamaño efectivo y/o debido al llenado de los poros. El agregado de 1.15% de PdO a la muestra 43% Ni₂PO₄/SiO₂ condujo a una reducción del 34% en el valor del área específica, mientras que la incorporación de 0.12% y 0.58% de PdO condujo a una reducción de S_g de sólo un 13 y 15%, respectivamente.

3.3.1.2 Fluorescencia de Rayos-X de los compuestos precursores

En la Tabla 3 pueden verse los resultados obtenidos por FRX (Fluorescencia de Rayos X), que indican que las proporciones de PdO medidas son ligeramente superiores a las nominales en todas las muestras. Las muestras de Ni₂PO₄ con Pd poseen un porcentaje de fosfato inferior al nominal, mientras que la que no contiene Pd muestra un porcentaje mayor. Esas diferencias pueden atribuirse al método empleado para el análisis de los datos, ya que las muestras que contienen paladio fueron corregidas por el espesor finito de la pastilla.

Tabla 3: Resultados da Fluorescencia de Rayos-X.

Muestra	PdO (%)	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	Ni ₂ PO ₄ (%)
43% Ni ₂ PO ₄ /SiO ₂	-	32.28	16.58	51.14	46.64
0.12% PdO 43% Ni ₂ PO ₄ /SiO ₂	0.15	28.44	17.92	53.49	40.99
0.58% PdO 43% Ni ₂ PO ₄ /SiO ₂	0.72	28.19	18.56	52.53	40.70
1.15% PdO 43% Ni ₂ PO ₄ /SiO ₂	1.63	28.10	17.14	53.13	40.66

3.3.1.3 Difractogramas de Rayos-X de los compuestos precursores

En la Figura 9 pueden verse los difractogramas del soporte (SiO₂), del fosfato de níquel másico (Ni₂PO₄), del fosfato de níquel soportado (43% Ni₂PO₄) y de los precursores con paladio.

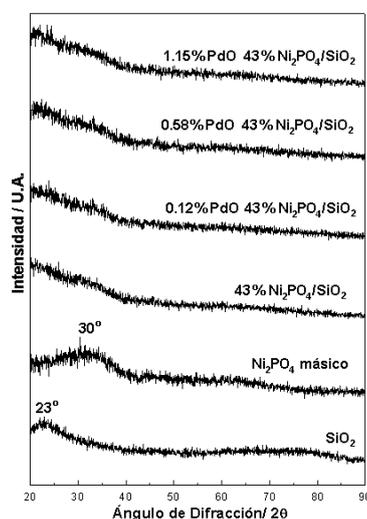


Figura 9: Difractogramas de los precursores.

Los difractogramas de la Figura 9 revelan que los precursores son amorfos o bien que las partículas formadas (cristalitas) presentan un tamaño inferior al límite de detección del equipo (típicamente diámetros menores que 2-3 nm).

Los difractogramas del SiO₂ y del fosfato másico indican la presencia de picos anchos localizados en 2θ=23° y 2θ=30°, respectivamente, que están asociados a tamaños de partícula pequeños (nanocristales). En las demás muestras se observa una superposición de los dos picos mencionados indicando que, el Ni₂PO₄ se encuentra nanocristalino tal como en la muestra másica.

3.3.1.4 Difracción de Rayos-X de los catalizadores pasivados

En la Figura 10 se presentan los difractogramas de las muestras reducidas, en flujo de H₂, y posteriormente pasivadas. Dicho tratamiento de pasivado debe hacerse ya que los fosfuros de metales de transición son materiales pirofóricos y a causa de ello,

presentan gran afinidad por el oxígeno, en contacto con éste sufren reacciones de oxidación altamente exotérmicas que conducirían a su destrucción. Luego, para poder manipularlas en aire sin destruir las muestras una vez reducidos se pasivan. El tratamiento de pasivación consiste en hacer pasar por el reactor conteniendo la muestra un flujo de 0,5% O₂/He (50 mL/min) a temperatura ambiente por 5 h.

Las muestras sin contenido de paladio (Ni₂P másico y 43% Ni₂PO₄/SiO₂) fueron tratadas en H₂ a 1173 K mientras que las muestras con paladio se trataron a 1073 K, en ambos casos los tratamientos se hicieron a altas temperaturas para asegurar la reducción de las especies.

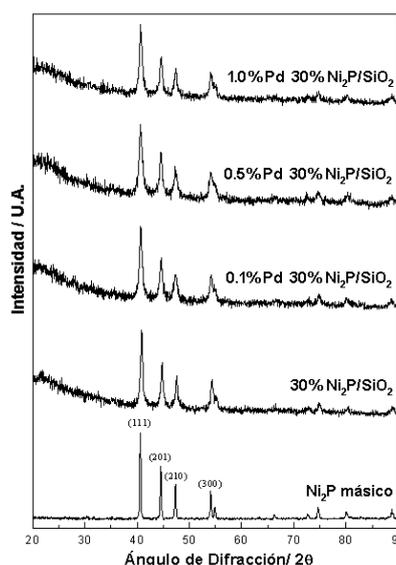


Figura 10: Difractogramas de rayos-X de las muestras reducidas y pasivadas (catalizadores). Sobre la muestra de Ni₂P másico se indican a que plano *hkl* corresponden las reflexiones.

El patrón de difracción del Ni₂P másico y soportado en SiO₂ es típico de una estructura hexagonal (JCPDS 74-1385), con reflexiones más intensas en los planos cristalinos *hkl* indicados en el gráfico. El mismo patrón es observado después del agregado de paladio a los catalizadores. El ensanchamiento de las líneas es propio de tamaños de partícula pequeños. Se evidencia además que persiste la existencia de una fase amorfa.

3.3.1.5 Adsorción de N₂ de los catalizadores pasivados

Los valores del área específica de las muestras reducidas y pasivadas son presentados en la Tabla 4. La muestra 30% Ni₂P/SiO₂ fue reducida a 923K y las muestras conteniendo paladio fueron reducidas hasta 723K por 1 h, todas con una rampa de 1

K/min en flujo de H₂. Después de la reducción los catalizadores fueron pasivados por 5h con una mezcla de 0.5% O₂/He.

Tabla 4: Valores del Área Específica de los catalizadores pasivados.

Muestra	S _g (m ² /g)
SiO ₂	205
30% Ni ₂ P/SiO ₂	169
0.1% Pd 30% Ni ₂ P/SiO ₂	154
0.5% Pd 30% Ni ₂ P/SiO ₂	146
1.0% Pd 30% Ni ₂ P/SiO ₂	150
Ni ₂ P másico	1.0

Puede observarse que en todos los catalizadores el valor del área específica fue inferior al valor del área del soporte. Comparando con los valores obtenidos para el área superficial de los precursores, se observa un aumento del valor del área específica, lo cual puede estar asociado a una disminución del tamaño de las partículas después de la reducción. En la Figura 11 se esquematiza este modelo propuesto para la variación del área específica durante la síntesis del catalizador.

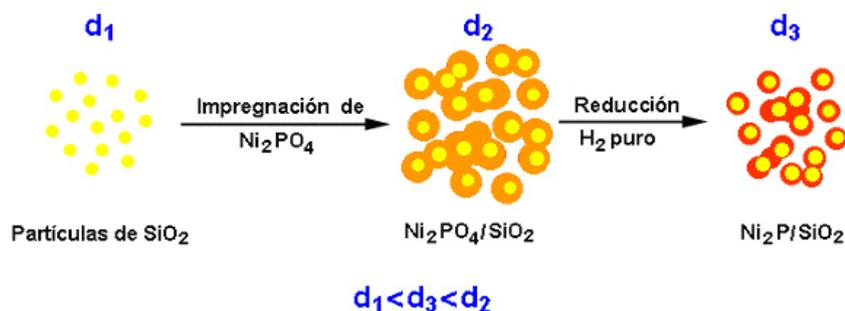


Figura 11: Modelo propuesto para la variación del área específica durante la síntesis del catalizador. Aquí d_1 , d_2 y d_3 se refieren a los diámetros de las nanopartículas como un todo.

3.3.1.6 Difracción de Rayos-X *in situ*

La transformación fosfato a fosfuro de la muestra 1.15% PdO 43% Ni₂PO₄/SiO₂ fue estudiada empleando difracción de rayos-X *in situ*, los resultados obtenidos están presentados en la Figura 12.

En la Figura 12 se observa que entre temperatura ambiente y 573 K no existe una modificación significativa en los difractogramas, ni tampoco se detecta la aparición de nuevas reflexiones. Por otro lado, a la temperatura de 673K se evidencia la aparición del patrón característico del Ni₂P.

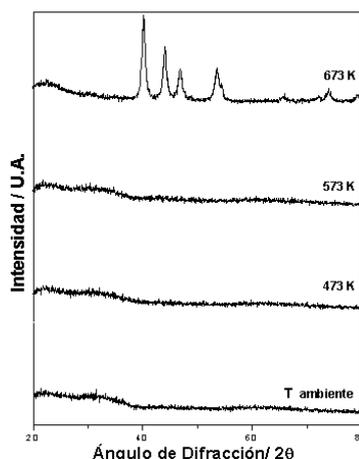


Figura 12: Difractogramas de rayos-X obtenidos durante la reducción *in situ* del 1.15% PdO 43% Ni₂PO₄/SiO₂ a las temperaturas indicadas en el gráfico.

Con el objetivo de determinar la temperatura de transformación de fosfato a fosfuro se realizó un nuevo experimento haciendo un seguimiento de la región 2θ comprendida entre 35 y 60° y a las temperaturas de 598 K, 623 K y 648 K. Puede verse claramente en la Figura 13 que la aparición de las difracciones correspondientes al Ni₂P ocurre solamente cuando la temperatura alcanza los 673 K.

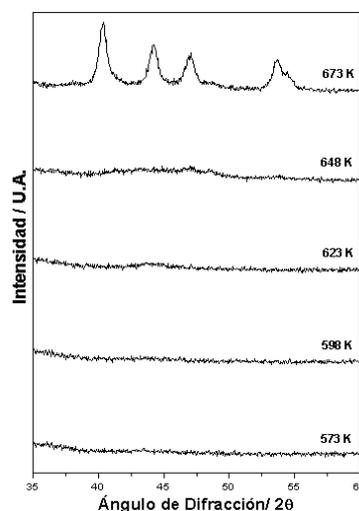


Figura 13: Difractogramas de rayos-X obtenidos durante la reducción *in situ* del 1.15% PdO 43% Ni₂PO₄/SiO₂ a las temperaturas indicadas en el gráfico.

Observando las características de los espectros de DRX presentados, vemos que con el incremento de la temperatura se produce la transformación estructural de fosfatos nanocristalinos a fosfuros alrededor de 670K, sin embargo no es posible obtener información previa a la formación del Ni₂P, ni tampoco el origen de dichos cambios, esto es, lo que sucede específicamente en los entornos de Ni y P a nivel estructural y electrónico. Ello nos motivó a encarar los estudios por absorción de rayos X *in situ*,

especialmente sensibles y selectivos químicamente para el análisis de los entornos de Ni y P, su naturaleza estructural y electrónica.

3.3.1.7 Estudios XANES *in situ*

Borde K-P

El estudio del borde K del P posee una energía tal (XXX eV) que requiere en general de medidas en condiciones de ultra-alto vacío. Como comentábamos en la sección experimental, los estudios *in situ* en el borde K-P se realizaron haciendo tratamientos en una pre-cámara especialmente diseñada para tal fin en la que se introducían las muestras, se inyectaban 10 mbar de H₂ y se realizaban los tratamientos con un horno de lámparas. Una vez finalizado el tratamiento se dejaba enfriar la muestra, se hacía vacío en la pre-cámara y se volvían a introducir las muestras a la cámara principal donde se realizaban las medidas. Es en este sentido que decimos que en este caso los estudios han sido *in situ*, ya que resulta imposible medir las muestras durante el tratamiento en flujo de H₂ con las posibilidades instrumentales disponibles en el LNLS. Una de las ventajas que da el procedimiento implementado, es que así es posible controlar que las muestras no estén en contacto con oxígeno (que resulta altamente destructivo para estos catalizadores y alteraría el estado que tienen durante la reacción, luego de su reducción) ya que todo el tratamiento se realiza dentro de la pre-cámara y después se transfiere a la cámara, sin entrar en ningún momento en contacto con aire. Es de esperar que los resultados obtenidos de este modo sean comparables con los que se pueden realizar con un flujo de H₂, aunque puede haber ciertas diferencias en cuanto al grado de reducción.

Los espectros XANES de todas las muestras analizadas pueden verse en la Figura 14. Se observa que el fosfato de níquel (Ni₂PO₄ másico) presenta solamente un pico de absorción localizado alrededor de E₀=2152 eV (de aquí en adelante por comodidad las energías se serán referidas a E-E₀). Este pico está relacionado a la presencia de grupos PO₄, donde el P se ubica en el centro de un tetraedro de oxígenos. Más específicamente, la línea blanca en este caso queda asignada a la transición electrónica del P 1s a un estado electrónico desocupado formado por la hibridización de los orbitales sp³ del P y 2p del O (Franke 1997). Por su parte, el espectro de absorción del Ni₂P másico presenta dos picos de absorción, en -8.7 eV y en 0 eV (ambos indicados por líneas punteadas). El pico ubicado en -8.7 eV se atribuye a la transición electrónica desde el nivel 1s del fósforo a un estado que es el resultado de la mezcla de orbitales 3p del P y 3d del Ni, mientras que para el pico en 0 eV existen dos interpretaciones alternativas: (a) es una resonancia

debida a un fenómeno de dispersión múltiple debido a la interferencia constructiva de la onda fotoelectrónica saliente y la retrodispersada por los vecinos cercanos (Franke 1997) o bien (b) proviene de una transición dipolar permitida de los electrones 1s a estados de conducción que envuelven entre orbitales 3p del P con los de carácter 4p del Ni (Ma *et al.* 2008). Resulta complejo hacer un análisis de estos espectros asignando el origen a cada característica del espectro, en principio no sabemos las alteraciones electrónicas que introduce el agregado de Pd al estado del P (y consecuentemente a su espectro XANES). Sin embargo, como observamos en la Figura 14, los espectros hasta 573K presentan un único pico, por lo que resultan muy similares a los espectros de las muestras a temperatura ambiente, incluyendo la que corresponde al Ni₂PO₄ másico medido a la temperatura ambiente (esto estaría indicando, además, que el Pd no se incorpora a la red). Esto nos permite inferir que el fósforo está, hasta esta temperatura, mayoritariamente ocupando sitios tetraédricos con entornos de oxígeno. Este es el caso del Ni₂PO₄ y también del P₂O₅ detectado por FRX en los precursores (Tabla 3).

Con el incremento de la temperatura de tratamiento en H₂, a temperaturas iguales o superiores a 673 K, aparece un pequeño pico en -8.7 eV en las muestras que contienen paladio. Este pico aumenta su intensidad con el incremento de la temperatura de reducción y con el contenido de Pd en las muestras. El espectro de la muestra sin paladio sólo exhibe este pico después del tratamiento en H₂ a 773K mientras que a esta misma temperatura aparece un pico intermedio adicional alrededor de -3 eV en las muestras con paladio. Ya a 873 K resulta evidente para la muestra con mayor contenido de Pd que se asemeja en gran medida al espectro del Ni₂P másico. Esta tendencia es compartida, pero en menor grado, por las otras muestras siendo la muestra sin paladio la que presenta la menor semejanza al fosfato másico.

Las modificaciones que se muestran en los espectros XANES de la Figura 14 dan cuenta de las alteraciones electrónicas inherentes al pasaje de fosfato→fosfuro. Como ya se ha comentado antes en esta sección, usando las características de “huella digital” de los espectros XANES partimos de un espectro inicial similar al fosfato y terminamos después de los sucesivos tratamientos en un espectro que resulta semejante al fosfuro másico.

Resulta claro que el agregado de Pd favorece la formación del fosfuro dando lugar a la aparición del pico a -8.7 eV que corresponde a la transición electrónica desde el nivel 1s del fósforo a un estado que es el resultado de la mezcla de orbitales 3p del P y 3d del Ni, siendo la aparición de este pico una prueba directa del enlace entre ambos átomos.

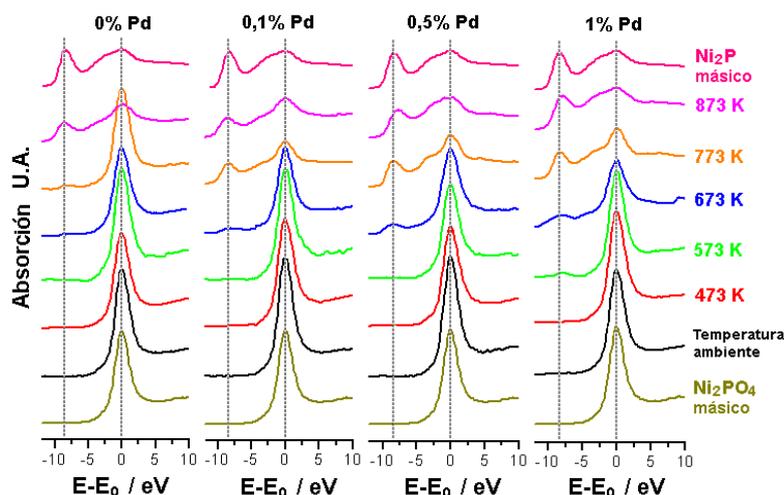


Figura 14: Espectros XANES en el borde K del P de las muestras con diferentes porcentajes de Pd a las distintas temperaturas de tratamiento en H₂ a 10 mbar. Se agregaron el Ni₂PO₄ y el Ni₂P/SiO₂ másicos como referencias. ($E_0 = 2152$ eV).

En lo que sigue, veremos cómo utilizando las modificaciones en el espectro de absorción en el borde K del P resulta posible cuantificar el proceso de reducción del P. Mediante el ajuste de los espectros XANES *in situ* en el borde K-P, resulta posible estimar el porcentaje de reducción de las especies de P en las muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos, tomando como referencia el Ni₂P másico. La metodología empleada para la cuantificación de las especies reducidas de P se describe a continuación, utilizando como ejemplo la muestra 0.1% Pd 30% Ni₂P/SiO₂ tratada a 873 K (Figura 15).

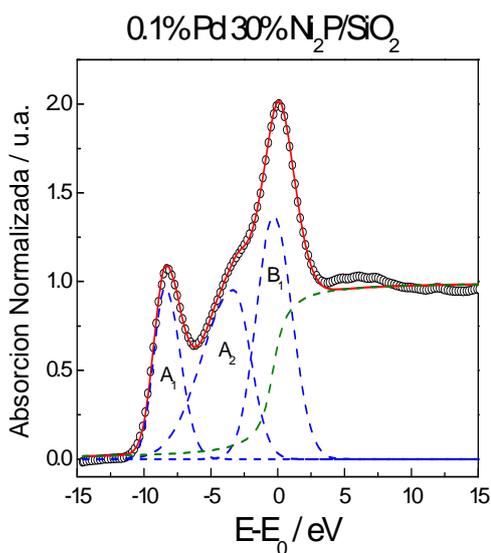


Figura 15: Ajuste de los espectros XANES en el borde K-P para la muestra 0.1% Pd 30% Ni₂P/SiO₂, tratada en H₂ a 873K a 10 mbar, utilizando el programa WINXAS 3.1. Los datos experimentales (círculos vacíos) y las curvas ajustadas (líneas llenas). Las líneas punteadas indican las contribuciones individuales al espectro total ($E_0 = 2152$ eV).

Cuando la resolución instrumental es mayor que la resolución intrínseca (como en nuestro caso) la forma de los picos puede ser ajustada con Gaussianas (Stöhr 1996). Los espectros normalizados se ajustaron utilizando el programa WinXAS 3.1 asumiendo que los picos A₁, A₂ y B₁ (ver Fig. 15) tienen formas Gaussianas. Para la línea de base se propuso una función arcotangente fijando su punto de inflexión en el valor del borde de absorción (≈2152 eV).

Como comentábamos arriba vemos que si la muestra en cuestión estuviera reducida su espectro se asemeja al Ni₂P másico. A temperatura ambiente todas las muestras tienen un espectro XANES semejante al del fosfato. El primer cambio que se ve es la aparición de un pico en la región de energías cercanas a -8.7 eV, que como se encuentra asociado a la aparición de transiciones electrónicas del nivel 1s a la mezcla de orbitales 3p del P y 3d del Ni. Con el progresivo incremento de la temperatura vemos que surge otro pico a -3 eV, que por su pequeño tamaño no llega a definirse completamente confundiendo sobre el área del pico a 0 eV. De este modo, ajustando los picos correspondientes el Ni₂P másico y cualquier otra de las muestras es posible establecer una medida del grado de reducción de las especies de P como el cociente entre el primer pico (A₁) situado alrededor de -8.7 eV y la suma del segundo (A₂) con el tercero (B₁):

$$R = \frac{\frac{A_{1muestra}}{A_{2muestra} + B_{1muestra}}}{\frac{A_{1Ni_2Pmásico}}{A_{2Ni_2Pmásico} + B_{1Ni_2Pmásico}}} \quad (1)$$

La hipótesis básica utilizada es que si la muestra estuviera completamente reducida su espectro XANES debería ser igual al del Ni₂P másico siendo en este caso R igual a 1. Si la muestra no presenta el pico (A₁) se observa en este caso que el valor de R será igual a 0. Cualquier valor intermedio indicara un cierto grado de reducción de las especies de P. El hecho de no haber obtenido valores superiores a la unidad para el parámetro R resulta consistente con la interpretación de dicho parámetro.

En resumen, usando el ajuste descrito y asumiendo que el Ni₂P másico contiene el 100% del fósforo reducido resulta posible estimar cuantitativamente el grado de reducción del P en función de la temperatura del tratamiento en H₂ (ver Figura 16).

Puede verse en la Figura 16, que la reducción comienza a partir de 673K para todas las muestras con paladio y que éstas difieren solamente en el porcentaje de fósforo reducido. La mayor diferencia en el grado de reducción del fósforo tiene lugar a 773 K, donde más del 50% del fósforo se encuentra reducido para las muestras con paladio

mientras que apenas 2,5% está reducido en la muestra sin paladio. A 873K se observa que las muestras con 0.5 y 1 % de paladio alcanzan una reducción del orden del 70 %.

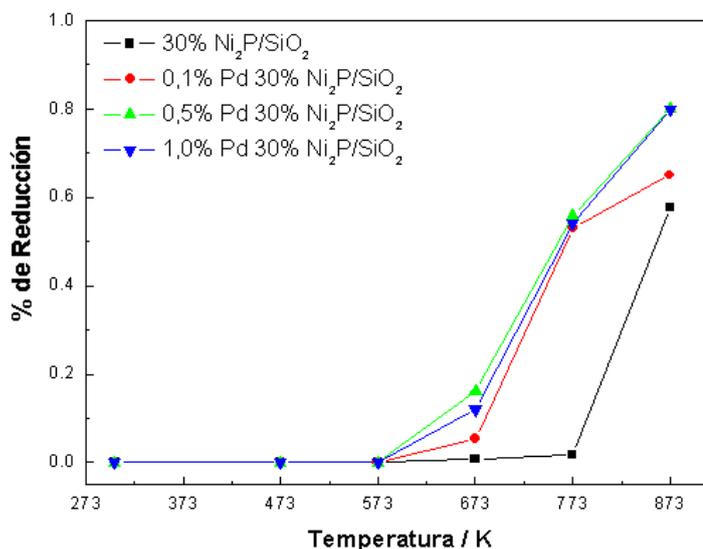


Figura 16: Porcentaje de reducción de las fases con P en los catalizadores, relativo al Ni₂P másico, en cada una de las muestras como función de la temperatura de tratamiento en H₂ a 10 mbar.

A partir del análisis de estos resultados observamos que existe un nivel de saturación (de agregado de paladio) por encima del cual la temperatura de reducción no disminuye. Eso se alcanza con 0.5 % de paladio incorporado, lo cual puede verse al comparar los resultados de 0.5 y 1 %.

La Figura 17 muestra la derivada segunda de los espectros XANES normalizados en el borde K-P, antes y después de los tratamientos a 873K en presencia de H₂ a 10 mbar, de las muestras con y sin Pd y una muestra especialmente preparada con la relación entre Ni:P de 2:1. Observamos que antes de la reducción todos los espectros presentan un único mínimo alrededor de 0 eV. Después de la reducción se observa que algunas muestras presentan además del pico ya mencionado, otro cercano a -8.7eV, que es indicativo de la reducción de fosfatos a fosfuros. De una simple inspección de la Figura 17 puede afirmarse que la relación estequiométrica entre Ni y P de 2:1 no resulta eficiente para obtener Ni₂P luego de la reducción, o bien que un exceso de P (Ni:P del orden de 2:1.6) favorece la reducción de las especies de Ni. El hecho que el catalizador de estequimetría Ni:P 2:1 resulte ineficiente para obtener eficientemente Ni₂P reducido está de acuerdo con lo presentado por varios autores, que reportan que en esta proporción se forma una mezcla de fases (Ni₂P + Ni₁₂P₅) durante la etapa de reducción (Bussell *et al.* 2003a, Stinner *et al.* 2002). Entre los motivos que arguyen para la formación de la fase Ni₁₂P₅ en muestras con Ni:P de 2:1 se destaca la dificultad en la formación y difusión de

las especies volátiles que contengan fósforo en las partículas de níquel presentes en el soporte. Esto es, si por cualquier motivo los átomos de P al comienzo de la reacción de formación del fosfuro están bloqueados, ello genera la aparición de una fase deficiente en P, la fase Ni₁₂P₅, impidiendo la formación de la fase Ni₂P pura.

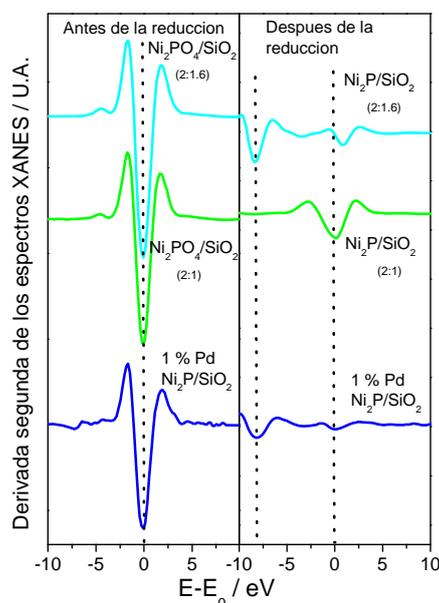


Figura 17: Derivada segunda de los espectros XANES en el borde K-P de las muestras y compuestos de referencia antes y después de la reducción en H₂ a 873K a 10 mbar. Entre paréntesis se indica la relación Ni:P de las muestras.

Borde K-Ni

De manera complementaria a los resultados obtenidos inicialmente en el borde K-P y haciendo uso de una línea especialmente dedicada a la catálisis y a estudios *in situ*, realizamos medidas XANES en el borde K-Ni en flujo de H₂ calentando las muestras a razón de 10K/min hasta llegar a una temperatura de 923K.

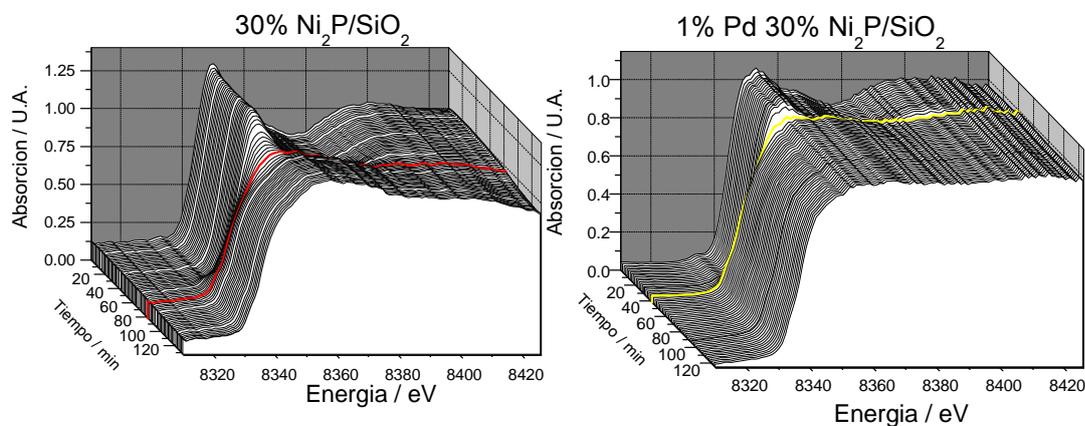


Figura 18: Espectros XANES *in situ* en el borde K-Ni de las muestras indicadas.

Este estudio se realizó sobre dos de los precursores que consideramos más representativos del conjunto: la muestra sin paladio y la que contenía 1% de paladio, los resultados se muestran en la figura 18.

A simple vista se observan cambios muy notorios en la forma de los espectros XANES en el borde K-Ni durante la reducción de los precursores. Cuando las especies de níquel se reducen se observa una disminución en la intensidad de la línea blanca y un corrimiento del borde de absorción hacia energías menores. La disminución en la intensidad de la línea blanca se encuentra asociado al pasaje de fosfato a fosfuro de níquel, cambio que conlleva un cambio en el estado de oxidación del Ni. Se puede apreciar mejor dicho corrimiento en la Figura 18, a efectos de estimar la temperatura a la cual tiene lugar la transición.

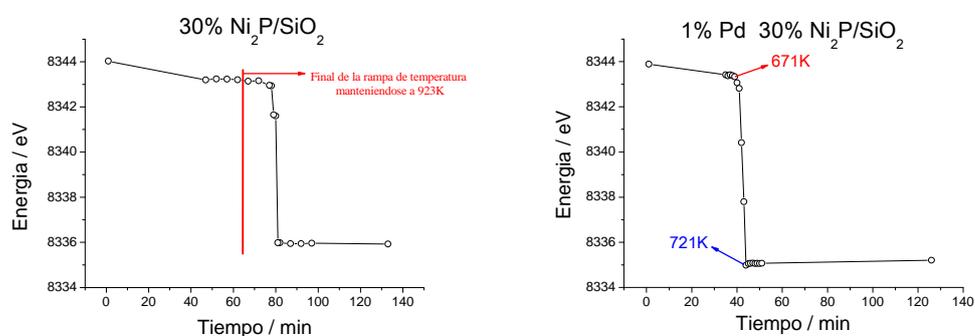


Figura 19: Variación del borde de absorción de los espectros XANES en el borde k-Ni durante el tratamiento de reducción *in situ* de los precursores con y sin paladio indicados.

Según podemos apreciar en la Figura 19, la muestra con paladio presenta una marcada disminución de la temperatura de reducción y en el tiempo de reducción, bajo las mismas condiciones experimentales de flujo de H₂ y velocidad de calentamiento, en comparación con la muestra sin contenido de Pd. La disminución de alrededor de 200K de la temperatura a la cual ocurre la reducción, sumada a la disminución del tiempo (aproximadamente 35 min) que tarda la muestra en transformarse a su fase fosfuro, puede ser explicado por el fenómeno de derramamiento de hidrógeno. En efecto, se puede suponer que después que las partículas de paladio se reducen, pasan a activar el H₂ y, de este modo, la reducción de las especies más refractarias de fosfato se ve facilitada y ocurre a temperaturas menores.

Por último, observamos que en la muestra con paladio el proceso de reducción se inicia alrededor de 670K y culmina alrededor de 720K. La temperatura a la cual comienza el proceso está de acuerdo con lo que se evidencia en el borde K-P y con la aparición de la fase Ni₂P detectada en los estudios DRX *in situ*. Es evidente que la cristalización de la estructura promueve el comienzo del proceso de reducción de ambas especies en forma

simultánea. En la muestra sin paladio vemos que el proceso de reducción tiene lugar a partir de los 923K después de un cierto tiempo. Resulta claro que el agregado de paladio actúa favoreciendo activamente el proceso de reducción de las especies, acelerándolo gracias al fenómeno de derramamiento de hidrógeno.

3.4 Conclusiones

Los fosfatos resultan inicialmente de tamaños nanométricos. Mediante DRX *in situ* vimos que la cristalización de la estructura de los fosfuros ocurre en una única etapa y sin la formación de intermediarios cristalinos alrededor de 670K en la muestra dopada con paladio. Sin embargo, resulta difícil por esta técnica obtener información precisa de los procesos intermedios que tienen lugar durante la reducción, o cuantificar de algún modo la reducción.

Para desarrollar los estudios XANES sobre la reducibilidad de los fosfatos de níquel soportado sobre sílice, hubo que desarrollar instrumentación adecuada que nos permitiese sondear el borde K-P asegurándonos de no exponer la muestra al aire. A partir de los resultados obtenidos en este borde de absorción desarrollamos un método empírico para cuantificar el grado de reducción del fósforo mediante ajustes de los picos del espectro XANES de las muestras referenciadas al fosfuro másico. Se observó que este parámetro resultaba adecuado en la determinación del grado relativo de reducción de las especies. Establecimos que el agregado de Pd disminuye efectivamente la temperatura de reducción y a partir del ajuste de los espectros pudimos comprobar que el efecto de disminución de la temperatura de reducción al doparse la muestra con paladio tiene un valor de saturación en 0.5%. Mediante la preparación de una muestra en la relación estequiométrica Ni:P de 2:1 observamos que, en comparación con la muestra dopada con paladio y la muestra con exceso de fósforo (Ni:P de 2:1.6), esta no puede ser reducida a 873K. Este fenómeno está asociado a la formación de especies deficientes en fósforo, como ya se encuentra reportado en la literatura (Stinner *et al.* 2002).

Además midiendo *in situ* en el borde K-Ni y por los resultados DRX comprobamos que el agregado de paladio al Ni₂PO₄/SiO₂ disminuye la temperatura necesaria para la síntesis del fosfuro en 200 K, viabilizando la posible aplicación industrial de este catalizador.

Con la medida en la línea DXAS del borde K-Ni es posible seguir *in situ* el corrimiento del borde del Ni, asociado al cambio en el estado de oxidación del Ni durante la reducción. Pudo observarse además que el efecto de retardo temporal en la reducción

del catalizador sin paladio, talvez asociado a la dificultad del catalizador en disociar H₂, no está presente en el caso del dopado con paladio quizás debido al fenómeno de derramamiento de hidrogeno promovido por el dopaje.

Adicionalmente comprobamos que la técnica XANES *in situ* es una técnica apropiada para estudiar los mecanismos de transformación fosfato a fosfuro, como también en la cuantificación porcentual que permite obtener información relevante sobre la modificación y estado de las especies catalíticas, monitoreando la reducción de las especies de Ni y P, mediante métodos empíricos originales.

3.5 Referencias

- M. Absi-Halabi, A. Stanislaus y K. Al-Dolama, *Applied Catalysis* **39**, 239 (1988).
- A.L. Agudo, J.L.G. Fierro, J. Lázaro, N. Esquivel y R.L. Cordero, *Applied Catalysis* **48**, 341 (1989a).
- A.L. Agudo, J.L.G. Fierro, N. Esquivel y R.L. Cordero, *Applied Catalysis* **48**, 353 (1989b).
- A.L. Agudo, C. Leclercq, V.M. Castaño y J. Ramírez, *Applied Catalysis A: General* **83**, 251 (1992).
- R. M. Amorim, Dissertação de Mestrado, *Redução da Temperatura de Síntese do Fosfeto de Níquel Suportado em Sílica por Adição de Paládio*, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro (2005).
- B. Aronsson, T. Lundström y S. Rundqvist, *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London, Wiley, Nova York (1965).
- M.E. Bussell, S.J. Sawhill y D.C. Phillips, *Journal of Catalysis* **215**, 208 (2003a).
- M.E. Bussell, S.J. Sawhill, J.A. Rodriguez, J.-Y. Kim y J.C. Hanson, *Journal of Physical Chemistry* **107**, 6276 (2003b).
- H. Chen, H. Yang, Y. Briker, C. Fairbridge, O. Omotoso, L. Ding, Y. Zheng y Z. Ring, *Catalysis Today* **125**, 256 (2007).
- W.C. Conner Jr. y J.L. Falconer, *Chemical Reviews* **95**, 759 (1995).
- B. Delmon, *Applied Catalysis A: General* **113**, 121 (1994).
- P. Doppler y K. Richter, *Solid State Ionics* **101-103**, 687 (1997).
- C. Engemann, R. Franke, J. Hormes, C. Lauterbach, E. Hartmann, J. Clade y M. Cansen, *Chemical Physics* **243**, 61 (1999).
- I.G. Farben, *Br. Patent* **315,439** (1928).

- C.W. Fitz Jr. y H.F. Rase, *Industrial and Engineering Chemistry: Product Research and Development* **22**, 40 (1983).
- R. Franke, *Spectrochimica Acta Part A* **53**, 933 (1997).
- R. Franke, J. Hormes, *Physica B* **216**, 85, (1995)
- P. Grange y X.Vanhaeren, *Catalysis Today* **36**, 375 (1997).
- B.C. Gates y M.J. Girgis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **30**, 2021 (1991).
- T. Halachev y P. Atanasova, *Applied Catalysis* **48**, 295 (1989).
- P.D. Hopkins y B.L. Meyers, *Industrial and Engineering Chemistry: Product Research and Development* **22**, 421 (1983).
- Join Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Center for Diffraction Data (2000).
- D.C. Koningsberger y R. Prins, Eds. “*X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*”, Wiley, New York, 1988.
- M. Krauss, J. Uchytíl, P. Atanasova y T. Halachev, *Applied Catalysis* **38**, 235 (1988).
- Y.-K. Lee y S.T. Oyama, *Journal of Catalysis* **239**, 376 (2006).
- S. Li, G.D. Meitzner y E. Iglesia, *J. Phys.Chem. B* **105**, 5743 (2001).
- A.D. Lueking y R.T. Yang, *Applied Catalysis A: General* **265**, 259 (2004).
- C.-Y. Ma, M.-Q. Cui, L.-Y. Zhang, W. Xiang, K.-J. Zhou, Z.-Y. Wu, C. Xing, Y.-D. Zhao y Z. Lei, *Acta Phys. Sin.* **57**, 3868 (2008).
- P.J. Mangnus, A.D. Van Langeveld, J.A. Moulijn y V.H.J. De Beer, *Applied Catalysis* **68**, 161 (1991).
- J.A. Moulijn, V.H.J. De Beer, S. Eijssbouts, J.A.R. Van Veen y P.J. Mangnus, *Applied Catalysis* **61**, 99 (1990).
- H. Nowotny y E. Henglein, *Z. Phys.Chem. B* **40**, 281 (1938).
- S. T. Oyama, P. Clark, X. Wang, T. Shido, Y. Iwasawa, S. Hayashi, J. M. Ramallo-López, y F. G. Requejo. *J. Phys.Chem. B* **106**, 1913 (2002c);
- S. T. Oyama, P. Clark, V. L. S. Teixeira da Silva, E. J. Ledesma, y F. G. Requejo, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4961 (2001).
- S. T. Oyama, P. Clark y X. Wang, *Journal of Catalysis* **208**, 321 (2002a).
- S. T. Oyama, X. Wang, F. G. Requejo, T. Sato, y Y. Yoshimura, *Journal of Catalysis* **209**, 1 (2002b).

- S. T. Oyama, *Journal of Catalysis* **216**, 343 (2003).
- S. T. Oyama *et al.*, *Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review, Catalysis Today* (2008a) en prensa doi:10.1016/j.cattod.2008.09.019
- S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, K. Bando y F.G. Requejo, *Journal of Catalysis* **210**, 207 (2002d).
- S. T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee y W.-J. Chun, *Journal of Catalysis* **221**, 263 (2004).
- S.T. Oyama y Y.-K. Lee, *Journal of Catalysis* **258** (2), 393 (2008b).
- C. Pedrero, T. Waku y E. Iglesia, *Journal of Catalysis* **233**, 242 (2005).
- U. Pittermann y S. Ripper, *Phys. Status Solidi A* **93**, 131 (1986).
- R. Prins y V. Zuzaniuk, *Journal of Catalysis* **219**, 85 (2003).
- A.Y. Ramos, H.C.N. Tolentino, R.A. Barrea y M.C.M. Alves, *Technical Report*, LNLS, (1999).
- S. Rundqvist y E. Larsson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 551 (1959).
- C. Stinner, Z. Tang, M. Haouas, Th. Weber y R. Prins, *Journal of Catalysis* **208**, 456 (2002).
- J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1996).
- H. Topsøe, B.S. Clausen y F.E. Massoth, “*Hydrotreating Catalysis Science and Technology*”, Springer-verlag Heidelberg (1996).

4 - Análisis de la naturaleza de la estructura local en el sistema MnO_x y su correlación con la actividad catalítica

Se estudiaron una serie de óxidos de manganeso, de interés en el campo de la Catálisis, para en la eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). Los óxidos fueron sintetizados utilizando diferentes métodos todos orientados a la obtención de la fase más activa catalíticamente y caracterizados estructural y electrónicamente por medio de técnicas de difracción y absorción de rayos X (XRD y XAFS respectivamente). Los resultados de XRD indican que dichos óxidos resultan de baja cristalinidad. Experimentos absorción de rayos X cercanos al borde de absorción (XANES) muestran que el estado de oxidación promedio del manganeso en las diferentes muestras sintetizadas se encuentra entre +3 y +4. La existencia de este par de valencias de Mn conjuntamente con la presencia de vacancias de Mn⁴⁺ resultan ser los factores directamente relacionados con el incremento de la actividad catalítica. Adicionalmente, mediante el análisis de componentes principales (PCA) de los espectros XANES y de la distribución radial de átomos obtenida por el análisis de la absorción de rayos X en la región extendida (EXAFS) se obtuvo información sobre los diferentes entornos locales del manganeso en los óxidos, encontrándose que en dichos compuestos el Mn presenta tres sitios octaédricos diferentes, los que son descritos en el desarrollo de esta sección.

4.1 Introducción

Gran parte de las actividades humanas y los productos por ella generados dan origen a una contaminación del medio ambiente. Una clase de estos contaminantes generados son los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estrictamente hablando, el término compuesto orgánico volátil se refiere a aquellos compuestos orgánicos que se encuentran en la atmósfera como gases, pero que en condiciones normales de temperatura y presión deberían ser líquidos o sólidos.

Diferentes procesos industriales producen COVs, por citar algunos ejemplos: la industria gráfica (libera: tolueno, n-hexano, propanol), la metalúrgica (cetona, xilenos), la electrónica (alcanos, acetatos), procesamiento de la carne (fenoles, aminas, aldehídos). También se producen COVs algunas actividades “caseras”, como: la producción de pan

(etanol), la limpieza del hogar (acetona, etanol), la cocción de alimentos (ácido acético, acetaldehído).

Los COVs son contaminantes primarios, es decir que por su naturaleza tienen efectos tóxicos en la salud humana. Además algunos COVs participan de reacciones fotoquímicas atmosféricas generando contaminantes secundarios como O₃ y nitrato de peroxiacetilo, que son altamente nocivos para la salud (Burr 1999, Wolkoff *et al.* 1998, Pappas *et al.* 2000).

Entre los métodos de eliminación de COVs se destaca el de incineración catalítica que consiste en oxidar los COVs a CO₂ y H₂O haciendo pasar la corriente gaseosa con COVs a través de un catalizador.

En este capítulo se abordó la caracterización de diferentes catalizadores basados en óxidos de manganeso empleados en la eliminación de COVs mediante la incineración catalítica. El objetivo de la síntesis fue generar la fase nsutita o γ -MnO₂ (ver sección 4.4.1) que es conocida por ser la fase más activa catalíticamente (Lahousse *et al.* 1997, 1998). Mediante una adecuada caracterización por técnicas de absorción de rayos X buscamos correlacionar las propiedades estructurales de los catalizadores sintetizados con su actividad catalítica. Esto nos permite comprender las propiedades que hacen más eficientes a los catalizadores y direccionar la síntesis hacia la obtención de esas propiedades.

Inicialmente repasaremos algunas de las características estructurales de los óxidos de manganeso, su uso como catalizadores en la eliminación de COVs, los antecedentes y dificultades de caracterización en esta área de estudio. A continuación se comentarán brevemente la preparación de las muestras y la caracterización experimental utilizada en las medidas. A continuación los resultados y su discusión en un mismo apartado y finalmente se listan las conclusiones destacando los aspectos relevantes aportados al estudio del sistema.

4.1.1 Estructura de los óxidos de manganeso

Los óxidos de manganeso existen en varias formas polimórficas, presentando una marcada diversidad en cuanto a su arquitectura atómica, existiendo varias estructuras en las que se pueden acomodar fácilmente diferentes cationes metálicos. El Mn se puede encontrar presente en tres estados de oxidación: 2+, 3+ y 4+, dando lugar a un gran número de fases multivalentes.

En la Figura 1 se representan algunas de las estructuras de los óxidos de manganeso. El octaedro de MnO₆ es la unidad básica estructural de la mayoría de estos óxidos. Dichos octaedros pueden estar unidos compartiendo los vértices y/o las aristas dando lugar a un gran número de estructuras, las cuales pueden presentarse en forma de cadenas, túneles o estructuras laminares. La unión de los octaedros de MnO₆ es representada por el símbolo T(m,n) donde m y n son la cantidad de octaedros por capa que se unen para formar el túnel.

A continuación describiremos algunos de los óxidos de manganeso de interés relacionados con los sistemas que serán analizados posteriormente en esta sección:

- La Pirolusita (β -MnO₂) posee una red tetragonal tipo rutilo y es termodinámicamente el polimorfo más estable. Tal como puede verse en la Figura 1 forma un arreglo tridimensional formado por cadenas de octaedros de MnO₆ unidos por los vértices, dispuestos en cadenas simples. Los túneles que se forman son demasiado pequeños como para alojar otras especies químicas, por lo que la composición es muy cercana a MnO₂ como lo demuestran los análisis químicos (Baur 1976). Siguiendo la simbología explicada anteriormente para clasificar los óxidos de manganeso, la pirolusita se representa como T(1,1) ya que un octaedro de una capa se une por los vértices a octaedros de otras capas, generando túneles de dimensión 1x1.
- La Ramsdellita (R-MnO₂) tiene una red ortorrómbica. En este caso los octaedros se hallan unidos de a dos por los lados y estos a su vez están unidos a otros dos octaedros por el vértice, por lo que es simbolizada como T(1,2) (Baur 1976) (Fig. 1). Los túneles se encuentran generalmente vacíos aunque en algunas situaciones pueden contener pequeñas cantidades de moléculas de H₂O, Na o Ca.
- La Holandita propiamente dicha (α -MnO₂) y los Criptomelanos, representados en la Figura 1, pertenecen al grupo de óxidos con estructuras tetragonales, que tienen túneles y presentan la composición general A_x(Mn⁴⁺, Mn³⁺)₈(O, OH)₁₆ donde A generalmente es Ba²⁺ (holandita) o K⁺ (criptomelano), y su concentración depende de la cantidad de Mn³⁺. En este caso los túneles están formados por dobles cadenas de octaedros de MnO₆ unidas por los vértices formando túneles de 2x2 (Turner & Buseck 1979), de alrededor de 4.7 Å de lado, que es simbolizada como T(2,2). Los túneles se encuentran ocupados por cationes mono y divalentes, y en algunas ocasiones por moléculas de agua.

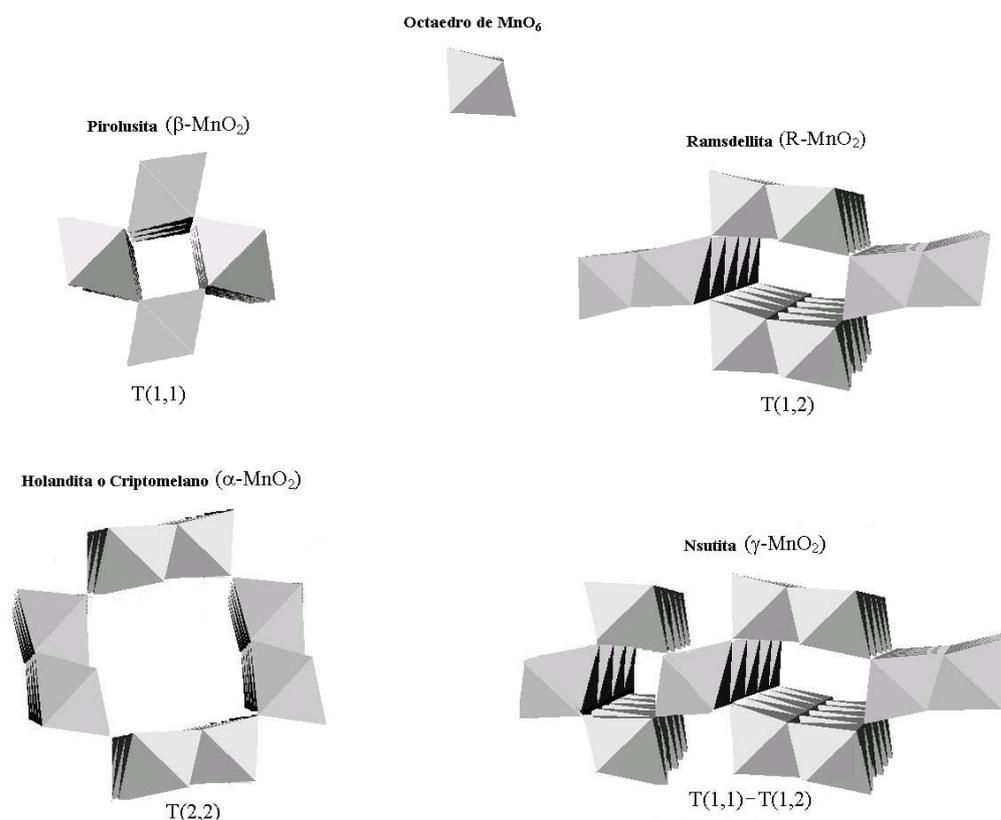


Figura 1: Diferentes estructuras de óxidos de manganeso del tipo MnO₂.

- La Nsutita (γ -MnO₂) se asume generalmente como siendo una estructura producto del crecimiento de unidades alternadas de ramsdellita y pirolusita (Fig. 1). De hecho muchas de las muestras llamadas como nsutita son, de hecho, mezclas de ramsdellita y nsutita. Habitualmente se simboliza como T(1,1)-T(1,2), aunque estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) revelan que además existen algunos túneles mayores que 1x1 (pirolusita) y 1x2 (ramsdellita), por ejemplo, 1x3 y 3x3, como así también numerosos defectos y bordes de grano (Post, 1999). Este óxido se presenta en general en forma no estequiométrica y formado por vacancias de Mn⁴⁺, iones Mn³⁺, y especies OH⁻ sustituyendo aniones O²⁻ (Petit *et al.*, 1993). Estas propiedades hacen que este óxido sea interesante desde el punto de vista catalítico y electroquímico por su elevada conductividad eléctrica. De hecho una de las principales aplicaciones de este óxido es como contraelectrodo de pilas. La nsutita contiene considerables cantidades de agua e hidroxilos en su estructura, presentes en tres formas diferentes (a) oxidrilos compensando las vacancias de Mn⁴⁺ (se asume que cuatro átomos de oxígeno de

un octaedro rodeando una vacancia de Mn⁴⁺ son convertidos en oxidrilos), (b) compensando cada catión M³⁺ y (c) agua molecular adsorbida.

4.1.2 Los óxidos de manganeso como catalizadores

Los óxidos de manganeso son utilizados en diferentes reacciones medioambientales como la reducción selectiva de NO_x (Bentrup *et al.*, 2001), oxidación de CO (Paulis *et al.*, 2000), oxidación de COVs (Peluso *et al.*, 2003; Álvarez-Galván *et al.*, 2003; Gandía *et al.*, 2002) y compuestos aromáticos clorados (Liu *et al.*, 2001a; Liu *et al.*, 2001b). Entre los diferentes óxidos posibles, el MnO₂ es señalado como uno de los más activos catalíticamente en la eliminación de contaminantes (Arena *et al.*, 2001).

Lahousse *et al.* (1997, 1998) habían observado que entre las diferentes fases del MnO₂ la de mejor actividad catalítica en la oxidación de COVs ha sido el γ -MnO₂. La alta actividad ha sido asociada en este caso a la presencia de vacancias de Mn. En el año 2003, Peluso *et al.* encontraron que un óxido de manganeso no estequiométrico conteniendo el par Mn³⁺-Mn⁴⁺ resultó ser aún más activo en la oxidación de etanol que el Mn₂O₃. Por otro lado, las características del γ -MnO₂ hacen difícil su caracterización por métodos convencionales (XRD) (Chabre *et al.*, 1995), resultando muy apropiadas las espectroscopias de absorción de rayos X para obtener una detallada caracterización de estos óxidos en el orden de corto rango (Randall *et al.*, 1998; Ibarra-Palos *et al.*, 2002; Pan *et al.*, 2004). Dado el interés catalítico de dicha fase del óxido de Mn, por sus propiedades en la destrucción de COVs, presentamos en este capítulo la caracterización mediante XRD y XAFS de la naturaleza de los sitios de Mn en las diferentes fases de los óxidos sintetizados, incluyendo aquellos activos catalíticamente. Siendo el análisis de los sitios activos de Mn un tema aún abierto creemos que la presente sección sobre el análisis detallado de los sitios de Mn en estos catalizadores contribuye a una mayor comprensión de los factores que dan lugar al incremento en la actividad del catalizador.

4.2 Procedimiento Experimental

4.2.1 Preparación de las muestras

Con la intención de sintetizar la fase más activa catalíticamente, se ensayaron diferentes métodos tendientes a obtener γ -MnO₂. A continuación se detalla la nomenclatura y preparación de las muestras de manganeso, una explicación más exhaustiva de la aquí expuesta sobre la síntesis de los catalizadores puede encontrarse en la tesis del Dr. M. A. Peluso (2004):

β -MnO₂: MnO₂ comercial (Baker 99,9%)

Mn₂O₃: Mn₂O₃ sintético por descomposición de MnCO₃ en aire a 700°C (Peluso *et al.*, 2003).

DMQ: obtenido mediante la oxidación en flujo de O₂ (30 cm³/min) de 7,5 g de MnSO₄ disuelto en 3M H₂SO₄. El pH se mantuvo cercano a 3 con el agregado de NaOH. El óxido luego de ser filtrado y lavado en agua destilada, se secó a 100°C hasta tener peso constante (Netto *et al.*, 1998).

MK1-350: en este caso se realizó una reacción a temperatura ambiente entre una solución acuosa al 0,8% KMnO₄ sobre otra solución acuosa 0,05 M de Mn(NO₃)₂·4H₂O (Fernández *et al.*, 1985). El permanganato se agregó sobre la solución del nitrato. Luego de ser filtrado y lavado en agua destilada, se secó a 100°C durante 24 hs. Y posteriormente se calcino el sólido resultante a 350°C por 2 hs.

MK2-350: ídem anterior pero invirtiendo el orden. Se agregó el nitrato sobre la solución del permanganato.

DME-ac: Obtenido por deposición por Electrólisis de dióxido de Manganeso (DME) en solución ácida de MnSO₄ 0,5 molar disuelto en la misma cantidad de H₂SO₄ a 80°C usando ánodo de titanio y cátodo de acero inoxidable (Fernández *et al.*, 1985). Posteriormente el electrodo fue raspado con una espátula de plástico y lavado en agua destilada, se secó a 100°C durante 12 hs. Finalmente se calcinó el sólido resultante a 350°C durante 1h.

DME-Al: ídem anterior pero utilizando cátodo de aluminio.

4.2.2 Caracterización experimental

Superficie BET: Las superficies específicas BET se midieron por la adsorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 D.

XRD: Las fases presentes en los óxidos se analizaron mediante difracción de rayos X en un equipo Phillips PW 1390 usando radiación CuK α ($\lambda = 1,540589 \text{ \AA}$) y filtro de níquel,

en el rango de 2θ entre 5 a 60°. Con el propósito de la identificación de las fases, se utilizó la base de datos JCPDS para compuestos de referencia (Join Committee on Powder Diffraction Standards, 2000).

XAFS: Los espectros de absorción de rayos X fueron medidos en la línea D0B4-XAFS1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo, Brasil. Los espectros XANES en el borde K del Mn (6539 eV) fueron obtenidos en el modo de transmisión al aire, a temperatura ambiente, utilizando tres cámaras de ionización llenas de aire a presión atmosférica. Una lámina de Mn metálico fue usada entre la segunda y la tercera cámara para calibrar la escala de energía. El monocromador empleado fue Si(111). La apertura vertical de las rendijas del haz fue de 0,5 mm, para proveer una resolución cercana a 1 eV (Ramos *et al.*, 1999). Los espectros de absorción de rayos X (XANES y EXAFS) fueron analizados con procedimientos estándar (Teo *et al.*, 1986): se ajustó un fondo lineal en la región del pre-borde y se sustrajo del espectro; se normalizó a la unidad el valor asintótico de la absorción utilizando un ajuste por una función cuadrática en la región del pos-borde. El fondo de absorción atómica, $\mu_0(k)$, se obtuvo por ajuste con funciones splines cúbicas. La pseudo-función de distribución radial $FT(\chi(k))$ (ver capítulo 2) se extrajo haciendo uso de la Transformada de Fourier de los datos experimentales multiplicados por k^2 en la región de 2–15 Å⁻¹, utilizando una ventana tipo Hanning, en el espacio R para la transformación.

Para obtener el estado de oxidación promedio del Mn, el corrimiento en energía relativo al Mn metálico fue determinado calculando el punto de inflexión de la derivada sobre el borde de absorción de los espectros XANES (Wong *et al.*, 1984). Con la finalidad de identificar los diferentes sitios de Mn presentes, se utilizó el método de Análisis de Componentes Principales (PCA) (Malinowski *et al.*, 1980) (explicado en el capítulo 2) mediante el programa FACTOR realizado en código Fortran por el Dr. M. Fernández-García (1995).

Los espectros EXAFS fueron analizados para determinar comparativamente la distribución radial de átomos en el entorno del Mn.

Actividad Catalítica: Los ensayos catalíticos fueron realizados a presión atmosférica bajo flujo continuo en un reactor tubular de vidrio utilizando 0,2 g de catalizador. Las medidas de actividad se realizaron en el intervalo de temperaturas de 100-300°C. El etanol fue introducido en el reactor llevando el gas mediante un flujo de aire a través de un saturador mantenido a -2°C. La concentración de etanol fue de 300 ppm y la del flujo total de gas de 20 cm³ min⁻¹. Los reactantes y los productos de reacción fueron analizados usando un

Cromatógrafo de gases (Shimadzu GC 8A) equipado con un detector de conductividad térmica.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Adsorción de N₂ de los óxidos

Las superficies específicas BET de las muestras de Mn se listan en la Tabla 1. Las muestras DME presentan la mayor área superficial, pero la muestra DMQ y los óxidos obtenidos por descomposición del KMnO₄ (MK1-350 y MK2-350) tienen un área superficial por lo menos 6 veces mayor que β-MnO₂ y Mn₂O₃.

Tabla 1: Superficie específica BET de cada muestra.

Muestras o referencias	Superficie BET m ² /g
Mn ₂ O ₃	11.6
β-MnO ₂	6.1
DMQ	101.0
MK1-350	82.3
MK2-350	68.5
DME-ac	176
DME-Al	170

4.3.2 Difractogramas de Rayos-X de los óxidos

El MnO₂ existe en varias formas polimórficas que usualmente se notan como T(n,m) donde n y m indican las dimensiones de los túneles en dos direcciones perpendiculares a las cadenas conectadas por los ejes del octaedro de MnO₆ tal como se ve en la Figura 1. La pirolusita (β-MnO₂) y la ramsdellita (R-MnO₂) se denotan como T(1,1) y T(1,2), respectivamente. La nsutita o γ-MnO₂ puede describirse como una mezcla de unidades de ramsdellita y pirolusita, que en esta notación sería descripto por T(1,1)–T(1,2).

Los resultados de los XRD indican la presencia de β-MnO₂ o la fase pirolusita (JCPDS, 24-0735) en el dióxido de manganeso comercial y una fase altamente cristalina de α-Mn₂O₃ (JCPDS 41-1442) para el Mn₂O₃ sintetizado. En la Figura 2 se presentan el resto de los espectros de difracción de rayos X para los óxidos de manganeso sintetizados. Se observa que estos óxidos presentan en general una baja cristalinidad, consistiendo en el mejor de los casos en un pequeño número de picos anchos sobre la cima de un fondo difuso tal como lo han reportado Chabre y Pannetier (1995).

En el difractograma de la muestra DMQ pueden observarse pequeños picos en $2\theta = 22, 37, 38, 42$ y 56° señalando la presencia de la fase γ -MnO₂, (JCPDS, 17-0510). En las muestras MK1-350 y MK2-350 pueden verse patrones similares, excepto el pico de 28° que no se observa en la muestra MK1-350. Estos óxidos tendrían presente la fase criptomelano o α -MnO₂, el cual posee una estructura basada en cadenas dobles de octaedros [MnO₆] ligados por los ejes formando túneles T(2,2). Esta fase se obtiene usualmente por medio de la reducción de KMnO₄ (Kim *et al.*, 1999) y se considera que el K⁺ es el responsable por la estabilización de la estructura, donde algunos de los cationes Mn⁴⁺ son reemplazados por vacancias.

Se estimaron los tamaños de grano utilizando la ecuación de Scherrer (Klug & Alexander 1974) para las muestras MK1-350 y MK2-350, que son las muestras que presentan un pico bien definido alrededor de $2\theta = 37^\circ$. Los resultados indican que la muestra MK1-350 tiene un tamaño de grano de 16 nm y la muestra MK2-350 por su parte tiene un tamaño de 19 nm. En los otros óxidos no resulto confiable esta estimación dada la baja definición e intensidad de las líneas.

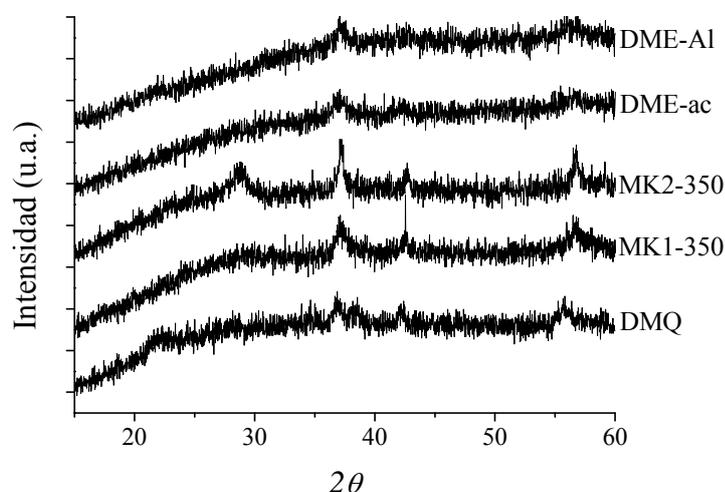


Figura 2: Difractogramas de las muestras de óxidos de manganeso sintetizados.

Finalmente en el diagrama de XRD de las muestras DME-Al y DME-ac se observa una similitud y pueden distinguirse picos de poca intensidad en $2\theta = 37, 42$ y 56° . A pesar de que el pico de $2\theta = 22^\circ$, característico de γ -MnO₂, no se observa en ninguno de estos dos óxidos, ellos podrían pertenecer a la familia de nsutitas pero con mayores defectos cristalinos (De Wolff *et al.* 1978, Chambre & Pannetier 1995). Como mencionábamos en la introducción, la gran variedad de patrones de difracción del

γ -MnO₂ reportados (no menor a 14) y la baja definición de los difractogramas debido a la poca cristalinidad de este tipo de óxidos de tamaño nanométrico, dificulta la caracterización de las fases presentes.

4.3.3 Caracterización XAFS de los óxidos

Gracias a sus características distintivas, la espectroscopia de absorción de rayos X resulta especialmente apropiada para la caracterización detallada del entorno local del Mn, permitiendo estudiar más precisamente las diferencias estructurales entre las diferentes fases presentes a pesar de que éstas no presenten una clara cristalinidad. Con este propósito se realizaron estudios XANES y EXAFS en cada una de las muestras.

En efecto, el espectro XANES nos puede proveer información de la estructura atómica y electrónica local aún en sistemas cuyo orden sea de corto rango (fases amorfas o nanomateriales por ejemplo). Los espectros XANES en el borde K del Mn utilizados como caracterización en este estudio, están asociados a la transición dipolar del par electrón-hueco $1s$ a la densidad de estados desocupados “del tipo p ” de los niveles del átomo absorbente de Mn. Dado que dichos estados $4p$ están fuertemente hibridizados con los estados O $2p$ y Mn $3d$ de los átomos vecinos, dicha densidad $4p$ es muy sensible a la distribución de carga y a las distorsiones locales de los enlaces Mn-O, así como también a cualquier variación en la hibridización de los estados Mn $3d$ -O $2p$ que se consideran muy próximos al nivel de Fermi (De Groot, 2005).

La Figura 3 muestra los espectros XANES en el borde K del Mn en cada una de las muestras y las referencias utilizadas. Los mismos fueron empleados en los análisis posteriores sobre el estado de oxidación promedio del Mn en cada caso y para determinar la naturaleza de los sitios presentes en ellas.

En general, para compuestos de Mn, un pequeño prepico en los espectros XANES cercano a los 6542 eV da cuenta de que los átomos de Mn ocupan sitios sin un centro de inversión (De Groot, 2001). En nuestro caso, una simple inspección de la Figura 3 indica que el Mn se encuentra únicamente en sitios octaédricos ya que la intensidad de los prepicos en los espectros XANES obtenidos es muy pequeña comparada con la de aquellos sistemas con especies de [MnO₄] donde los átomos de Mn se encuentran tetraédricamente coordinados (Bianconi *et al.*, 1991).

Se observa que los procedimientos seguidos para obtener las muestras designadas como MK1-350 y MK2-350 poseen en principio los mismos sitios para el Mn. Los

espectros XANES correspondientes a las muestras DMQ, DME-ac y DME-AI tienen la misma estructura, esto es, contendrían los mismos tipos y concentraciones relativas de sitios de Mn.

Las características electrónicas (densidad de estados desocupados correspondiente al estado final de la transición electrónica luego de la absorción de la radiación incidente) de los átomos de Mn en cada una de las muestras, como se indicó en la sección experimental, puede ser determinada mediante el análisis de los espectros XANES. En principio es posible obtener una respuesta cuantitativa promediada sobre todos los sitios de Mn. Las diferentes especies químicas de Mn presentes en cada muestra contribuyen al espectro medido proporcionalmente a su concentración relativa en el compuesto mientras que los corrimientos de energía del borde de absorción están directamente relacionados con el estado de oxidación promedio del átomo absorbente (Wong *et al.*, 1984).

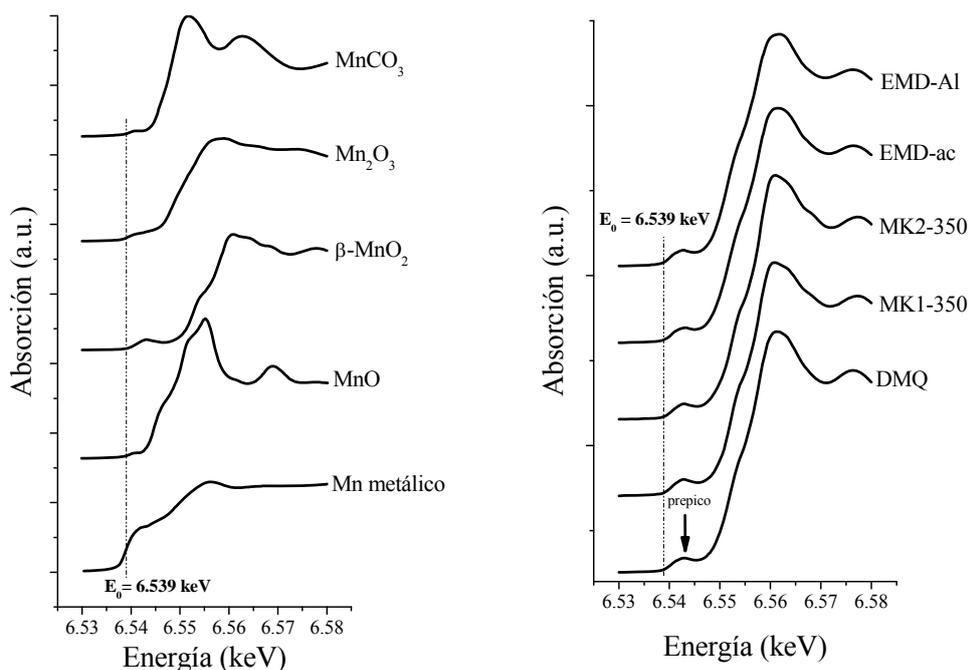


Figura 3: Espectros XANES en el borde K del Mn de las muestras y los compuestos de referencias.

El borde de absorción correspondiente al Mn³⁺ aparece a energías menores que el correspondiente al Mn⁴⁺. El origen de este corrimiento está dado por el diferente efecto de apantallamiento que producen los electrones de valencia sobre los niveles electrónicos profundos. Cuando un electrón de valencia es eliminado, el electrón del nivel profundo del átomo permanece más fuertemente ligado y de ahí la mayor energía necesaria para

removerlo (en nuestro caso es necesaria una mayor energía del fotón incidente en el experimento de absorción de rayos X).

Con el propósito de efectuar una determinación cuantitativa (y promediada sobre todos los sitios de Mn), se utilizó el método descrito por Wong *et al.*(1984). Como puede verse en su trabajo, en todos los estados electrónicos ligados se observa una relación lineal entre la energía del borde y el estado de oxidación formal en diferentes compuestos químicamente similares a los óxidos Mn. Se emplearon compuestos de referencia para determinar el corrimiento en energía del borde de absorción en el borde K del Mn correspondiente al Mn con diferentes estados de oxidación (Mn metálico, Mn₂O₃ y β-MnO₂). Los valores obtenidos para dichos corrimientos son indicados en la Tabla 2 y pueden apreciarse el ajuste en la Figura 4.

Tabla 2: estado de oxidación promedio del Mn en los compuestos de referencia usados para el ajuste lineal (amarillo) y los valores obtenidos en cada muestra. *E₀ es la energía de ionización correspondiente al nivel s del Mn.

Muestras o referencias	Corrimiento en la energía E-E ₀ (eV)*	Estado de oxidación promedio
Mn Metálico	0	0
MnO	5.85	2
Mn ₂ O ₃	9.19	3
β-MnO ₂	13.78	4
DMQ	12.85	3.9 ₆
MK1-350	13.26	4.0 ₆
MK2-350	13.34	4.0 ₆
DME-ac	12.93	3.9 ₆
DME-AI	12.6	3.8 ₆

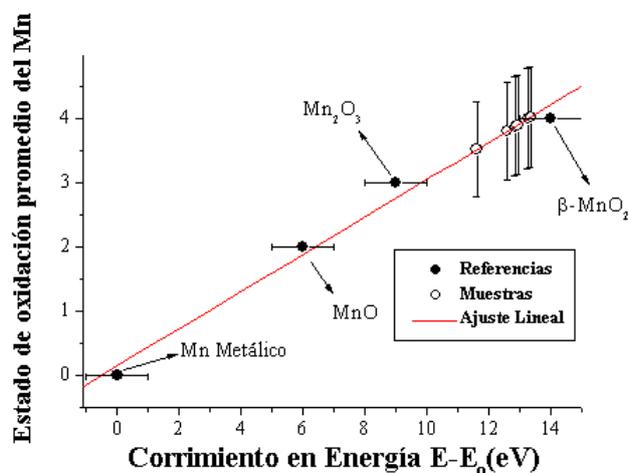


Figura 4: Estado de oxidación promedio del Mn, calculado a partir del corrimiento en en el borde de absorción de las muestras. El ajuste lineal se realizó considerando sólo los datos obtenidos en los compuestos de referencia.

Para determinar la naturaleza (entorno local) de los sitios de Mn presentes en las muestras se realizó un análisis de las componentes principales (PCA) mediante el programa FACTOR (Fernández-García *et al.*, 1995). Un análisis de las componentes principales en el conjunto total de los espectros XANES, excluyendo los compuestos de referencia (Mn₂O₃, β-MnO₂ y MnCO₃) indica que sólo existen tres componentes principales. Así, es posible reproducir, dentro del acuerdo fijado por el método de análisis, la totalidad de los espectros XANES por la superposición de sólo tres espectros (componentes abstractas). El resto de las componentes obtenidas están por debajo del nivel del ruido experimental.

Esto se puede visualizar claramente a través de la amplitud de las componentes que aparecen en la Figura 5. Esto quiere decir, en términos de la composición del material, que resulta válida la aproximación de considerar que en el conjunto de muestras analizadas solamente existen tres entornos químicos diferenciables de Mn, estos entornos son necesariamente octaédricos, como se infiere del análisis de los prepicos.

Veremos que uno de dichos tres entornos propuestos para el Mn, se corresponde con el que posee el compuesto β-MnO₂. Este análisis resulta posible gracias a la rutina Target Transformation (TT), contenida en el programa PCA.

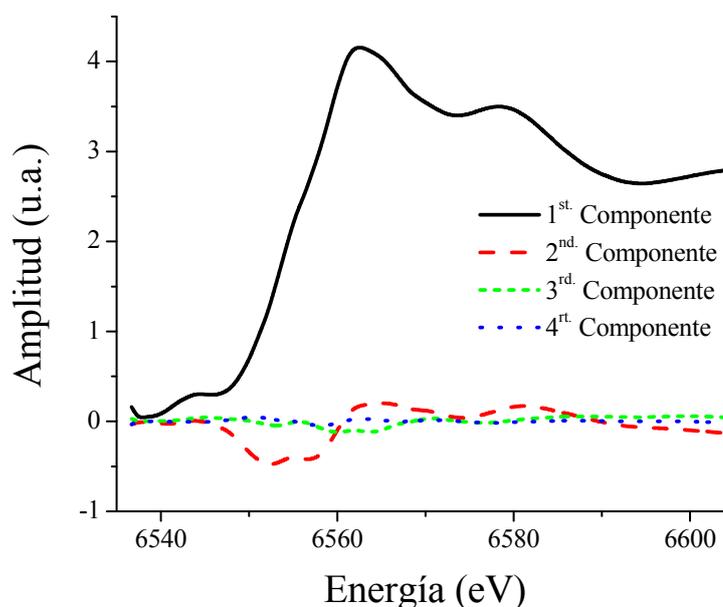


Figura 5: Componentes abstractas obtenidas mediante el análisis PCA.

Mediante la rutina TT es posible determinar si el espectro XANES de un compuesto puede ser reproducido por las componentes principales que reproducen un conjunto de datos experimentales. En caso de poder reproducirlo con las mismas componentes principales determinadas anteriormente, en el conjunto original de datos, es posible afirmar entonces que los sitios de este compuesto (todos ellos) están presentes en el conjunto de datos analizados. Utilizando esta misma rutina pudimos observar que la muestra DMQ también resultó reproducible con el mismo conjunto de componentes. Teniendo en cuenta este último resultado y el hecho que DMQ tiene un patrón similar al del γ -MnO₂, inferimos que el segundo sitio identificable correspondería al del Mn en la estructura de la ramsdellita. Por último se pudo comprobar mediante el mismo método que el Mn₂O₃ no está presente en ninguna de las muestras.

Con la intención de poder identificar el tercer sitio observado por PCA, se utilizó el análisis EXAFS. En la figura 6 se muestran las Transformadas de Fourier (TF) de la oscilación EXAFS en la pirolusita y la nsutita.

Considerando un modelo de dispersión simple para los fotoelectrones, el primer pico en espectro de la TF se corresponde con la presencia de los primeros vecinos oxígenos con simetría octaédrica, el segundo ha sido asociado a la presencia del primer entorno de cationes y el tercero al segundo entorno catiónico (Manceau *et al.* 1988).

Como ya fuera discutido por Petit *et al.* (1993), la diferencia en la intensidad relativa en el tercer pico correspondiente a la dispersión simple de entre Mn-Mn de la pirolusita y la nsutita (en 3.4 Å, observar la línea vertical en la Fig. 6) no puede explicarse solamente teniendo en cuenta un efecto estructural. Una posible explicación para esta diferencia soporta la hipótesis de la presencia de vacancias de Mn en la nsutita. Resulta además importante destacar que el resto de las muestras (catalizadores) tienen Transformadas de Fourier muy similares al espectro de la nsutita. La hipótesis de la presencia de vacancias de oxígeno para poder describir los resultados EXAFS también es consistente con que los estados de oxidación promedio del Mn, determinados a partir de los espectros XANES en los catalizadores, sea menor a 4+.

Resumiendo, de los resultados EXAFS y XANES podemos suponer que el tercer sitio de Mn está asociado a la presencia de compuestos del tipo nsutita y se corresponde con la presencia de sitios de Mn en un entorno octaédrico de átomos de oxígeno con vacancias de Mn en su tercera esfera de coordinación, disminuyendo su estado de oxidación formal por el balance de carga.

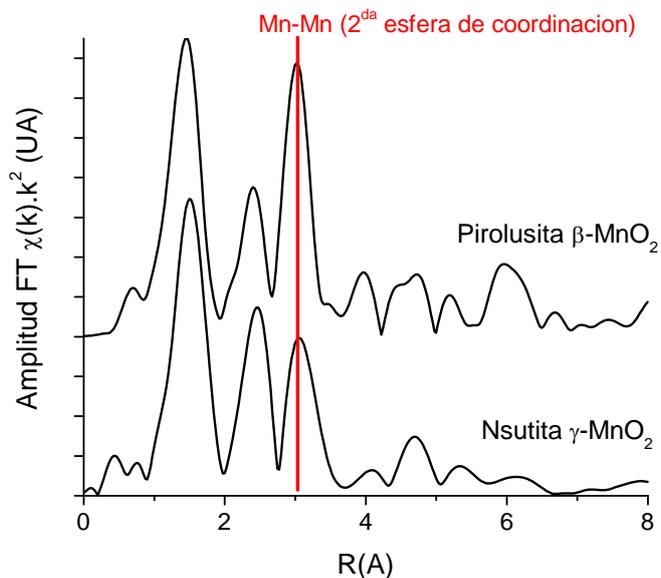


Figura 6: Transformada de Fourier de la oscilación EXAFS de la Pirolusita y la Nsutita.

4.3.4 Actividad Catalítica de los óxidos

La actividad catalítica de los óxidos de manganeso fue estudiada en la reacción de oxidación completa de etanol a CO₂ y H₂O. Con tal motivo fueron seleccionados cuatro catalizadores, uno de estructura nsutita (DMQ), un criptomelano (MK1-350) y dos óxidos de referencia (Mn₂O₃ y el β-MnO₂). Las curvas de ignición pueden verse en la Figura 7. Cabe destacar que en todas las muestras fue encontrado acetaldehído como producto parcial de reacción a conversiones menores del 60%. En los dos óxidos sintetizados (DMQ y MK1-350) la actividad resulta similar, caracterizada por una T₅₀ (temperatura a la cual la conversión es del 50 %) de aproximadamente 150°C. A 200°C la conversión de etanol es total y la selectividad de CO₂ alcanza el 100%. Estos catalizadores presentan una actividad mayor que el Mn₂O₃ y el β-MnO₂, que poseen una T₅₀ de 180 y 250°C respectivamente. Dicha mayor actividad, comparada con el Mn₂O₃ y el MnO₂, puede ser atribuida a la presencia conjunta de especies Mn³⁺ y Mn⁴⁺ (detectadas por XANES) y a la existencia de vacancias de Mn⁴⁺ (evidenciadas por el resultado EXAFS), que generan especies OH. Estos factores dan lugar a una alta conductividad eléctrica (Chabre *et al.*, 1995), y consistentemente con lo formulado en términos generales por F. Volkenshtein en su trabajo “The Electronic Theory of Catalysis” (1963), cuanto mayor es la conductividad eléctrica, mayores propiedades catalíticas se esperan para el sólido. Por otra parte, y de manera similar a estos resultados, Shareen *et al.* (1998) observaron un incremento en la

actividad catalítica en los óxidos de manganeso conjuntamente con un decrecimiento en la cristalinidad del material.

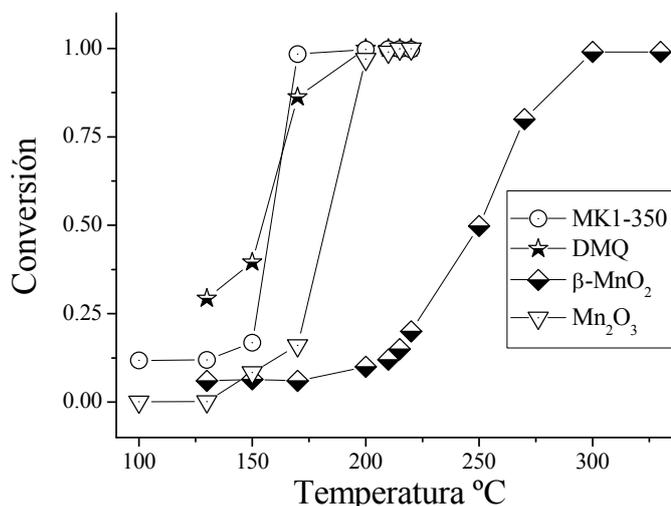


Figura 6: Conversión total de etanol como función de la temperatura, para las muestras: MK1-350, DMQ, Mn₂O₃ y β-MnO₂.

4.4 Conclusiones

Mediante diferentes técnicas de síntesis se prepararon una serie de óxidos de Mn, los que fueron caracterizados estructuralmente mediante las técnicas XRD, XANES y EXAFS. Los resultados obtenidos nos permiten concluir que los óxidos de manganeso obtenidos presentan una muy pobre estructura cristalina y resultan de naturaleza nanométrica, independientemente de la síntesis empleada.

Gracias al corrimiento del borde de absorción pudimos establecer que el estado de oxidación promedio del Mn en los óxidos sintetizados es entre +3 y +4, además este hecho está en acuerdo con la presencia de vacancias catiónicas en los óxidos de Mn sintetizados.

De acuerdo al análisis PCA sobre el conjunto de muestras, el Mn está presente en tres entornos octaédricos diferentes. El primero de estos resulta similar al encontrado para el Mn en la pirolusita (β-MnO₂). El segundo se corresponde con la presencia de la fase ramsdellita y por último el tercer entorno octaédrico está asociado, de acuerdo a los resultados EXAFS, con sitios de Mn en un entorno de vacancias de Mn en su tercera esfera de coordinación, disminuyendo el estado de oxidación formal del Mn por el balance de carga. De acuerdo al análisis PCA realizado este último sitio de Mn no se

corresponde con la presencia de Mn₂O₃, lo cual apoya nuestra conjetura. Además el hecho de que los óxidos contengan estructuras de tipo pirolusita y ramsdellita, nos habla de que tienen necesariamente fases de tipo nsutita en todos los casos.

Finalmente los óxidos de manganeso sintetizados resultaron catalizadores activos para la reacción de oxidación total de etanol. La actividad catalítica se encuentra estrechamente asociada a la presencia del par Mn³⁺-Mn⁴⁺ y de las vacancias de Mn⁴⁺ que a su vez generan grupos OH y por otro lado a la baja cristalinidad de las estructuras de estos óxidos.

4.5 Referencias

- M. Álvarez-Galván, V. de la Peña O`Shea, J. Fierro y P. Arias, *Cat. Communications* **4**, 223 (2003).
- F. Arena, T. Torre, C. Raimondo y A. Parmalina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1417 (2001).
- W. Baur, *Acta. Crystallogr. B* **32**, 2200 (1976).
- V. Bentrup, A. Bruickner, M. Ritcher y R. Fricke, *Appl. Catal B* **32**, 229 (2001).
- A. Bianconi, J. Garcia, M. Benfatto, A. Marcelli, C.R. Natoli y M.F. Ruiz-Lopez, *Phys. Rev. B* **43**, 6885 (1991).
- M. Burr, *Pediatr. Pulm. Suppl.* **18**, 3 (1999).
- Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.*, **23**, 1 (1995).
- F.M.F. De Groot, *Chem. Rev.* **101**, 1779 (2001).
- F.M.F. De Groot, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 31 (2005).
- P. De Wolff, J. Visser, R. Giovanoli, R. Brutsh, *Chimia* **32**, 257 (1978).
- J. Fernández, B. Desai y K. Dalal, *J. of Power Sources* **15**, 209 (1985).
- M. Fernández-García, C. Márquez y G.L. Haller, *J. Phys. Chem.* **99**, 12565 (1995).
- L. Gandía, M. Vicente y A. Gil, *Appl. Catal. B* **38** 295 (2002).
- A. Ibarra-Palos, P. Strobel, O. Proux, J. Aceman, M. Anne y M. Morcrette, *Electrochimica Acta*, **47**, 3171 (2002).

- C. Lahousse, A. Bernier, E. Gaigneuax, P. Ruiz, P. Grange y B. Delmon, *3rd World Congress on Oxidation Catalysis* (Ed. R. Grasselli, T. Oyama, A. Gaffney, J. Lyon), Elsevier Science, Netherland (1997).
- C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthmiou, T. Ionnides y X. Verykios, *J. Catal.*, **178**, 214 (1998).
- Join Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Center for Diffraction Data (2000).
- H.P.Klug y L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed., John Wiley, New York and London (1974).
- Y. Liu, M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying y C. Li, *Appl. Catal. B* **29**, 61 (2001).
- Y. Liu, Z. Wei, Z. feng, M. Luo, P. Ying y C. Li, *Journal of Catal.* **202**, 200 (2001).
- E.R. Malinowski y D.G. Howery, “Factor Analysis in Chemistry” , Wiley, New York, (1980).
- A. Manceau y J.M. Combes, *Phys. Chem. Miner.* **15**, 283 (1988).
- S. Netto, R. Hypolito, J. Valarelli, R. Giovanoli y R. Shultz-Gutler, *An. Acad. Bras. Ci.*, **70** (3), 563 (1998).
- G. Pan, Y. Qin, X. Li, T. Hu, Z. Wu y Y. Xie, *J. Coll. Int. Scie.* **271**, 28 (2004).
- M. Paulis, L. Ganda, A. Gil, J. Sambeth, J. Odriozola y M. Montes, *Appl. Catal. B* **26**, 37 (2000).
- M. Peluso, J. Sambeth y H. Thomas, *React. Kinec. Catal. Lett.* **80**, 241 (2003).
- Miguel Andrés Peluso, Tesis doctoral : “*Desarrollo de Catalizadores para la eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles de Alta Reactividad (ROCs)*”, Facultad de Cs Exactas UNLP, Febrero de 2006.
- G. Pappas, R. Hebert, W. Hendersson, J. Koenig, B. Stover y S. Barnhart, *Int. J. Occup. Environ. Healt* **6**, 1 (2000).
- F. Petit., J. Dürr, M. Lenglet y B. Hannoyer, *Mat. Res. Bull.* **28**, 959 (1993).
- J.E. Post, *Proc. Nat. Acad. Sci.USA* **96**, 3447 (1999).
- A.Y. Ramos, H. Tolentino y M.C.M. Alves, Energy Resolution at LNLS-XAS beam line MeT-02/99 (1999).
- S. Randall, D. Sherman y K. V. Ragnarsdottir, *Chem. Geol.* **151**, 95 (1998).
- W. Shareen y M. Selim, *Thermochim. Acta* **332**, 117 (1998).
- B.K. Teo, *EXAFS: Basic principles and Data Analysis*, edited by C.K.Jorgensen *et al.* , Inorganic Chemistry Concepts Vol.9 Springer, New York, (1986).

S. Turner y P.R. Buseck, *Science* 203 (4379), 456 (1979).

F. Volkenshtein, “*The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors*” Pergamon Press, New York (1963).

P. Wolkoff, T. Schneider, J. Kildeso, R. Degerth, M. Jarosewski y H. Shunck, *Sci. Total Environ.* **215**, 135 (1998).

J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messner y D.H. Maylotte, *Phys. Rev. B* **30**, 5596 (1984).

5 - Exploración mediante XANES de la transición desorden→orden en espinela ZnFe₂O₄ nanoestructurada

Mediante el estudio de la absorción de la radiación X en la región cercana al borde (XANES) realizado tanto a través de experimentos como de simulaciones teóricas, pudimos determinar cómo un modelo simple de transferencia catiónica a nivel local resulta capaz de reproducir las alteraciones observadas en los espectros XANES en el borde K-Zn y correlacionar estas modificaciones con el intercambio de los cationes de Zn²⁺ y Fe³⁺ entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela de la ferrita de cinc (ZnFe₂O₄). Estas modificaciones pueden ser reproducidas a través de simulaciones considerando una superposición de únicamente dos componentes XANES, una correspondiente a ZnFe₂O₄ en estado normal y la otra al Zn ocupando sitios octaédricos.

A partir de este resultado conjuntamente al empleo del método de análisis de componentes principales (PCA) fuimos capaces de monitorear la transformación *in situ* de una nanoferrita de cinc invertida, en su transición desde un estado de no equilibrio hacia el estado de equilibrio en un proceso de desorden→orden activado térmicamente. Encontramos que la activación de la transición hacia el equilibrio tiene lugar a partir de 585K y se intensifica con la temperatura. Los tratamientos isotérmicos mostraron que la transferencia de Zn sigue un proceso cinético de primer orden. Estos resultados demuestran, por primera vez, la versatilidad de la espectroscopia XANES como herramienta para investigar transiciones de orden↔desorden en espinelas nanoestructuradas que contengan Zn y la enorme potencialidad de la técnica en los estudios *in situ* sobre este tipo de compuestos.

5.1 Introducción

Entre las aplicaciones tecnológicas de la espinela ZnFe₂O₄ que no involucran sus propiedades magnéticas, se destacan su uso como sensor gaseoso (Miura *et al.* 2002, Jianzhou *et al.* 2002, Jiao *et al.* 2003, Zhang *et al.* 2007) mientras que en el campo de la catálisis se utiliza como soporte de catalizadores, para reducir gases como C₂H₂, C₂H₅OH y en la

fotodegradación de fenol (Sakurai *et al.* 1995, Chen *et al.* 2000, Valenzuela *et al.* 2003). Su utilización como material magnético se inició en aplicaciones de alta frecuencia, con el objeto de suprimir perturbaciones electromagnéticas no deseadas que están presentes en una señal como consecuencia de la influencia de otro circuito cercano. Hoy en día también se utilizan como convertidores de potencia y en el tratamiento de señales. Con motivo de estas aplicaciones es común encontrar ferritas en prácticamente todos los aparatos electrónicos, desde un simple radio hasta el cabezal de lectura de un disco duro.

Por otro lado, las ferritas despiertan además un considerable interés básico en el área del magnetismo, ya que son sistemas ideales en el estudio de varios arreglos e interacciones entre espines, que pueden ser alterados mediante el cambio en la distribución catiónica entre los sitios disponibles de su estructura. Es conocido el resultado que un incremento en la temperatura en ferritas de cinc produce alteraciones en la distribución catiónica dando lugar a la inversión de los cationes (Navrotsky & Kleppa 1968). El hecho de nanoestructurar las ferritas se ha reportado como otro método viable para lograr la inversión catiónica con el consecuente incremento de la respuesta magnética (Kamiyama *et al.* 1992), pero este tema es aún motivo de debate respecto a que aspecto es el que da lugar a la inversión (Stewart *et al.* 2007a, 2007b). Existen hasta el día de hoy muy pocos estudios que analicen la inversión catiónica en ferritas nanoestructuradas (Šepelák *et al.* 2004) haciendo un seguimiento *in situ* de ambos fenómenos que favorecen la inversión en forma conjunta. Dada las dificultades experimentales que acarrearán este tipo de estudios, resultan en sí mismos un desafío en esta área de estudio. En el presente capítulo se presenta un estudio básico detallado que permite identificar de manera cuantitativa el estado y evolución térmica de los diferentes arreglos de los cationes en la red de espinelas de cinc nanoestructuradas. Con dicho propósito se utilizaron metodologías experimentales y de simulación empleando de manera original la técnica XANES (Figuroa & Stewart 2009).

Inicialmente repasaremos algunas de las características básicas de las ferritas, sus propiedades magnéticas y los antecedentes en esta área de estudio. A continuación se comentarán la preparación de las muestras y el procedimiento experimental utilizado en las medidas y a continuación los resultados y su discusión en un mismo apartado. Finalmente se listan las conclusiones destacando los aspectos relevantes aportados al estudio del sistema y la utilización de las técnicas.

5.1.1 Características estructurales de la espinela ZnFe₂O₄

La fase estable de la ZnFe₂O₄, es la de una espinela normal. Por espinelas entendemos compuestos de fórmula química XY₂Z₄, donde X e Y representan cationes metálicos (grupos IA a IVA) de diferentes valencias que habitualmente se combinan con las siguientes estequiometrias: X²⁺Y³⁺Z₄, X⁴⁺Y²⁺Z₄ o X⁶⁺Y⁻Z₄. El anión, Z, es generalmente un anfígeno (grupo VIA), aunque existen ejemplos de estructuras de espinela (o símil espinela) con F⁻, Cl⁻ y Nitruro de carbono. La estructura de la espinela se describe habitualmente como una estructura cúbica compacta (*fcc*) de aniones Z, donde los cationes X e Y ocupan los sitios intersticiales de la estructura. Los intersticios están frecuentemente distorsionados de las simetrías regulares tetraédrica y octaédrica. Finalmente la espinela se llama normal cuando los cationes Y ocupan la mitad de los sitios octaédricos y los cationes X ocupan una octava parte de los sitios tetraédricos. En la estructura invertida todos los cationes X y la mitad de los cationes Y ocupan sitios octaédricos, mientras que los cationes Y restantes ocupan sitios tetraédricos.

Para el caso que nos compete en la presente tesis emplearemos el compuesto (Zn²⁺)[Fe₂³⁺]O₄ donde utilizaremos paréntesis para referirnos a los sitios tetraédricos “()” o sitios A (cuya forma semeja a un tetraedro) y corchetes en sitios octaédricos “[]” o sitios B (cuya forma semeja a un 8). En forma general se pueden expresar casos de inversión intermedia mediante la fórmula: (Zn_{1-c}Fe_c)[Zn_cFe_{2-c}]O₄, siendo *c* el parámetro de inversión (0 ≤ *c* ≤ 1), que se corresponde con el grado de desorden catiónico por ser una medida de la proporción de cationes Zn en sitios octaédricos. Es un hecho conocido que la inversión de las espinelas resulte dependiente de la temperatura (Navrotsky & Kleppa 1968).

Cuando el catión Y de la espinela XY₂Z₄ es el Fe³⁺, la espinela se denomina ferrita. Una forma de visualizar la estructura de la ferrita es utilizando la estructura *fcc* de oxígenos considerando una malla romboédrica con una celda unitaria que contiene dos grupos de fórmula ZnFe₂O₄. Una imagen alternativa más simple de la estructura puede obtenerse utilizando una red cúbica más pequeña como se observa en la figura 1:

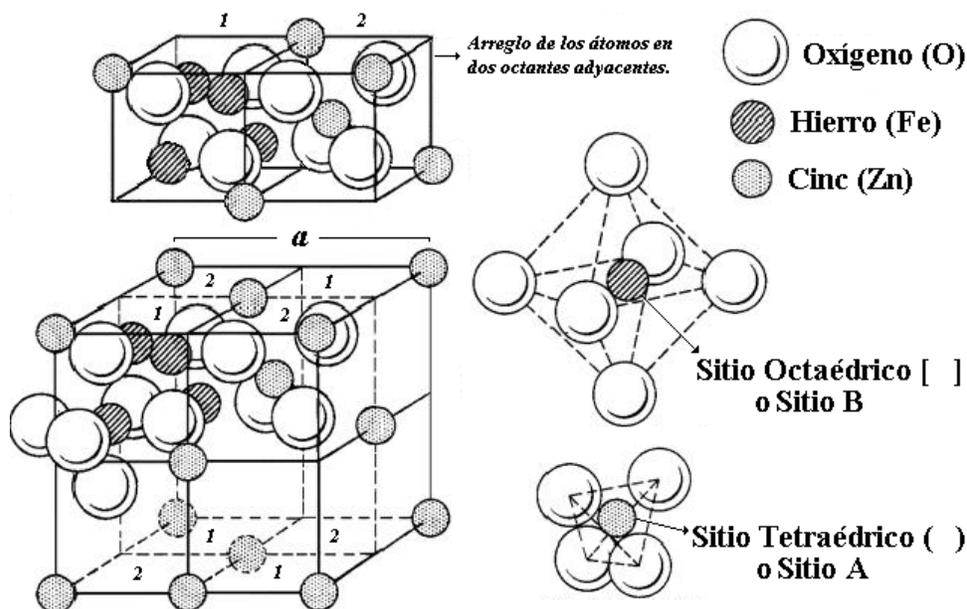


Figura 1: Esquema de la estructura de las ferritas de cinc. Arriba se muestra el arreglo de los átomos en dos octantes adyacentes. Obsérvese como se alternan los octantes en la estructura del compuesto y la ubicación de los sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura.

Esta celda contiene 32 átomos de oxígeno, que definen 32 sitios B y 64 sitios A. Solamente 8 sitios A y 16 sitios B son ocupados por Zn y Fe, respectivamente. Para describir la celda podemos dividir la estructura en 8 cubos, llamados octantes, de aristas $a/2$. La parte de arriba de la figura 1 muestra como se disponen los átomos en dos octantes adyacentes marcados como tipo 1 o 2. Los oxígenos se posicionan de la misma manera en todos los octantes: se ubican en los vértices de un tetraedro inscripto en un cubo de arista $a/4$. Los sitios A ocupados se sitúan en el centro del octante 2 y los sitios B ocupados en forma similar a los oxígenos se posicionan formando un tetraedro inscripto en un cubo de arista $a/4$, en los octantes tipo 1. El grupo espacial de la estructura es el 227 ($Fd\bar{3}m$).

5.1.2 Propiedades magnéticas de la espinela $ZnFe_2O_4$

Las espinelas fueron los primeros ejemplos de aplicación de la teoría del ferrimagnetismo de Néel, siendo este comportamiento explicado por medio de dos subredes con momentos antiparalelos no compensados (Néel 1948a).

Dado que las distancias entre cationes resulta relativamente grande, las interacciones magnéticas en espinelas son principalmente de tipo indirecto, es decir, a través de un anión como intermediario. Este mecanismo, llamado de superintercambio, es más efectivo cuando

los cationes se encuentran a 180° , uno a cada lado del anión (Anderson 1950). Aunque éste no es el caso de las espinelas, se sabe sin embargo que en general, la interacción negativa entre los cationes de los sitios A con los de sitios B (acoplamiento A-B), que ocurre a un ángulo de aproximado de 125° , es mucho más favorable que las interacciones entre cationes en los sitios A (acoplamiento A-A) y entre cationes en los sitios B (acoplamiento B-B) que ocurren a 90° , como indica la figura 2. El ordenamiento magnético de la espinela depende de la naturaleza ferrimagnética o antiferromagnética y la intensidad de los acoplamientos de superintercambio entre A-B, A-A y B-B. Los dos más importantes son los A-B (siempre antiferromagnético) y el B-B (habitualmente antiferromagnéticos) entre primeros vecinos.

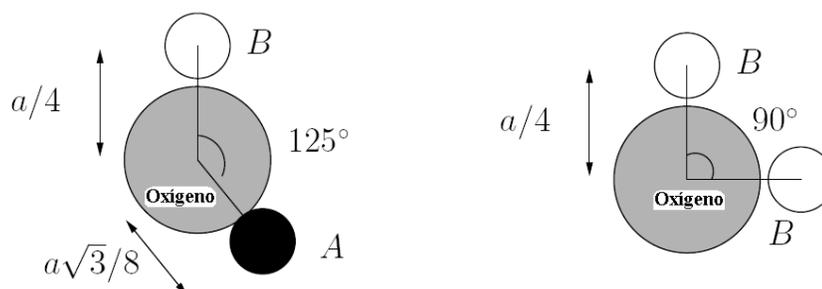


Figura 2: Acoplamientos de superintercambio más intensos en la estructura de la espinela. Ambos acoplamientos son antiferromagnéticos.

Como comentamos, el compuesto $ZnFe_2O_4$ puede ser considerado como una espinela normal con todos los iones de Fe^{3+} en los sitios octaédricos y los de Zn^{2+} en los sitios tetraédricos. Dado que el Zn^{2+} es un ión no magnético (el Zn^{2+} tiene la capa $3d^{10}$ llena y por lo tanto todos sus espines están apareados) el acoplamiento antiferromagnético normal entre iones A y B no existe, y es reemplazado por un acoplamiento antiferromagnético entre los propios cationes Fe en los sitios B. Se espera, por lo tanto, que el $ZnFe_2O_4$ se comporte como un antiferromagneto sin magnetización espontánea, con una temperatura de Néel relativamente baja cercana a 10 K. La transición magnética a muy baja temperatura deviene de una débil interacción de superintercambio entre los iones de Fe^{3+} en los sitios B. El hecho de que la fase estable de $ZnFe_2O_4$ tenga la estructura de la espinela normal se debe a una fuerte tendencia de los iones de Zn^{2+} a ocupar los sitios A de la estructura. En efecto, siendo que los iones diamagnéticos Zn^{2+} tienen afinidad por formar enlaces covalentes sp^3 con los aniones O^{2-} , aquellos sólo ocupan los sitios A, dejando libres los sitios B para la totalidad de los iones magnéticos Fe^{3+} .

5.1.3 Estudios XANES en ferritas de cinc nanoestructuradas

Muchos trabajos demuestran que cuando las ferritas de cinc se nanoestructuran aparecen distribuciones de cationes de no equilibrio entre sus sitios A y B alterando el orden magnético de largo alcance, dando paso a un orden ferrimagnético e incrementando drásticamente su respuesta magnética (McCurry 1994, Chinnasamy *et al.* 2000, Ehrhardt *et al.* 2002, Ehrhardt *et al.* 2003, Hoffman *et al.* 2004, Shim *et al.* 2006, Roy *et al.* 2006). La presencia de Fe^{3+} en los sitios A y B de la ZnFe_2O_4 nanoestructurada ha sido ampliamente probada por espectroscopia Mössbauer (Chinnasamy *et al.* 2000, Hamdeh *et al.* 1997, Oliver *et al.* 2000, Li *et al.* 2004, Choi *et al.* 2006), resonancia magnética nuclear (Shim *et al.* 2006), difracción de neutrones (Hoffman *et al.* 2004), absorción de rayos X (Jeyadevan *et al.* 1994, Oliver *et al.* 2000, Ammar *et al.* 2004, Stewart *et al.* 2007b), e indirectamente a través de medidas magnéticas (Chinnasamy *et al.* 2000, Kundu *et al.* 2003, Misra *et al.* 2004, Roy *et al.* 2006). Algunos pocos estudios EXAFS en el borde K-Zn sugieren que los iones Zn son transferidos desde sus posiciones de equilibrio en los sitios A hacia los sitios B cuando el tamaño de partícula decrece (Jeyadevan *et al.* 1994, Oliver *et al.* 2000, Ammar *et al.* 2004), pero persiste entender cuestiones aun no claramente establecidas acerca de las posiciones de no equilibrio de los iones Zn y sus efectos sobre la estructura. Algunos resultados indican que las posiciones de no equilibrio del Zn conllevan a una sobrepoblación de los sitios B por ambos iones Zn y Fe (Oliver *et al.* 2000), en tanto que otros arguyen que estas distorsionan la estructura de la espinela y conducen a un estado amorfo (Jeyadevan *et al.* 1994). Es por eso que consideramos que se necesitan más estudios para comprender la naturaleza de esta poco explorada geometría local del Zn, permitiendo así dilucidar el origen y los efectos de la distribución catiónica de no equilibrio en las ferritas de ZnFe_2O_4 nanoestructuradas.

Como comentamos en el capítulo 2, a diferencia de los estudios EXAFS, un espectro XANES no puede ser analizado directamente mediante una ecuación, por esto durante mucho tiempo dichos resultados fueron sólo considerados de forma empírica, como huella digital de un compuesto, el que sólo podía ser analizado por comparación con muestras de referencia. Sin, embargo, la región de absorción XANES presenta en principio algunas ventajas comparativas en relación a la región EXAFS: los espectros son más simples de medir requiriendo tiempos menores de toma de datos (típicamente dos órdenes de magnitud menor), la indeterminación de los datos debido a factores térmicos tiene una débil dependencia con la temperatura en esta región y además el espectro XANES es a la vez sensible a información

química y estructural. Por otra parte, dicha información puede ser inferida de manera mucho más directa y con un menor número de pasos para el procesamiento de los datos. En particular, todas estas características hacen que la espectroscopia XANES se convierta en una técnica sumamente atractiva para la realización de estudios *in situ*.

A pesar de la dificultad que representa la interpretación directa de un espectro XANES, recientemente se han mejorado las herramientas de simulación basadas en cálculos XANES *ab initio* como la que utiliza el código FEFF 8.2 (Ankudinov *et al.* 1998, Ankudinov *et al.* 2002). Los progresos hechos en el campo del cálculo teórico de los espectros XANES han hecho que surjan nuevas posibilidades para el estudio experimental de diferentes sistemas en general y en particular para el ZnFe₂O₄ (Waychunas *et al.* 2003, Stewart *et al.* 2007, Nakashima *et al.* 2007, Nakashima *et al.* 2007). En particular, dichos estudios representan una alternativa interesante frente a los más tradicionales experimentos de difracción de rayos X (DRX) *in situ* realizados en ZnFe₂O₄ nanocristalina. En efecto, la disminución de la intensidad y el ensanchamiento de las líneas de los patrones de DRX debido al desorden estructural, sumado a los efectos térmicos, dificultan la obtención de parámetros estructurales confiables tales que permitan analizar el grado de inversión de las espinelas durante los tratamientos térmicos.

En este capítulo presentamos un estudio de la ocupación catiónica de no equilibrio en ZnFe₂O₄ nanoestructurada y su relación con las características de los espectros XANES en el borde de absorción K del Zn y K del Fe. Los resultados XANES obtenidos, experimentales y por simulaciones, serán complementados con medidas XMCD y XANES en el borde K-Fe, EXAFS en los bordes K-Zn y K-Fe y con los resultados obtenidos por Mauricio B. Sturla en su trabajo de Diploma (2005), donde se caracterizaron las muestras por XRD, TEM, espectroscopia Mössbauer y medidas magnéticas. A través del excelente acuerdo obtenido entre los resultados experimentales y teóricos en el borde K-Zn mostramos la capacidad de esta técnica para seguir la transferencia $(\text{Zn}^{2+}) \rightarrow [\text{Zn}^{2+}]$, concomitantemente con el intercambio $[\text{Fe}^{3+}] \rightarrow (\text{Fe}^{3+})$, responsable de las propiedades magnéticas particulares que presenta la ferrita de cinc nanoestructurada.

5.2 Procedimiento Experimental

5.2.1 Preparación de las muestras

La nanoferrita de ZnFe₂O₄ (muestra 2ZF) fue sintetizada por el grupo del Dr. Marchetti en el CINDECA, UNLP. La muestra 2ZF fue obtenida por precipitación de mezclas acuosas de nitratos de cinc(II) y hierro(III) en una relación Zn/Fe de 1:2 que fueron hidrolizadas con amoníaco bajo agitación vigorosa. La suspensión fue procesada hidrotérmicamente en un autoclave de Teflón hasta una temperatura de 523K. El producto final fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a 353K. La muestra 2ZF10h fue realizada mediante una molienda mecánica de alta energía de la muestra 2ZF durante $t_m=10$ hs, en un molino horizontal Retsch MM2 siendo la cápsula y la bola de acero inoxidable. La relación de la masa de la bola al polvo colocado fue 10:1 y operó con una frecuencia de 40Hz. La muestra ZnFe₂O₄ masiva fue preparada utilizando una reacción de estado sólido convencional.

5.2.2 Caracterización experimental

Los difractogramas de rayos X se realizaron en el LANADI (IFLP). Se tomaron a temperatura ambiente utilizando un equipo Philips PW 1710 utilizando la línea Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å) en el rango de $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$, con un paso de 0.02° y una tiempo de conteo de 10s por paso. Con el propósito de la identificación de las fases, se utilizó la base de datos JCPDS para compuestos de referencia (Join Committee on Powder Diffraction Standards 2000).

Las medidas de microscopia electrónica de transmisión fueron realizadas en la CNEA por el Dr. Cabanillas con un microscopio JEOL JEM-200FX operando a 200 keV.

Las medidas magnéticas se realizaron en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) Quantum Design y un susceptómetro AC Lakeshore. Los espectros Mössbauer en ⁵⁷Fe fueron medidos en el modo de transmisión en un rango de temperaturas de 4.2 a 300 K. Los espectros fueron ajustados con líneas Lorentzianas por un programa de ajuste de cuadrados mínimos no lineal con restricciones.

Los espectros XANES y EXAFS en los bordes K-Fe (7112 eV) y K-Zn (9659 eV) se midieron a temperatura ambiente en el modo de transmisión usando un monocromador de Si

(111) con una apertura de rendijas de 0.3 mm en la línea D04A-XAFS1 del LNLS en Campinas, Brasil. La señal EXAFS se extrajo de los espectros de absorción de rayos X usando el programa Athena utilizando ventanas tipo kaiser-bessel en un rango de valores de k entre 2 a 12.5 Å⁻¹ con un peso de k^3 . Los ajustes a los datos experimentales se realizaron con el programa Artemis (Ravel & Newville 2005).

Las medidas XANES *in situ* en el borde K-Zn y las de XMCD en el borde K-Fe se realizaron en la línea D06A-DXAS (Tolentino *et al.* 2005). En esta línea un monocromador de cristal curvo selecciona un ancho de banda de unos cientos de eV alrededor del borde de absorción, dependiendo del ángulo de Bragg y el radio de curvatura como se comenta en el capítulo 2, sección 2.3. En el experimento de XMCD se utilizó un imán permanente con una intensidad de campo magnético de 0.9 T que rotaba alternativamente alineando el campo en el sentido del haz y en sentido contrario al mismo. El haz de rayos X fue colimado fuera del plano de la órbita de los electrones para obtener un grado de polarización circular del orden del 77%. Se midieron 800 espectros a fin de optimizar la relación señal/ruido. Los tratamientos térmicos se realizaron en una atmósfera controlada de oxígeno con un horno con lámparas especialmente diseñado con el propósito de realizar tratamientos térmicos en presencia de diferentes gases durante el experimento de absorción de rayos X (Meneses *et al.* 2006). El tratamiento térmico aplicado a la ferrita de cinc 2ZF10h consistió en un calentamiento a razón de 10K/min desde temperatura ambiente hasta 673K, manteniendo la muestra a esa temperatura por 60 min (etapa X, Fig. 13), luego se llevó a 773K manteniendo por otros 60 min (etapa Y, Fig. 13) y finalmente a 873K por 120 min (etapa Z, Fig. 13). Después de dicho tratamiento el horno fue apagado y la muestra se enfrió hasta la temperatura ambiente dentro del horno bajo flujo de oxígeno. El análisis de datos fue realizado sustrayendo el fondo en el preborde y rescaleando la absorbancia a través de la normalización de los espectros entre la línea de base y una región a aproximadamente 300 eV después del borde de absorción. Para el análisis PCA de los espectros XANES se utilizó el programa FACTOR (Fernández-García *et al.* 1995).

Las simulaciones del espectro XANES en el borde K-Zn fueron realizadas con el código FEFF 8.2 por Rogério J. Prado. El cálculo se realizó considerando el potencial de intercambio de Hedin-Lundqvist con una parte imaginaria de 0.5 eV para simular el ensanchamiento experimental (Roy & Gurman 2001). La aproximación $Z+1$ (Z , es el número atómico) para el átomo absorbente fue esencial a fin de poder reproducir adecuadamente los

tres primeros picos observados experimentalmente. Se utilizó un agregado de 57 átomos (de 0.57 nm de radio) para calcular el campo autoconsistente (SFC) del potencial atómico de *muffin-tin*, y un agregado de 185 átomos (radio 0.805 nm) en el cálculo completo de dispersión múltiple (FMS) del espectro XANES. Para el análisis de la convergencia del cálculo, se realizaron simulaciones de hasta 390 átomos (radio de 1.000 nm) y 112 átomos (radio de 0.650 nm) en el cálculo de FMS y el SCF, respectivamente, y éstas no mostraron ninguna diferencia con los resultados obtenidos para los agregados con menos átomos y son los que se presentan en la sección 5.4.2.

5.3 Resultados y Discusión

5.3.1 Caracterización de las muestras

5.3.1.1 Difracción de Rayos-X

La Figura 3 muestra los difractogramas de rayos X (XRD) de las muestras 2ZF y 2ZF10h junto a la referencia de ferritas de cinc masiva (*bulk*). Se comprobó la formación de una fase única de la espinela cúbica ZnFe₂O₄ (JCPDS, 22-1012). El ensanchamiento de las líneas revela que se alcanzaron tamaños nanométricos con el método de preparación hidrotérmico.

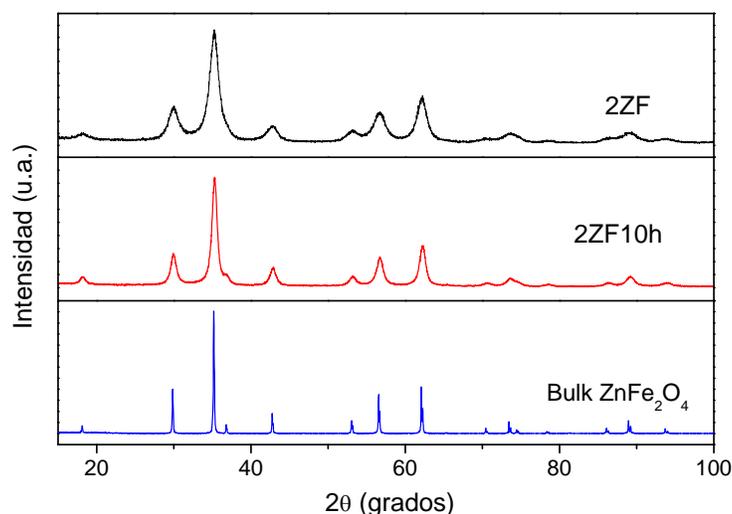


Figura 3: Difractogramas de las muestras 2ZF y 2ZF10h tal como obtenidas. Se incluye el ZnFe₂O₄ masivo a fines comparativos.

Se observa cualitativamente que la muestra 2ZF10h tiene líneas más estrechas que la 2ZF, producto del incremento en el tamaño de grano inducido por la molienda. Los tamaños de grano fueron obtenidos a partir de considerar los anchos integrados β , corregidos por la incertidumbre instrumental, de las reflexiones de Bragg más intensas ((220), (311), (511) y (440)) por medio de la ecuación de Scherrer (Klug & Alexander 1974). Se estimaron además las deformaciones promedio, $\varepsilon = \Delta d/d$ a partir de la relación $\beta = 4 \varepsilon \cdot \tan\theta$, donde d es la distancia entre planos cristalográficos (Snyder *et al.* 1999). Estos resultados se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Valores del tamaño de grano D , nivel de deformaciones ε y parámetro de red a ; estimados a partir del análisis de los datos de DRX.

Muestra	D (nm)	ε	a (Å)
2ZF	6 (1)	0.021 (6)	8.435 (3)
2ZF10h	13 (2)	0.01 (3)	8.435 (3)

El análisis de los datos de DRX indica que la molienda de la muestra 2ZF para obtener la 2ZF10h duplica el tamaño de grano promedio D , y paralelamente reduce las deformaciones, asociadas a tensiones residuales presentes en las nanopartículas.

5.3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes TEM mostradas en la Figura 4 evidencian partículas en un rango entre 4 a 20 nm de diámetro con tamaños promedios de 6 y 10 nm en las muestras 2ZF y 2ZF10h respectivamente. Los patrones de difracción de electrones muestran puntos brillantes a lo largo de los anillos circulares característicos de la estructura cúbica.

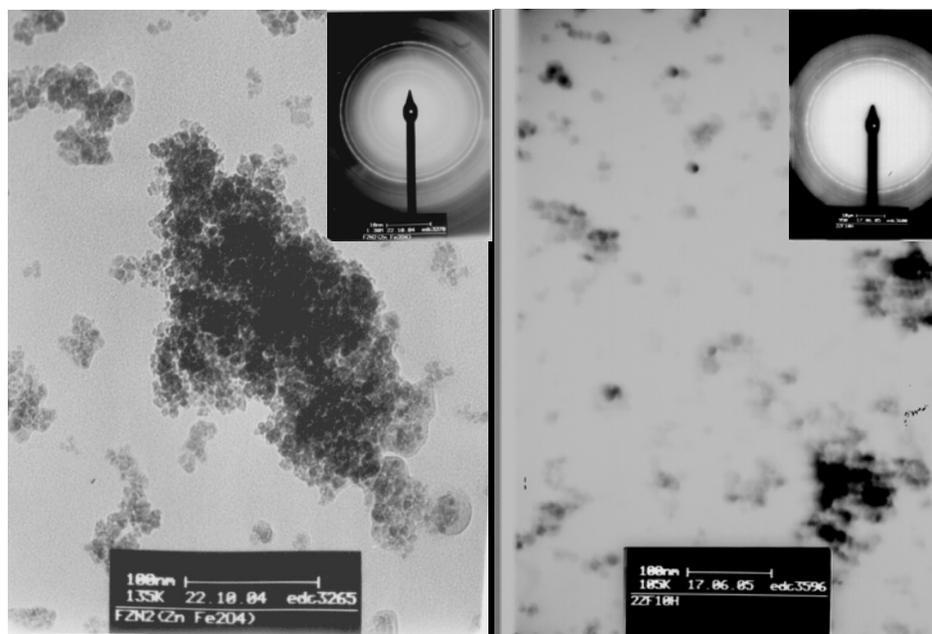


Figura 4: Imágenes TEM de las muestras ZZF y ZZF10h (izquierda y derecha respectivamente). En el recuadro interior se muestran las imágenes de difracción electrónica.

5.3.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer (para mayores detalles acerca de la técnica ver Apéndice 2) medidos a temperatura ambiente de ZZF y ZZF10h (Figura 5) consisten de un doblete central típico de Fe³⁺, de líneas anchas. No se encontraron evidencias de señales de hierro en estado de oxidación +2. En el procedimiento de ajuste de estos espectros se consideraron dos sitios cuadrupolares de líneas lorentzianas DI y DII cuyos parámetros se muestran en la Tabla 2. La componente DI, con un desdoblamiento cuadrupolar (QS) menor, puede asignarse a Fe³⁺ en sitios B de la espinela, mientras que la componente DII representa la contribución de núcleos de ⁵⁷Fe que poseen un entorno más distorsionado. La semejanza entre los corrimientos isoméricos (δ), sumado a los amplios anchos de las líneas no nos permite distinguir claramente entre contribuciones de hierros en sitios A y B.

Tabla 2: Parámetros Mössbauer ajustados a temperatura ambiente asumiendo dos sitios cuadrupolares DI y DII. δ es el corrimiento isomérico relativo al α -Fe. QS es el desdoblamiento cuadrupolar, Γ el ancho de línea y R las poblaciones porcentuales de los sitios. Los errores se indican con subíndices.

Muestra	δ_I (mm/s)	QS _I (mm/s)	Γ_I (mm/s)	R _I %	δ_{II} (mm/s)	QS _{II} (mm/s)	Γ_{II} (mm/s)	R _{II} %
ZnFe ₂ O ₄ (masiva)	0.35 ₁	0.35 ₁	0.30 ₁	100				
ZZF	0.34 ₁	0.40 ₁	0.32 ₁	70 ₅	0.34 ₁	0.71 ₁	0.38 ₁	30 ₄
ZZF10h	0.35 ₁	0.47 ₁	0.32 ₂	34 ₃	0.33 ₁	0.54 ₁	1.13 ₁₀	66 ₅

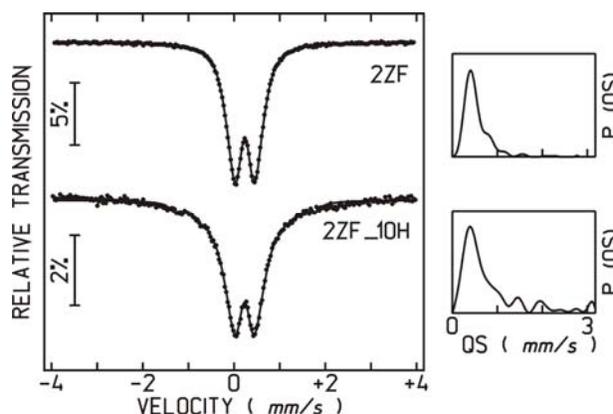


Figura 5: Espectros Mössbauer tomados a temperatura ambiente de las muestras 2ZF y 2ZF10h (izquierda). Los espectros fueron ajustados asumiendo una distribución de campos hiperfinos (derecha).

En efecto, el incremento de QS en las ZnFe₂O₄ nanocristalinas a medida que el tamaño de cristalita decrece puede tener diversos orígenes que hacen que las diferentes contribuciones sean difíciles de resolver (Ehrhardt *et al.* 2003). Esto es así debido a que: (i) los átomos de Fe ubicados en las interfaces o superficies de los granos tienen un entorno más distorsionado, (ii) la distribución catiónica de no equilibrio también distorsiona los sitios intersticiales modificando las distancias y los ángulos de enlace en los sitios A y B, (iii) el carácter magnético de la ferrita nanocristalina debido a la redistribución catiónica y (iv) efectos de relajación, todo esto contribuye al ensanchamiento de las líneas Mössbauer, Γ , tal como es observado. Estas contribuciones se pueden incluir suponiendo un modelo de ajuste a través de considerar una distribución de sitios cuadrupolares. En este caso observamos que el QS promedio aumenta y el ancho de la distribución, σ , se ensanchan con D . Resulta entonces, para la 2ZF, $\delta=0.34\text{mm/s}$, $QS=0.47\text{ mm/s}$ y $\sigma=0.39\text{mm/s}$. Mientras que en la 2ZF10h, $\delta=0.34\text{mm/s}$, $QS=0.81\text{ mm/s}$ y $\sigma=0.70\text{mm/s}$.

Observamos que a medida que la temperatura decrece el área relativa de los dobletes decrece favoreciendo una componente magnética a través de un proceso de relajación (Sturla 2005). Este comportamiento es típico de nanopartículas magnéticas, debido a la relajación superparamagnética de los momentos de las partículas. Considerando la temperatura de bloqueo, T_B (según la ventana temporal experimental de 10^{-9}s), como la temperatura a la cual las áreas relativas en las que las partes magnéticas y no magnéticas son iguales, T_B resulta cercano a 40K y 250K en las muestras 2ZF y 2ZF10h respectivamente.

En la Figura 6 se pueden apreciar los espectros Mössbauer registrados a 4.2K. Dichos espectros fueron ajustados con dos sextupletes de líneas anchas, los efectos de la relajación resultan despreciables. La forma de los espectros refleja la existencia de al menos dos componentes magnéticas, I y II (tabla 3).

Tabla 3: Parámetros Mössbauer ajustados a 4.2K asumiendo dos sextetes Lorentzianos I y II. δ es el corrimiento isomérico relativo al α -Fe. QS el desdoblamiento cuadrupolar, Γ el ancho de línea y R_I/R_{II} el cociente de las poblaciones porcentuales de los sitios. Los errores se indican con subíndices.

Muestra	B_I (T)	δ_I (mm/s)	$2\epsilon_I$ (mm/s)	Γ_I (mm/s)	B_{II} (T)	δ_{II} (mm/s)	$2\epsilon_{II}$ (mm/s)	Γ_{II} (mm/s)	R_I/R_{II}
2ZF	47.8 ₂	0.23 ₁	-0.05 ₁	0.62 ₂	50.7 ₂	0.21 ₁	-0.01 ₁	0.54 ₂	0.45
2ZF10h	50.1 ₂	0.19 ₁	-0.08 ₁	0.49 ₂	51.8 ₂	0.21 ₁	0.04 ₁	0.45 ₂	1.07

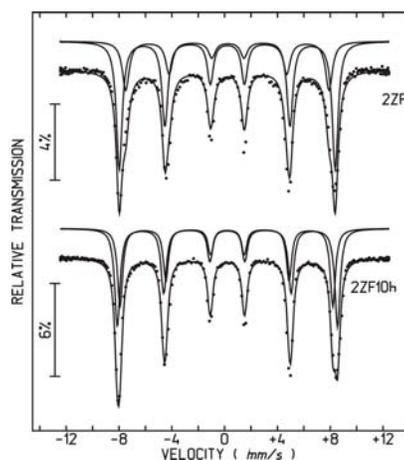


Figura 6: Espectros Mössbauer tomados a 4.2K de las muestras 2ZF y 2ZF10h. Los espectros fueron ajustados asumiendo dos sextetes con líneas Lorentzianas.

Asignamos el subespectro II, que tiene el campo hiperfino más intenso B_{hf} , a Fe^{3+} en sitios B, consecuentemente el subespectro I lo asignamos a iones de Fe^{3+} en sitios A. Puede verse además que el cociente de las áreas relativas de los sitios (A):sitios [B] se duplica de la 2ZF a la 2ZF10h, indicando la transferencia de Fe^{3+} desde los sitios B hacia los sitios A.

5.3.1.4 Medidas de magnetometría

La temperatura de bloqueo de los momentos magnéticos se estimó aquí como el máximo de la componente en fase de la susceptibilidad, siendo en este caso de 37K y 220K en las muestras 2ZF y 2ZF10h respectivamente (Figura 7).

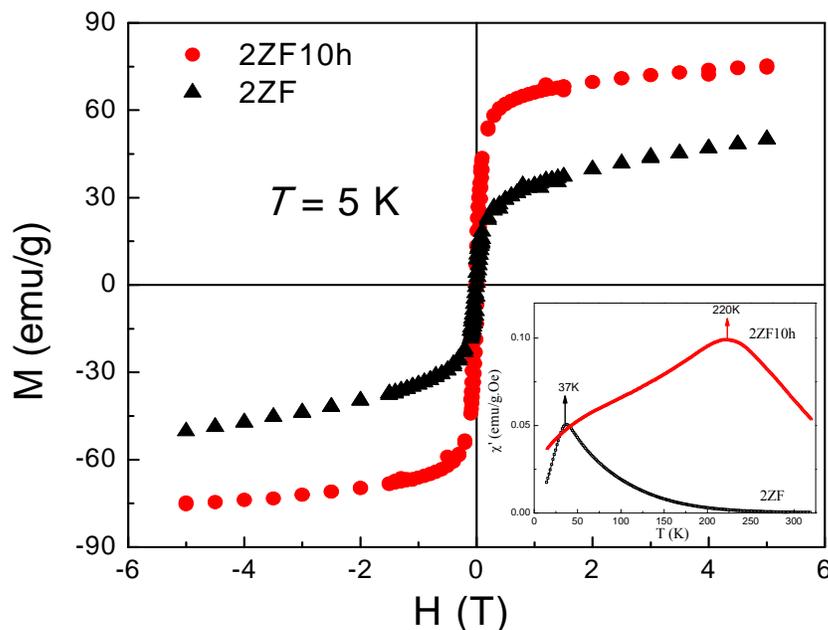


Figura 7: Ciclos de histéresis (M vs. H) tomados a 5K de las muestras 2ZF y 2ZF10h. En el recuadro pueden verse las medidas de la componente en fase de la susceptibilidad.

El progresivo incremento¹ de T_B refleja que el tamaño magnético también crece con la molienda. La forma de “S” que muestran las curvas de M vs. H (figura 7) da cuenta de estados magnéticos con magnetización espontánea. Además, la respuesta magnética también se incrementa a mayor tiempo de molienda (Sturla 2005, Stewart *et al.* 2007a) como puede verse por el aumento en la magnetización de saturación M_S (a 5K, $M_S=35$ y 68 emu/g para las muestras 2ZF y 2ZF10h, respectivamente). También se observa un incremento en la dureza magnética con el tamaño (los campos coercitivos son 87 Oe y 198 Oe para las muestras 2ZF y 2ZF10h, respectivamente).

5.3.1.5 Medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD)

El análisis de la absorción de la radiación en función de la orientación del espín del átomo absorbente puede ser utilizada para determinar cuali y cuantitativamente las propiedades ferro o ferrimagnéticas en los estados electrónicos desocupados. En el caso del borde K-Fe, puesto que las características magnéticas se sondan por promover transiciones

¹ Hay determinaciones intermedias a tiempos menores que marcan esta tendencia (Sturla 2005).

electrónicas desde el nivel 1s a las bandas 4p, el magnetismo solamente podrá ser debido al acoplamiento espín-orbita en el estado final. Las medidas XMCD (para mayores detalles ver el capítulo 2, sección 2.4.4) en espinelas también permiten identificar simetrías de sitios por las estructuras cercanas al borde de absorción.

Nuestros resultados muestran la primera evidencia de señal dicroica en el borde K-Fe reportado en ferritas de cinc, siendo que trabajos anteriores en ZnFe_2O_4 masivo revelan la ausencia de señal debido a su comportamiento antiferromagnético (Matsumoto *et al.* 2000). Las medidas XMCD a 10K en el borde K-Fe para ambas muestras están presentados en la Figura 8. Observando la Figura podemos ver sobre el eje derecho la señal XMCD de las muestras 2ZF y 2ZF10h (en negro y rojo, respectivamente) superpuesta al espectro de absorción de una de estas muestras sin campo aplicado (azul) que esta sólo a efecto de identificar visualmente las regiones en energía donde hay una contribución de la señal.

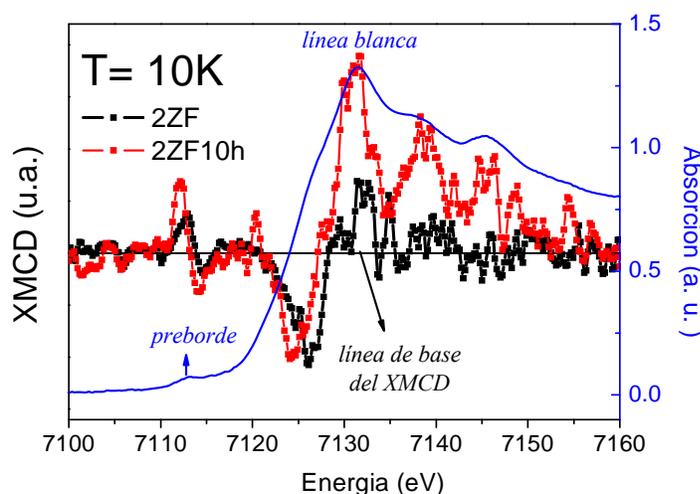


Figura 8: Espectros XANES de una muestra sin campo (azul) y señal XMCD a 10K de las muestras 2ZF (negro) y 2ZF10h (rojo). Se indica la línea de base del XMCD, hacia arriba de ella consideramos la contribución como positiva y hacia abajo como negativa.

Iniciamos la medida con el campo orientado en la dirección del haz de rayos X. La medida consiste en hacer incidir un haz circularmente polarizado sobre la muestra e ir tomando espectros XANES alternando el campo y manteniendo fija la polarización del haz. La diferencia de los espectros XANES en una orientación del campo y la opuesta es la señal que en definitiva se muestra en la figura 8 y que generalmente deviene de un gran número de medidas. La región del preborde consiste en una señal de positiva a negativa, respecto a la

línea de base del XMCD, que tiene su origen en los átomos de hierro coordinados tetraédricamente, en concordancia con los resultados Mössbauer. La región de la línea blanca muestra una señal de negativo a positivo que se observa también en otro tipo de espinelas (Matsumoto *et al.* 2000). Es de destacar que se detectaron señales dicroicas a temperatura ambiente en ambas nanoferritas, la diferencia en intensidad relativa de la señal está asociada a una mayor respuesta magnética de la muestra 2ZF10h. Este análisis coincide con el obtenido a través las medidas magnéticas y Mössbauer que indica que existe un orden ferrimagnético en ambas ferritas nanoestructuradas.

5.3.1.6 Medidas de absorción de rayos X en la región lejana al borde absorción (EXAFS)

Se realizaron medidas EXAFS con el objeto de determinar cuantitativamente el grado de inversión y determinar la naturaleza de los entornos de Fe y Zn (tipo y número de vecinos y distancias interatómicas). Las Transformadas de Fourier (TF) de la oscilación EXAFS $\chi(k)$ sin corrección de fase en los bordes K-Fe y K-Zn pueden verse en la figura 9 y los resultados de los ajustes están resumidos en las tablas 4 y 5, respectivamente.

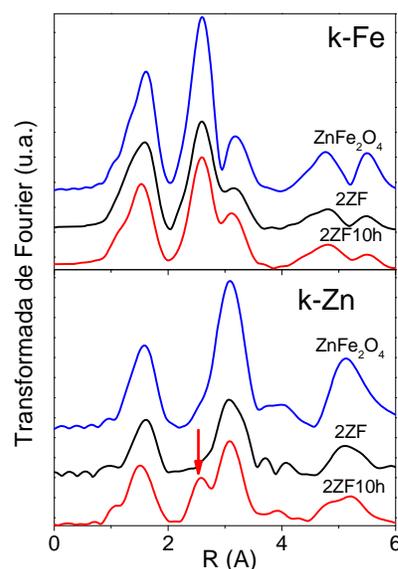


Figura 9: Transformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes K del Fe y del Zn de las muestras ZnFe_2O_4 masivo (azul), 2ZF (negro) y 2ZF10h (rojo). La flecha indica la nueva esfera de coordinación debida a un aumento de la población de Zn en los sitios B.

En acuerdo con resultados EXAFS en ZnFe₂O₄ nanoestructurada reportados previamente (Jeyadevan *et al.* 1994, Oliver *et al.* 2000, Ammar *et al.* 2004), observamos una reducción en la intensidad de los picos más importantes en las TF de los espectros correspondientes a 2ZF y 2ZF10h, en comparación con el ZnFe₂O₄ masivo. Este resultado generalmente se encuentra asociado con la presencia de una estructura local distorsionada de los átomos presentes en la superficie de la partícula para el caso de dimensiones en la escala nanométrica, donde los efectos de superficie son apreciables (típicamente de pocos nanómetros). Idealmente en su estado normal la espinela ZnFe₂O₄ posee los átomos de cinc tetracoordinados por oxígenos a 1.996 Å, con doce átomos de hierro como segundos vecinos a 3.500 Å. Por su parte, los átomos de hierro en esta estructura se encuentran rodeados por seis oxígenos a 2.018 Å y tienen por segundos vecinos seis átomos de hierro a 2.995 Å. Observamos que los espectros EXAFS son semejantes a los de la muestra masiva, indicando que su estructura se mantiene localmente en la muestra nanoestructurada (tablas 4 y 5). Sin embargo, se observa un pico adicional en la TF del borde K-Zn de la muestra 2ZF10h (véase la flecha en la fig. 8). Si consideramos átomos de Zn ocupando sitios B, aparece un nuevo entorno de Fe vecinos a 2.980Å del átomo central de Zn. Dada la semejanza con la distancia al átomo absorbente obtenida como resultado del ajuste (tabla 5) podemos asociar este nuevo sitio a Zn octaédricamente coordinado, en forma semejante a lo que ya fuera informado (Jeyadevan *et al.* 1994, Oliver *et al.* 2000, Ammar *et al.* 2004). El hecho que este pico se resuelva tan claramente indica que a tenido lugar una importante transferencia (Zn)→ [Zn] en la muestra 2ZF10h. A partir del ajuste EXAFS en ambos bordes podemos determinar el grado de inversión, *c*, considerando en el ajuste el número de coordinación N obtenido en el primer entorno de oxígenos del Fe y el Zn (Tablas 4 y 5).

Tabla 4: Ajustes EXAFS en el borde k-Fe. N es el número de coordinación, R es la distancia desde el átomo central, σ^2 es el factor de Debye-Waller, E_0 el corrimiento en energía y *c* es el grado de inversión determinado de acuerdo al ajuste en este borde.

Muestra	Capa	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2) \times 10^{-2}$	E_0	<i>c</i> (%)
2ZF	O	5.5 ± 0.9	1.96 ± 0.03	0.7 ± 0.2	-5 ± 2	25
2ZF10h	O	5.8 ± 0.9	1.97 ± 0.03	0.8 ± 0.2	-5 ± 2	40

Tabla 5: Ajustes EXAFS en el borde k-Zn. *c* es el grado de inversión determinado de acuerdo al ajuste en este borde.

Muestra	Capa	N	R (Å)	σ^2 (Å ²) x 10 ⁻²	E ₀ (eV)	<i>c</i> (%)
2ZF	O *	4.4 ± 0.8	2.01 ± 0.02	0.66 ± 0.02	6±1	20
	Fe	13 ± 2	3.51 ± 0.01	1.08 ± 0.02	6±1	
	O	13 ± 2	3.54 ± 0.01	1.08 ± 0.02	6±1	
	Zn	4.4 ± 0.8	3.66 ± 0.01	1.08 ± 0.02	6±1	
2ZF10h	O *	4.9 ± 0.8	2.04 ± 0.02	0.9 ± 0.2	3.6±0.8	45
	Fe	0.8 ± 0.4	2.94 ± 0.03	0.3 ± 0.1	-2.6±0.8	
	Fe	11 ± 2	3.49 ± 0.01	1.0 ± 0.2	3.6±0.8	
	O	11 ± 2	3.52 ± 0.01	1.0 ± 0.2	3.6±0.8	
	Zn	3.8 ± 0.8	3.62 ± 0.01	1.0 ± 0.2	3.6±0.8	

* Se utilizó el tercer cumulante para ajustar estas capas. Los valores obtenidos fueron (7±2) x10⁻⁴ y (8±3) x10⁻⁴ en 2ZF y 2ZF10h, respectivamente.

La disminución del número de coordinación de la capa de oxígenos primeros vecinos del Fe constituye una evidencia de la migración de átomos de Fe hacia sitios A, ya que en estos sitios el Fe posee una coordinación menor de oxígenos primeros vecinos. Un incremento en la coordinación del Zn en la capa de oxígenos primeros vecinos, también induce a considerar que existe una inversión de sitios. Los estados intermedios de inversión pueden expresarse por el parámetro de inversión *c* como (Zn_{1-*c*}Fe_{*c*})[Zn_{*c*}Fe_{2-*c*}]O₄. Teniendo en cuenta que los cationes están en sitios con coordinación 4 (sitios A) o coordinación 6 (sitios B) es posible determinar el grado de inversión *c* haciendo uso de una regla de la palanca, con relación a los números de coordinación calculados por los ajustes EXAFS en la primera esfera de coordinación de oxígenos de cada catión: $N_{Fe} = 4c + 6(1 - c)$ para el Fe y $N_{Zn} = 4(1 - c) + 6c$ para el Zn. Los resultados se muestran en las tablas 4 y 5 donde se observa un el buen acuerdo entre los valores obtenidos independientemente en cada borde de absorción. Es de destacar, además, que el grado de inversión aproximadamente se duplica al comparar la muestra 2ZF con la 2ZF10h. Esta diferente inversión en cada caso concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer, adonde se determina la misma relación entre el cociente de las áreas de los sitios A y B entre una muestra a la otra.

Hasta aquí todos los resultados anteriores indican que la molienda mecánica de ZnFe₂O₄ nanoestructurada produce un incremento en los tamaños de grano y magnético pero aún manteniendo las dimensiones en escala nanométrica y, al mismo tiempo, genera un aumento de la inversión. Generalmente, el incremento en la inversión en las nanoferritas de

cinc ha estado asociado en forma directa a la disminución del tamaño de partícula (o grano) (Chinnasamy *et al.* 2000, Ehrhardt *et al.* 2002, Ehrhardt *et al.* 2003, Hoffman *et al.* 2004, Ammar *et al.* 2004). Sin embargo, los resultados obtenidos aquí indican el efecto opuesto, esto es, un incremento en el tamaño de grano D y, al mismo tiempo, un aumento en la inversión. De este modo se muestra hasta aquí que un incremento en el grado de inversión no está directamente asociado con un efecto de superficie, sino que está asociado al proceso de síntesis. Este punto constituye un aspecto estructural del sistema de estudio que no estaba claro en estudios previos (Chinnasamy *et al.* 2000, Hoffman *et al.* 2004, Roy *et al.* 2006, Ammar *et al.* 2004). Podemos inferir que aún cuando la molienda de alta energía habitualmente tienda a disminuir el tamaño de partícula en muestras masivas, en este caso, actúa sobre las nanopartículas favoreciendo la coalescencia de las mismas, incrementando los tamaños, aumentando la inversión y creado un estado metaestable de no equilibrio en cuanto a la inversión obtenida como función del tamaño.

5.3.2 Resultados XANES, experimentos y simulaciones

Dado que este apartado constituye parte de nuestro aporte original al estudio de este sistema es que decido separarlo de la caracterización que veníamos haciendo de las muestras. A continuación, analizaremos cómo la estructura cercana a los bordes K de absorción de rayos X de Fe y de Zn en la ferrita de cinc nanoestructurada, se ve afectada por la inversión de la misma. En las figuras 10 y 11 se muestran los espectros XANES en los bordes K-Fe y K-Zn, de las muestras 2ZF, 2ZF10h y ZnFe_2O_4 masivo.

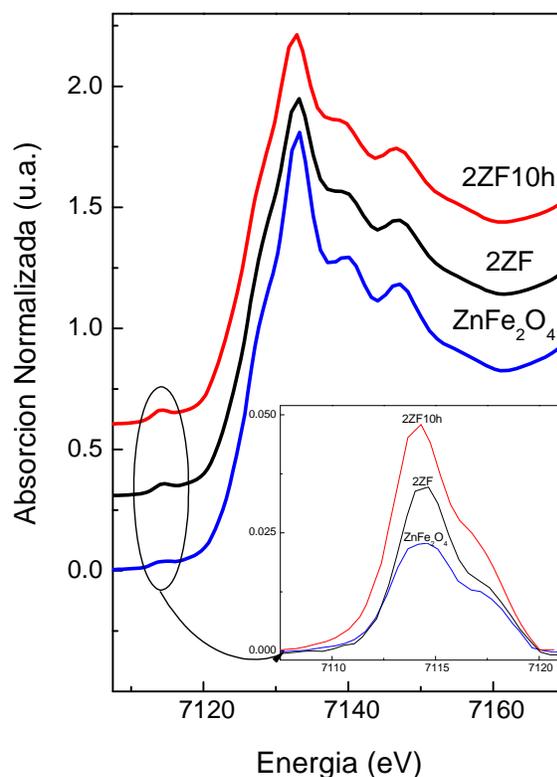


Figura 10: Espectros XANES en el borde K-Fe de las muestras 2ZF, 2ZF10h y ZnFe_2O_4 masivo. En el recuadro se ve una ampliación de la región del preborde después del descuento de la contribución del salto en el borde de absorción.

El ensanchamiento de los picos característicos del espectro XANES correspondientes a las muestras respecto al ZnFe_2O_4 masivo, en ambos bordes de absorción, está probablemente relacionado a la distribución catiónica en un entorno de sitios localmente distorsionados, cuya energía de transición varía de acuerdo a la longitud de enlace promedio (Waychunas *et al.* 1983). La estructura del preborde del K-Fe proviene de la transición cuadrupolar electrónica $1s \rightarrow 3d$ y la transición dipolar $1s \rightarrow 3d/4p$ (orbitales híbridos) (De Groot 2001). En acuerdo con los resultados Mössbauer, el corrimiento del preborde resulta compatible con el estado de oxidación de Fe^{3+} (Wilke *et al.* 1983). Observamos que el área de los prepicos aumenta progresivamente siguiendo el orden $2\text{ZF}10\text{h} > 2\text{ZF} > \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ masivo (ver el recuadro de la figura 10), siendo que el área del prepico de la muestra 2ZF10h resulta un 50% mayor al área correspondiente de la muestra 2ZF. Dicho aumento se debe al

incremento de la mezcla de orbitales $p-d$ y a que el Fe no ocupe solamente sitios con simetría de inversión (sitios A). Por encima del borde, la disminución de la amplitud de la línea blanca es también indicativo de la presencia de Fe^{3+} en un entorno tetracoordinado (De Groot 2001), no existiendo otras diferencias entre espectros remarcables en el borde K-Fe.

Las diferencias más notables debido al intercambio catiónico en ZnFe_2O_4 se observan en el espectro XANES adquirido en el borde K-Zn. Dichos experimentos reflejan la transición electrónica en el cinc desde niveles internos $1s$ a estados desocupados de tipo p . El espectro XANES en el borde K-Zn correspondiente a ZnFe_2O_4 masivo presenta tres picos claramente resueltos alrededor de 9664, 9668 (obsérvese la línea A_1 en las Figs. 11 y 12) y 9672 eV, además de un hombro posterior cercano a 9677 eV en el entorno de la línea blanca (línea A_2 en las Figs. 11 y 12), además de estructuras adicionales a mayores energías (Waychunas *et al.* 1983). El espectro XANES correspondiente a 2ZF muestra algunas diferencias respecto al espectro de ZnFe_2O_4 másico en el segundo pico y en el hombro posterior (Fig. 11). Estas diferencias se vuelven más notorias en el espectro de la muestra más invertida 2ZF10h, donde observamos que las posiciones de los picos se mueven ligeramente hacia menores energías y el segundo pico aumenta notablemente su intensidad y el hombro posterior decrece. En este caso podemos identificar claramente que con el incremento de la inversión se produce paralelamente un aumento en la línea A_1 y una disminución en la línea A_2 , indicadas por las flechas en la Fig. 11.

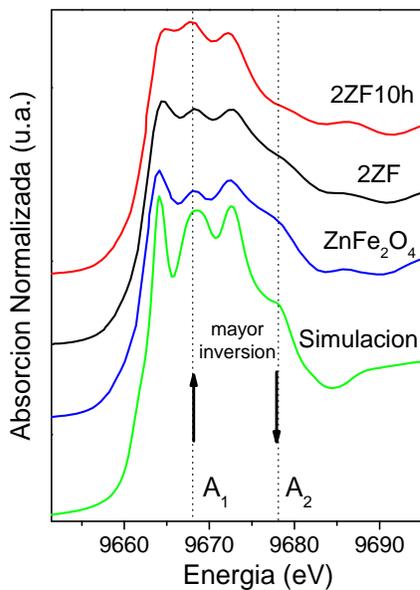
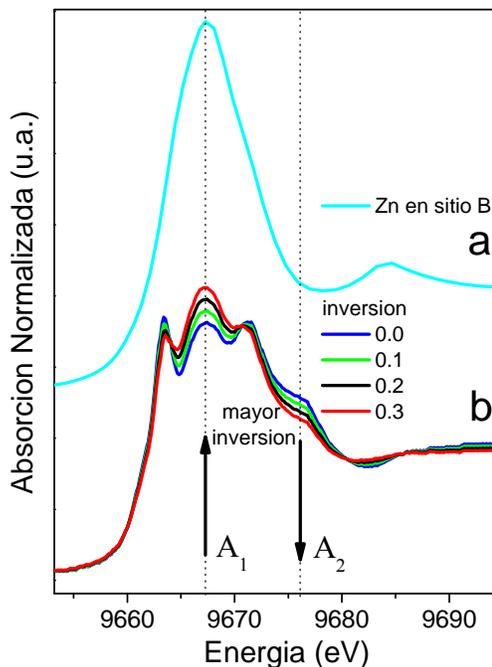


Figura 11: Espectros XANES en el borde k-Zn de las muestras 2ZF, 2ZF10h y ZnFe₂O₄ masivo y los resultados de las simulaciones XANES para el espectro de la ZnFe₂O₄ masiva calculados utilizando el código FEFF 8.2 (Ankudinov *et al.* 1998, Ankudinov *et al.* 2002).

Figura 12: Simulaciones teóricas de los espectros XANES en el borde K-Zn: Para un átomo de Zn reemplazando sustitucionalmente uno de Fe en los sitios B en la estructura del ZnFe₂O₄ masivo (a) y la superposición de el espectro teórico del ZnFe₂O₄ masivo sumado al del Zn en sitios B usando diferentes pesos: 0.0, 0.1, 0.2 y 0.3 (b).



Para ahondar en la interpretación de estos resultados experimentales acerca de los efectos de la inversión, realizamos simulaciones del XANES usando el código FEFF 8.2 (Ankudinov et al. 1998, Ankudinov et al. 2002) que se basa en cálculos *ab-initio*. Durante el proceso de simulación, la espinela normal fue utilizada como estructura modelo. El espectro de absorción simulado para átomos de Zn en sitios A fue obtenido usando dicha estructura. Por otro lado, para calcular el espectro de un átomo de Zn en un sitio octaédrico B, se substituyó un átomo de Zn por uno de Fe en la estructura modelo, el que a su vez fue considerado como átomo absorbente en los cálculos.

La figura 11 muestra el espectro XANES obtenido teóricamente mediante la simulación de la estructura de la espinela normal ZnFe_2O_4 . Los datos teóricos debieron ser corridos en energía de modo que haya un mejor acuerdo con los datos experimentales, y todos los demás datos teóricos obtenidos se corrieron el mismo valor. Mediante una simple inspección de las características cualitativas del espectro de absorción resulta evidente el gran acuerdo entre los datos experimentales y resultados de la simulación. En la Figura 12 se muestra, además, que los resultados simulados presentan la misma tendencia que los resultados experimentales respecto al incremento en la inversión (esto es, la transferencia de átomos de Zn de simetría T_d a O_h). Dicha figura muestra también el cálculo teórico de un átomo de Zn que sustituye a un Fe en un sitio octaédrico en la estructura de la espinela normal (Fig.12 (a)). Puede verse aquí la coincidencia entre la energía correspondiente al segundo pico en la estructura del ZnFe_2O_4 (línea A_1) y la línea blanca del Zn substituyendo al Fe en la estructura del ZnFe_2O_4 . La substitución de la segunda y/o la cuarta esfera de coordinación alrededor del átomo absorbente central no produce cambios significativos en el espectro XANES, aunque se registra una leve variación en las alturas relativas de los tres picos principales cercanos al borde de absorción.

El efecto del aumento de población de Zn en los sitios B en ZnFe_2O_4 sobre el espectro XANES teórico (Fig.12 (b)), fue calculado a través de un promedio pesado entre el espectro de absorción del Zn en la espinela en estado normal (Zn ocupando sitios A, mostrado en la Fig. 10) y el espectro correspondiente a la configuración de un átomo absorbente de Zn substituyendo un átomo de Fe en un sitio B (Fig. 12 (a)). Los cuatro espectros mostrados en la Fig. 12 (b) fueron obtenidos utilizando diferentes pesos de 0.0, 0.1, 0.2 y 0.3 para Zn en sitios B (que se corresponde al grado de inversión de la estructura), y consecuentemente pesos de 1.0, 0.9, 0.8 y 0.7 para Zn en los sitios de equilibrio A. Las flechas en la Figura 12 indican la

tendencia de las características más importantes de los espectros XANES con el aumento de la inversión. Los resultados muestran no solamente el incremento en la intensidad a 9666.3 eV (línea A₁ Figs. 11 y 12) sino además la reducción en la amplitud del hombro posterior cercano a 9676.7 eV (línea A₂ Figs. 11 y 12), con el incremento en la concentración del Zn en los sitios de equilibrio del Fe en la ZnFe₂O₄. Ambas tendencias coinciden con las observadas experimentalmente, evidenciando la importancia de las alteraciones de la estructura local en las ferritas de cinc nanoestructuradas que conllevan una importante transferencia de cationes de Zn desde sitios A hacia sitios B modificando la estructura electrónica como sugieren los resultados de las simulaciones realizadas. Es importante mencionar que cuando consideramos un peso de 0.5 para Zn en sitios octaédricos B las características del espectro XANES desaparecen y una única línea blanca en 9666.3 eV domina la forma del espectro.

Resumiendo, esta investigación detallada de los espectros de absorción de rayos X, tanto en el borde K-Fe como en el borde K-Zn, nos da una prueba directa de la utilidad única que representa un experimento XANES como herramienta para determinar cuali y semicuantitativamente el grado de inversión de la ferrita de cinc. En particular, la identificación de las características de los espectros XANES en el K-Zn demuestran que tanto en forma experimental como teórica que cuanto más invertida este una ferrita más altera las características de su espectro, incrementando el pico A₁ y disminuyendo el hombro A₂. Esto se comprobó para otros espectros no mostrados aquí con diferentes tiempos de molienda (menor a 10 h) y consecuentemente distintos grados de inversión (menor a la de la 2ZF10h), esta característica del XANES está directamente asociada al grado de inversión de la ferrita. Por otro lado, cabe mencionar que al poco tiempo que estos resultados fueran publicados (Stewart *et al.* 2007) Nakashima *et al.* (2007a, 2007b) mostraron resultados similares en cuanto al cambio de la forma del espectro con la inversión aunque utilizando otro método de cálculo *ab-initio*. Estos autores comparan sus resultados teóricos con resultados experimentales de films de ZnFe₂O₄ preparados por deposición, llegando a determinar el grado de inversión mediante el ajuste de las características del espectro XANES.

Por tanto, las características del espectro XANES son intensificadas por el intercambio catiónico originado por las transferencias del tipo (Zn²⁺)→[Zn²⁺] y [Fe³⁺]→(Fe³⁺), que tienen lugar preservando el orden estructural de largo alcance en las ferritas. Luego, las interacciones de superintercambio [Fe³⁺]—O²⁻—(Fe³⁺) emergen y le confieren a la ZnFe₂O₄ un comportamiento magnético ferrimagnético o de tipo vidrio de

espín (Hoffman *et al.* 2004, Widatallah *et al.* 2008). La gran ocupación del Zn en los sitios octaédricos que encontramos produce una ruptura en los caminos de superintercambio A-B por la presencia de iones no magnéticos Zn^{2+} que además de producir una distribución no homogénea en la inversión, permite la existencia de regiones donde las interacciones ferrimagnéticas A-B o antiferromagnéticas B-B pueden coexistir (Shim *et al.* 2006).

5.3.3 Estudios XANES *in situ* de la transición desorden→orden en ferritas de cinc nanoestructuradas

El estudio fundamental de los mecanismos que favorecen la distribución catiónica de no equilibrio en compuestos del tipo espinela son relevantes no sólo desde un aspecto básico sino también por las ulteriores aplicaciones basadas en estos materiales que requieren una respuesta magnética controlada o una regulación en la temperatura de orden. En particular, la degradación magnética de las ferritas puede limitar ciertas aplicaciones (Lee *et al.* 2006), por lo cual resulta importante caracterizar el rango de estabilidad del estado magnético desordenado. En contraposición al vasto número de publicaciones en ferritas de cinc nanoestructuradas sólo existen unos pocos estudios que investigan acerca de su estabilidad térmica (Šepelák *et al.* 2004, Philip *et al.* 2007). Šepelák *et al.* (2004) estudiaron la cinética de una muestra desordenada de ZnFe_2O_4 nanoestructurada obtenida por molienda de alta energía. Mediante estudios XRD *in situ* en aire encontraron que el rango de estabilidad se extiende por encima de 600K. Recientemente, Philip *et al.* (2007) utilizando también estudios XRD *in situ*, observaron que ZnFe_2O_4 nanoestructurada inicialmente en estado normal evoluciona hacia un estado parcialmente invertido a través de un tratamiento térmico en vacío. Estos autores además mostraron que la redistribución catiónica comienza a 1073K. Por otro lado, Pavese *et al.* (2000) fueron quienes habían reportado previamente un estudio acerca del comportamiento termodinámico de la transición de orden→desorden activada térmicamente en una ferrita de cinc masiva. Mediante la utilización de la técnica de difracción de neutrones *in situ* detectaron que el incremento en el parámetro de inversión ocurre por encima de los 800K y se incrementa progresivamente hasta los 1500K. Estas investigaciones *in situ* y otras que conciernen a efectos de recocidos en espinelas de ZnFe_2O_4 desordenada (Tung *et al.* 2002, Nakashima *et al.* 2007a, Nakashima *et al.* 2007b), aportaron una información significativa sobre la estabilidad térmica de distribuciones particulares de cationes. Sin embargo, no es posible una comparación definitiva entre dichos resultados

debido a que el material de partida es diferente o se utilizan diferentes condiciones experimentales. Resultan así necesarios nuevos estudios para una correcta y completa interpretación de los mecanismos puestos en juego en la transición de segundo orden que tiene lugar en compuestos de ZnFe_2O_4 y que como consecuencia de esto alteran fuertemente su magnetismo.

Habiendo establecido claramente la vinculación entre la inversión de ZnFe_2O_4 y las características en el espectro XANES en el borde K-Zn (Stewart et al. 2007) nos abocaremos ahora a investigar la estabilidad térmica de la ferrita parcialmente invertida ($c=0.4$) 2ZF10h a partir de estos conocimientos previos.

Para alcanzar tal fin, se realizó un tratamiento térmico sobre la ferrita de cinc 2ZF10h que consistió en un calentamiento a razón de 10K/min desde temperatura ambiente hasta 673K, manteniendo la muestra a esa temperatura por 60 min (etapa X, Fig. 13), luego se llevó a 773K manteniendo por otros 60 min (etapa Y, Fig. 13) y finalmente a 873K por 120 min (etapa Z, Fig. 13). Después de dicho tratamiento el horno fue apagado y la muestra se enfrió hasta la temperatura ambiente dentro del horno bajo flujo de oxígeno.

El estudio XANES *in situ* siguió la evolución de los espectros del borde K-Zn de la nanoferrita 2ZF10h. Observamos que a medida que la temperatura del tratamiento se incrementa la muestra 2ZF10h, nanocrystalina y desordenada, ordena los cationes lo que lleva la muestra a reconvertir la estructura hacia un estado similar al de la ferrita de cinc normal, como lo demuestran las alteraciones progresivas en la forma del XANES, el pico del medio decrece (A_1) y el hombro posterior (A_2) se vuelve más notorio. Esta tendencia puede ser visualizada en las curvas de nivel de los espectros de absorción en función del tratamiento (Figura 14). En ellas podemos distinguir un estado inicial con una línea central ubicada en alrededor de 9668 eV, mientras que en el estado final se ven claramente los tres picos y el hombro posterior que caracterizan los espectros XANES de la ferrita de cinc normal (ver Figs. 11 y 14). Este comportamiento es justamente el opuesto al que ocurre al incrementarse la inversión (Stewart *et al.* 2007). Considerando nuestros resultados previos, interpretamos dicha alteración como una indicación de que durante el tratamiento el Zn cambia su entorno local de una simetría tipo octaédrica hacia una tetraédrica (O_h a T_d).

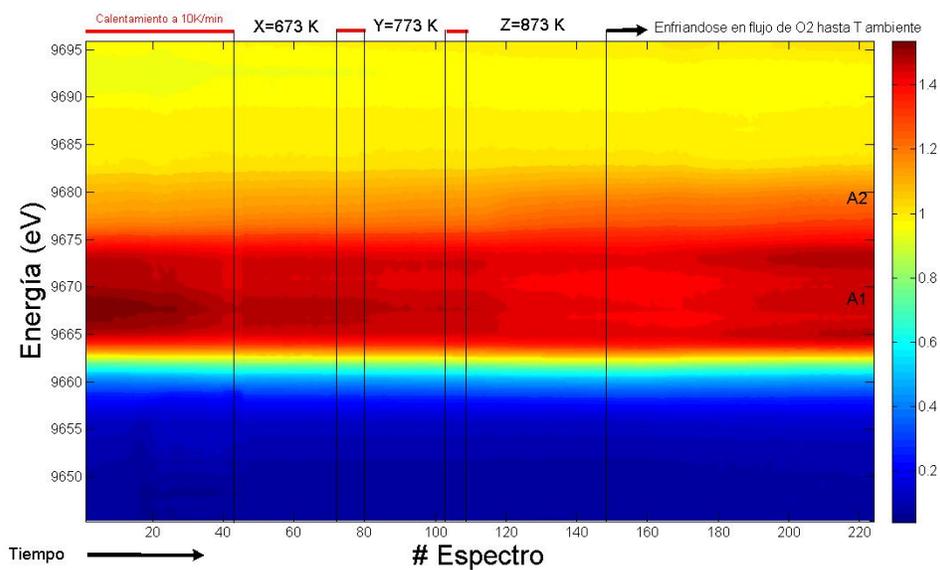


Figura 13: Mapa de curvas de nivel de los espectros de absorción *in situ* tomados durante el tratamiento en atmósfera de O₂. Los pasos de calentamiento X, Y y Z son indicados arriba del gráfico. La velocidad de calentamiento fue de 10K/min. La región azul es la correspondiente al preborde mientras que la región rojo oscuro es la de máxima intensidad en el espectro de absorción. La discontinuidad de la línea blanca entre el espectro 40 a 47 se debió a una saturación en la intensidad.

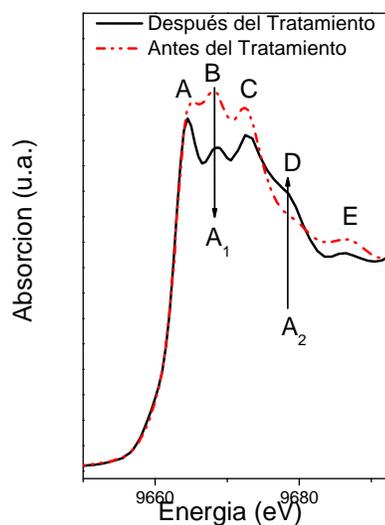


Figura 14: Medidas XANES *ex situ* en el borde K-Zn tomadas a temperatura ambiente antes y después del tratamiento *in situ* sobre la ferrita de cinc nanoestructurada ZZF10h.

Para cuantificar la transición desorden→orden activada térmicamente hicimos un análisis de componentes principales (PCA). Como comentamos en el capítulo 2, PCA consiste en una metodología estadística aplicada a un conjunto de espectros normalizados y calibrados (Malinowski & Howery 1980), que resulta una herramienta importante para reconocimiento de componentes independientes que permiten reproducir todos los datos XANES bajo análisis. A fin de identificar las diferencias en las características del espectro XANES en el borde K-Zn de los espectros a lo largo del tratamiento utilizamos el programa FACTOR (Fernández-García et al. 1995), seleccionando alrededor de 20 espectros a lo largo del tratamiento equidistantes temporalmente uno de otro.

Tabla 6: Autovalores obtenidos por PCA, su varianza, el porcentaje de relevancia (%SL) y el factor IND, la función empírica utilizada para determinar el número de componentes (n).

n	autovalor	Varianza ^a	%SL	IND x 10 ⁻⁴
1	1697.7	99.966	0.0	0.740
2	0.53851	0.032	0.0	0.217
3	0.013794	0.001	6.06	0.202
4	0.0091835		5.51	0.185
5	0.0057103		5.24	0.168
6	0.0030411		7.10	0.158
7	0.0009242		25.78	0.175
8	0.0007361		27.32	0.199
9	0.00054870		30.84	0.234
10	0.00033881		40.32	0.294

^aVarianzas menores que 10⁻³ no son reportadas.

La tabla 6 muestra los autovalores calculados con su respectiva varianza, su porcentaje de relevancia (%SL) y el IND, una función empírica utilizada para ayudar a decidir el número de componentes del conjunto de datos ingresado. Asumiendo un 5% de tolerancia para %SL el método PCA indica la presencia de dos componentes principales a lo largo del tratamiento. Pero el indicador IND sugiere que podrían existir 7 componentes. Sin embargo el grado de importancia de estas componentes puede ser testeado visualmente examinando la matriz de componentes abstractas (Fig. 15) para descartar alguna de dichas componentes.

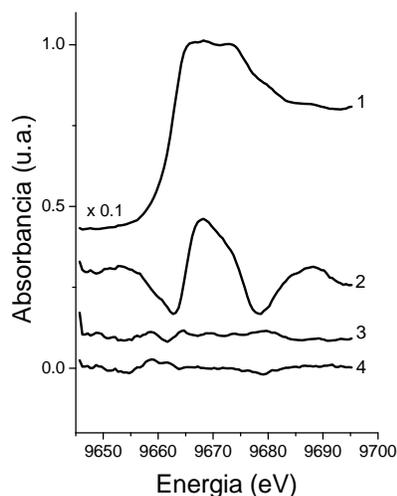


Figura 15: Matriz de las componentes abstractas para un conjunto de espectros seleccionados del tratamiento térmico de la muestra 2ZF10h en borde K-Zn. El espectro superior (1) se multiplica por 0.1 a efectos de visualizar mejor las otras componentes.

En la Figura 15 puede verse que los primeros dos factores (1 y 2) representan la parte más importante de la señal y a partir de la tercera componente en adelante las mismas están dominadas esencialmente por el ruido y componentes de baja frecuencia. Por otro lado y en acuerdo con esta observación, la tabla 6 muestra la pequeña contribución de la variancia hecha por los autovalores mayores que el segundo. Consecuentemente, el número de componentes principales se fijó en 2. El hecho que tengamos sólo dos componentes principales está en acuerdo con que en la simulación presentada en la sección 5.4.2, observamos que el cambio en la inversión pudo ser reproducida mediante una combinación lineal de únicamente dos espectros (con sus pesos específicos correspondientes).

La figura 16 muestra el resultado del parámetro de inversión luego del análisis PCA en un conjunto de espectros seleccionados. El resultado de este análisis señala que la inversión no cambia mientras que el calentamiento no supere la barrera de activación a $T_a=585K$. Por encima de T_a los iones de Zn cambian continuamente su entorno local hacia el estado de equilibrio a lo largo de la máxima temperatura estudiada (etapa Z, $T_{máx}=873K$) y continúan hacia su posición de equilibrio a medida que disminuye la temperatura.

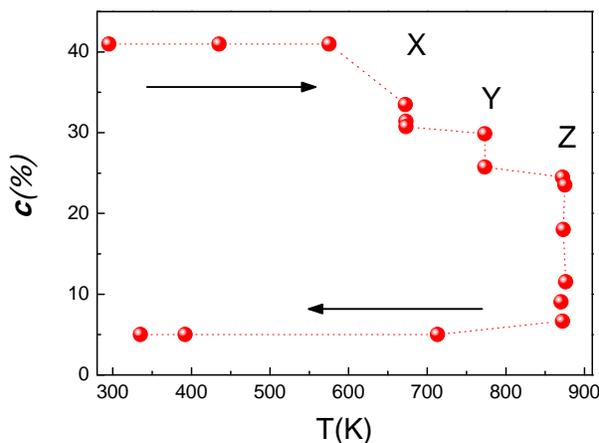


Figura 16: Dependencia del grado de inversión con la temperatura obtenida por medio del análisis PCA para el tratamiento térmico de la muestra 2ZF10h.

Después de pasar la barrera de activación, la inversión durante el calentamiento (con una rampa de 10 K/min) decrece con el tiempo siguiendo un comportamiento lineal de la forma $c/c_i = 1 - \alpha \cdot t$, con $\alpha = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, siendo c_i la inversión inicial. El proceso de relajación hacia el equilibrio se observa también en cada tramo isotérmico. En la figura 17 se muestra la dependencia temporal del grado de inversión relativo c/c_0 cuando la muestra permanece en la isoterma $T = 873 \text{ K}$ (c_0 es la inversión inicial al comienzo de la etapa Z).

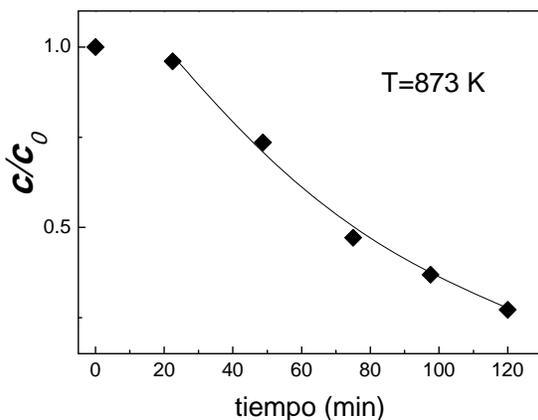


Figura 17: Variación del grado de inversión como función del tiempo en el proceso cinético isotérmico a $T = 873 \text{ K}$ (etapa Z) para la muestra 2ZF10h. La línea sólida corresponde al ajuste suponiendo una ley exponencial.

Siguiendo la hipótesis hecha por Šepelák *et al.* (2004) para analizar sus datos de XRD *in situ*, supusimos una relajación hacia una configuración de espinela normal controlada por un proceso cinético de reordenamiento catiónico que cumple una ley exponencial (Becker 2001). Se realizó así un ajuste de c/c_0 como función del tiempo utilizando la función $c/c_0 = \exp[-k \cdot (t - t_0)]$ obteniendo para $k \approx 0.01 \text{ min}^{-1}$ y un tiempo de inducción t_0 de 20 min. En

general estos valores dependen de la temperatura a la cual se mide el proceso isotérmico de relajación y del grado de inversión inicial de la ferrita. Nuestro aporte en este campo fue abrir una nueva posibilidad de realizar este tipo de estudios cinéticos en ferritas de cinc mediante técnicas diferentes a las habitualmente utilizadas.

5.3.4 Cambios estructurales y magnéticos inducidos térmicamente en las nanopartículas de ZnFe₂O₄

La Transformada de Fourier (TF) de la señal EXAFS en los bordes de absorción K del Fe y del Zn de la muestra 2ZF10h después del tratamiento térmico se muestra en la Figura 18 y los resultados en la tabla 6.

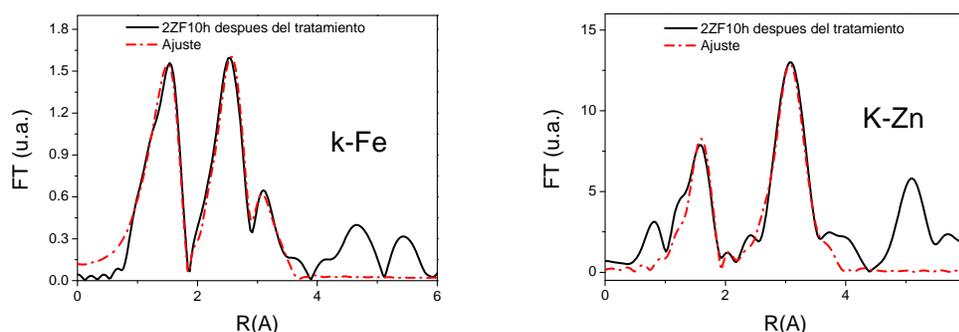


Figura 18: Tranformadas de Fourier de la señal EXAFS en los bordes k del Fe y del Zn de las muestras 2ZF10h después del tratamiento (*ex situ*). En rojo se observan los ajustes cuyos parámetros se encuentran en la tabla VI.

Tabla 6: Ajustes EXAFS en ambos bordes de la muestra 2ZF10h después del tratamiento. N es el número de coordinación, R es la distancia desde el átomo central, σ^2 es el factor de Debye-Waller y E_0 el corrimiento en energía.

Muestra	Borde	Capa	N	R (Å)	σ^2 (Å ²) x 10 ⁻²	E_0 (eV)
2ZF10h después del tratamiento	K-Fe	O	5.9 ± 0.6	2.01 ± 0.01	0.6 ± 0.1	-7.4±0.6
		Fe	5.9 ± 0.6	2.989 ± 0.004	0.6 ± 0.06	-7.4±0.6
		O	2 ± 0.2	3.49 ± 0.01	0.95 ± 0.09	-7.4±0.6
		Zn	5.9 ± 0.6	3.51 ± 0.01	0.95 ± 0.09	-7.4±0.6
	K-Zn	O	3.8 ± 0.4	2.003 ± 0.007	0.4 ± 0.3	4 ± 1
		Fe	11 ± 1	3.54 ± 0.04	1.0 ± 0.2	4 ± 1
		O	11 ± 1	3.57 ± 0.04	1.0 ± 0.2	4 ± 1
		Zn	3.7 ± 0.3	3.69 ± 0.04	1.0 ± 0.2	4 ± 1

De la TF en el borde K-Zn podemos observar la desaparición del pico que corresponde a la presencia de Zn octaédricamente coordinado (R = 2.95Å), el cual es

perfectamente visible en la TF de la muestra antes del tratamiento (Fig. 9). Estas mismas TF se parecen en gran medida a las de ZnFe₂O₄ masivo (Fig. 9). Estos resultados acuerdan con la interpretación de la transferencia activada térmicamente $[Zn^{2+}]_B \rightarrow (Zn^{2+})_A$ que propusimos a partir del análisis PCA de los experimentos XANES *in situ*. Del ajuste de estos datos EXAFS obtuvimos para el parámetro de inversión de la muestra 2ZF10h después del tratamiento el valor de $c=0.05$, lo que representa al menos el mismo grado de inversión obtenido en la muestra ZnFe₂O₄ masiva.

En el difractograma de la muestra tratada térmicamente sólo se evidencian los picos que corresponden al ZnFe₂O₄ (ver recuadro Fig. 19), los que tienen un ancho de línea menor cuando se los compara con los de antes del tratamiento (Fig. 19).

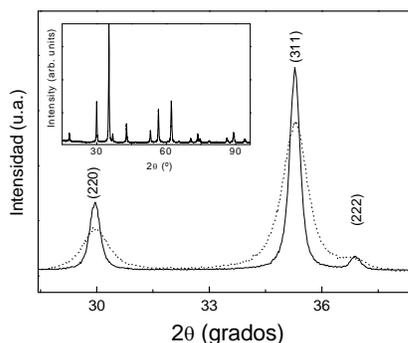


Figura 19: Difractogramas de la muestra 2ZF10h antes y después del tratamiento. En el recuadro se observa el patrón completo de la muestra después de completar el tratamiento atravesando las etapas X, Y e Z (Fig. 15).

Considerando el ancho de línea integrado de la reflexión más intensas estimamos el tamaño grano D y la deformación promedio ϵ . Los resultados muestran que D creció a 50 nm y ϵ decreció un 40%. Además, el parámetro de red cambió de $a=8.435$ a 8.439 Å. Esta dilatación de la red puede ser asociada a la evolución hacia un estado menos desordenado debido a que muchos iones Zn^{2+} con mayor radio que el de los iones Fe^{3+} ocupan sitios A después de la calcinación ($a=8.441$ Å en ZnFe₂O₄ masivo). En la figura 20 mostramos la curva de magnetización como función del campo aplicado (M vs. H) antes y después del tratamiento.

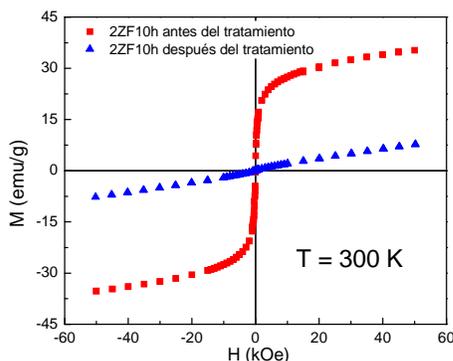


Figura 20: Curvas de magnetización versus el campo aplicado tomadas a temperatura ambiente para la muestra 2ZF10h antes y después del tratamiento térmico.

Las curvas M vs. H de la ferrita inicialmente invertida muestran una forma de "S" característica propia del estado ferrimagnético. Este estado proviene de la ocupación del Fe^{3+} en los dos sitios A y B de la estructura que promueven la interacción de superintercambio J_{AB} que da paso al orden ferrimagnético. Después del tratamiento, se pierde el estado ferrimagnético a temperatura ambiente (Fig. 20), como puede verse por la desaparición de la forma de "S" y el incremento lineal de M para todos los valores del campo. Este resultado magnético indica que, además de la redistribución de iones Zn^{2+} observada por los espectros XANES en el borde K-Zn, dicha redistribución es tal que existe además un cambio en las posiciones de los iones de Fe^{3+} alterando sus entornos locales en simetría T_d a O_h volviendo a ocupar sus posiciones de equilibrio. La figura 21 muestra la susceptibilidad AC en fase, χ' . Se evidencia que después del tratamiento térmico, el máximo de χ' se corre unos 170K hacia temperaturas mayores.

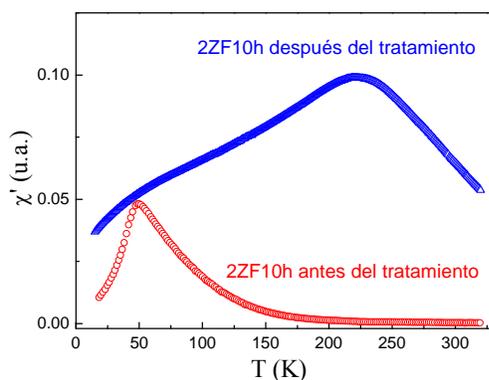


Figura 21: Medidas de la dependencia de la susceptibilidad AC en fase con la temperatura para la muestra 2ZF10h (ZnFe₂O₄ nanométrica e invertida) antes y después del tratamiento.

La temperatura a la cual se produce el máximo de susceptibilidad está asociada con la temperatura de bloqueo, T_B , de los momentos de las partículas. Considerando el modelo de Néel-Brown (Néel 1948b, Brown 1963), la energía de anisotropía E_a para momentos independientes se relaciona con T_B de la forma, $E_a = k_B T_B \ln(\tau/\tau_0)$, siendo τ_0 un factor en el rango de 10^{-9} - 10^{-12} s, y k_B la constante de Boltzmann. Asumiendo una anisotropía uniaxial, $E_a = K_{\text{eff}} V$, siendo K_{eff} la constante de anisotropía y V el volumen de las partículas magnéticas. Así, una disminución en T_B se puede asociar con una reducción del tamaño magnético aparente o un decrecimiento de K_{eff} debido a una reducción en la anisotropía de superficie (Tung et al. 2002). De hecho, la redistribución catiónica activada por la temperatura del tipo $[\text{Zn}^{2+}] \rightarrow (\text{Zn}^{2+})$ y $(\text{Fe}^{3+}) \rightarrow [\text{Fe}^{3+}]$ sugieren que los caminos $[\text{Fe}^{3+}] - \text{O}^{2-} - (\text{Fe}^{3+})$ resulten menos probables. Esto también implica una reducción en tamaño magnético efectivo y, por ende, una consecuente disminución en T_B .

5.3.5 Comentarios sobre la transición desorden→orden en ZnFe₂O₄ nanoestructuradas

Nuestros resultados sobre la estabilidad térmica del estado desordenado en ZnFe₂O₄ nanométrica se muestran en buen acuerdo con los reportados por Šepelák *et al.* (2004). Podemos inferir de ello que independientemente si el recocido se hace en flujo de aire u oxígeno, la estabilidad de los cationes en estados de no equilibrio se extiende hasta 585-600K. Probablemente debido a su carácter metaestable, la transición de desorden→orden se active a temperaturas más bajas que la transición de orden→desorden (Pavese *et al.* 2000, Tung *et al.* 2002). Sin embargo, quedan aún algunas cuestiones abiertas referidas a los mecanismos que subyacen en estas transiciones. Usualmente dichas transiciones son descritas como un movimiento o redistribución de cationes entre los sitios intersticiales de la espinela y existe una incerteza sobre si se produce un desplazamiento real de los cationes o si las transiciones involucran un reacomodamiento de los átomos de oxígeno que en mayor medida afectaría a la capa superficial. De hecho nuestro modelo de inversión catiónica es completamente equivalente si se mueven los cationes o los oxígenos. Es un hecho establecido que para generar la transición de orden→desorden la creación de vacancias de oxígeno es necesaria (Pavese *et al.* 2000, Tung *et al.* 2002). Por otro lado, la molienda sobre ZnFe₂O₄ siempre causa un incremento en la inversión, independientemente que el tamaño de grano crezca (Stewart *et al.* 2007) o decrezca (Hoffman *et al.* 2004). Esto implica que la molienda no sólo afecta la superficie sino que introduce cambios que afectan a la partícula como un

todo, causando una acumulación de defectos por aumentos locales de la temperatura que favorece una distribución de no equilibrio de los cationes. Cuando los tratamientos térmicos se realizan de modo que el material dispone de oxígeno, el resultado siempre es una estabilización de la ferrita al estado normal (Šepelák *et al.* 2004, Philip *et al.* 2007). Luego, todos estos resultados apuntan a que la movilidad de los oxígenos juega un papel importante, aunque más investigaciones deben ser realizadas para interpretar los cambios en la configuración de las espinelas que afectan fuertemente sus propiedades físicas.

5.4 Conclusiones

Mediante el análisis de los espectros experimentales XANES en el borde K-Zn y sus simulaciones teóricas, pudimos encontrar un modelo simple de transferencia catiónica a nivel local que reproduce las modificaciones en los espectros XANES. Se determinó así que estas modificaciones se condicen con la transferencia de ambos cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura de espinela de la ferrita de cinc. Observamos además que estas modificaciones resultan reproducibles con la superposición de únicamente dos componentes para los espectros XANES, siendo una de ellas correspondiente a la espinela en estado normal y la otra la que corresponde a la inversión del Zn. Comprobamos que este modelo es enteramente compatible con un amplio conjunto de resultados experimentales (DRX, Mössbauer, XMCD, XANES y EXAFS) observando además que el incremento en la inversión no causa sobrepoblación de sitios ni altera la estructura a largo alcance de la red. Utilizando este modelo de dos componentes a través del método PCA para seguir la transformación térmica *in situ* de una nanoferrita de cinc invertida, en su transición de un estado de no equilibrio termodinámico hacia el estado de equilibrio en un proceso desorden→orden (Figuroa & Stewart 2009). Encontramos que la activación de la transición hacia el equilibrio tiene lugar por encima de los 585K y se intensifica con la temperatura. Los tratamientos isotérmicos muestran que la transferencia de Zn sigue un proceso cinético de primer orden. Adicionalmente observamos que el tratamiento térmico induce una recristalización parcial que incrementa el tamaño de grano y reduce las microtensiones. Al pasar la barrera de activación la configuración de los cationes (Fe y Zn) se desplaza hacia el equilibrio y consecuentemente la magnetización espontánea del estado inicial ferrimagnético comienza a desaparecer. El descubrimiento de la estrecha vinculación de las características del espectro XANES en el borde K-Zn con la inversión nos permitió realizar un seguimiento

in situ de la transición del Zn entre sitios A y B, este seguimiento de la inversión del Zn desde sitios O_h hacia sitios T_d no había sido reportado antes, constituyéndose en un aporte original por la novedosa forma de seguir la inversión. Finalmente, estos resultados demuestran la factibilidad de la espectroscopia XANES como herramienta para investigar transiciones de orden en espinelas que contengan Zn abriendo nuevas posibilidades a los estudios de estabilidad térmica de en ferritas de cinc nanoestructuradas y la enorme potencialidad de los espectros XANES para realizar estudios *in situ* obteniendo información relevante sobre la estructura y la cinética de las transformaciones.

5.5 Referencias

- S. Ammar, N. Jouinia, F. Fiévet, O. Stephan, C. Marhic, M. Richard, F. Villain, Ch. Cartier dit Moulin, S. Brice and Ph. Saintavit, *J. Non-Cryst. Solids* **345**, 658 (2004).
- P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350-356 (1950).
- A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr and S.D. Conradson *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- A.L. Ankudinov, C.E. Bouldin, J.J. Rehr, J. Sims, and H. Hung, *Phys. Rev. B* **65**, 104107 (2002).
- W.F. Brown, Jr., *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
- N.-S. Chen, X.-J. Yang, E.-S. Liu, J.-L. Huang, *Sensors and Actuators B* **66**, 178-180 (2000).
- C.N.Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guéroult and J-E. J. Choi, Y. Ahn, K.C. Song, *J. Magn. Mater.* **301** (1), 171 (2006).
- F.M.F. de Groot, *Chem. Rev.* **101** (5), 1779 (2001).
- H. Ehrhardt, S.J. Campbell and M. Hofmann, *J. Alloys Compd.* **339** (1-2), 255 (2002).
- H. Ehrhardt, S.J. Campbell and M. Hofmann, *Scr. Mater.* **48** (8), 1141 (2003).
- M. Fernández-García, C. Marquéz and G.L. Haller, *J. Phys. Chem.* **99**, 12565 (1995).
- S.J.A. Figueroa, S.J. Stewart, *J. Synch. Rad* **16**, 63 (2009).
- H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, G. Oliveri and G. Busca, *J. Appl. Phys.* **81** (4), 1851 (1997).
- M. Hoffman, S.J. Campbell, H. Ehrhardt and R. Feyherm, *J. Mater. Sci.* **39**, 5057 (2004).

- M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 7795 (2000).
- B. Jeyadevan, K. Tohji and K. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.* **76**, 6325 (1994).
- Z. Jianzhou, C. Donghui, C. Liang, *Sensors and Materials* **18** (5), 277-282 (2002).
- Z. Jiao, M. Wu, J. Gu, Z. Qin, *IEEE Sensors Journal* **3** (4) 435-438 (2003).
- Join Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Center for Diffraction Data (2000).
- T. Kamiyama, K Haneda, T. Sato, S. Ikeda, and H. Asano, *Solid State Commun.* **51**, 563 (1992).
- H.P.Klug and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Ed., John Wiley, New York and London (1974).
- A. Kundu, C. Upadhyay, H.C. Verma, *Phys. Lett. A* **311**, 410 (2003).
- S.W. Lee, S. Bae, Y. Takemura, E. Yamashita, J. Kunisaki, S. Zurn and C.S. Kim, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 2833–2835 (2006).
- F. S. Li, L. Wang, J.B. Wang, Q.G. Zhou, X.Z. Zhou, H.P. Kunkel and G. Williams, *J. Magn. Mater.* **268** (3), 332-339 (2004).
- E.R. Malinowski and D.G. Howery, *Factor Analysis in Chemistry*. New York. Wiley (1980).
- K. Matsumoto, F. Saito, T. Toyoda, K. Ohkubo, K. Yamawaki, T. Mori, K. Hirano, M. Tanaka and S. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 6089-6093 (2000).
- R. A. McCurry, *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties*, Academic Press-London, 123-188 (1994).
- C.T. Meneses, W.H. Flores, A.P. Sotero, E. Tamura, F. García and J.M.J. Sasaki, *J. Synch. Rad.* **13**, 468–470 (2006).
- R. D. K. Misra, S. Gubbala, A. Kale and W. F. Egelhoff, Jr., *Mat. Sci. & Eng. B* **111**, 164-174 (2004).
- N. Miura, S. Zhuiykhov, T. Ono, M. Hasei and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* **83**, 222 (2002).
- S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, T. Yamamoto and I.J. Tanaka, *J. Magn. Mater.* **310**, 2543 (2007).
- S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, T. Yamamoto and I.J. Tanaka, *I. Phys. Rev. B* **75**, 174443 (2007).

- A. Navrotsky, O.J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 479 (1968).
- L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1948b).
- L. Néel, *Ann. Phys.* **3**, 167 (1948a).
- S. A. Oliver V.G. Harris, H.H. Hamdeh and J.C. Ho., *Appl. Phys. Lett.* **76** (19), 2761 (2000).
- A. Pavese, D. Levy and A. Hoser, *Am. Mineral.* **85**, 1497 (2000).
- J. Philip, G. Gnanaprakash, G. Panneerselvam, M.P. Antony, T. Jayakumar and B.J. Raj, *Appl. Phys.* **102**, 054305 (2007).
- B. Ravel and M.J. Newville, *J. Synch. Rad.* **12**, 537 (2005).
- M. Roy and S.J. Gurman, *J. Synch. Rad.* **8**, 1095 (2001).
- M. K. Roy, B. Haldar, H.C. Verma, *Nanotechnology* **17**, 232 (2006).
- H. Sakurai, M. Haruta, *Applied Catalysis A, General* **127** (1-2), 93 (1995).
- V. Šepelák, L. Wilde, U. Steinike and K.D. Becker, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**, 865 (2004).
- J.H. Shim, S. Lee, J.H. Park, S.J. Han, Y.H. Jeong, Y.W. Cho, *Phys. Rev. B* **73**, 064404 (2006).
- R.L Snyder, J. Fiala and H.J Bunge, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, Oxford University Press (1999).
- S.J. Stewart, S.J.A. Figueroa, J.M. Ramallo López, S.G. Marchetti, J.F. Bengoa, R.J. Prado, and F.G. Requejo, (ArXiv:Cond-Mater/0611532) *Phys. Rev. B* **75**, 073408 (2007b).
- S. J. Stewart, S.J.A. Figueroa, M.B. Sturla, R.B. Scorzelli, F. García and F.G. Requejo, *Physica B* **389**, 155 (2007a).
- M. B. Sturla, Trabajo de Diploma, Dto de Física, UNLP (2005).
- H.C.N. Tolentino, J.C. Cezar, N. Watanabe, C. Piamonteze, N. M. Souza Neto, E. Tamura, A.Y. Ramos and R.T Neuenschwander, *Phys. Scr.* **T115**, 977 (2005).
- L.D. Tung, V. Kolesnichenko, G. Caruntu, D. Caruntu, Y. Remond, V.O. Golub, C.J. O'Connor and L. Spinu, *Physica B* **319**, 116 (2002).
- M.A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, A.I. Páez, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* **148**, 177 (2002).
- G. A. Waychunas, C.C. Fuller, J.A. Davis and J.J. Rehr, *Geochem. and Cosmochem. Acta* **67** (5), 1031 (2003).

G. A. Waychunas, G.E. Brown Jr. and M.J. APTED, *Phys. Chem. Miner.* **10**, 1 (1983).

M. Wilke, F. Farges, P.E. Petit, G.E. Brown and F. Martin, *Am. Mineral.* **86**, 714 (2001).

G. Zhang, C. Li, F. Cheng, J. Chen, *Sensors and Actuators B* **120**, 403 (2007).

6 - Conclusiones Generales

En este trabajo de tesis hemos estudiado sistemas nanoestructurados de interés en los campos de la catálisis y el magnetismo, mediante la aplicación de técnicas espectroscópicas de absorción de rayos X utilizando la radiación sincrotrón. El uso de estas técnicas de absorción de rayos X permiten en forma selectiva y de manera eficiente caracterizar y realizar un seguimiento de sistemas nanoscópicos estableciéndose como una técnica única por sus características en esta área de estudio. En particular, mediante el estudio de espectros en la región cercana a los bordes de absorción XANES, analizamos la estructura local de los diferentes átomos constituyentes. Ello nos permitió indagar sobre las propiedades de estos sistemas y obtener un cúmulo de información estructural y electrónica únicamente accesible por esta técnica gracias a la particularidad de ser químicamente selectiva y sensible al entorno local del absorbente. Considerando que el empleo de la espectroscopía XANES como herramienta de análisis y estudio de compuestos se encuentra en pleno desarrollo y aplicación sobre diversas problemáticas del campo del conocimiento científico, nuestra contribución en este sentido consistió en el aprovechamiento y la adaptación instrumental de dicha técnica para el seguimiento *in situ* de procesos y transformaciones de sistemas nanoestructurados, con el propósito de establecer correlaciones fundamentales originales entre las características electrónicas y estructurales de diferentes elementos de un sistema nanoscópico y su correlación con sus propiedades físico-químicas tales como el magnetismo o la reactividad. Estos estudios permiten obtener información relevante para la posterior manipulación, control y diseño de estos nanosistemas en vista de posibles aplicaciones Nanotecnológicas.

Mediante los experimentos XANES *in situ* realizados por primera vez en compuestos fosfuros de níquel dopados con paladio de interés catalítico en tratamientos hidrotérmicos, fuimos capaces de identificar los mecanismos de transformación del fosfato de níquel (Ni_2PO_4) al fosfuro Ni_2P . Pudimos cuantificar la transformación y el estado de las especies catalíticas monitoreando conjuntamente la reducción que tiene lugar sobre las especies de Ni y P mediante el empleo original de métodos empíricos. Dichos métodos resultaron ser más efectivos que la técnica de DRX para realizar un seguimiento *in situ* de aquellos compuestos inicialmente amorfos, ya que permitieron determinar no sólo la temperatura a la que el sólido cristaliza sino también seguir los cambios en el estado de oxidación de las especies a lo largo

del tratamiento y cuantificar esas alteraciones. Este seguimiento nos llevo además a demostrar, gracias a la posibilidad de realizar la experimentación en condiciones de reducción del precursor, el importante efecto que el agregado de paladio al precursor de $\text{Ni}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ tiene sobre la reducibilidad de los fosfatos, disminuyendo notablemente la temperatura necesaria en la síntesis del fosfuro en alrededor de 200 K, viabilizando así la aplicación industrial de este catalizador, al menos en lo que respecta a la posibilidad del importante ahorro energético y mejoras en la capacidad de implementación de catalizadores de HDS por la disminución de la temperatura de activación de los mismos. Observamos además que este efecto del agregado de paladio alcanza su máximo rendimiento con cantidades cercanas al 0,5%, presumiblemente debido a la segregación de Pd en exceso como óxido sin que éste continúe interactuando de manera íntima con los compuestos de Ni.

Por otro lado, utilizando la capacidad de la técnica XANES, e incorporando el establecido método de análisis por componentes principales (PCA), investigamos la naturaleza local de las especies de MnO_2 y su correlación con las propiedades catalíticas de compuestos basados en óxidos de Mn de aplicación en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. La combinación de los espectros XANES analizados mediante PCA y la información cualitativa adicional complementaria brindada a través de experimentos EXAFS nos permitieron caracterizar estructuralmente una serie de sistemas, variantes de la nsutita, que fueron obtenidos mediante diferentes procedimientos de síntesis, y relacionar esta información con la actividad catalítica de los óxidos. Además, pudimos establecer que el Mn presente posee al menos tres entornos octaédricos diferentes: el primero resulta ser similar al encontrado en el Mn en la pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$), el segundo puede corresponderse a la presencia de la fase ramsdellita y por último, el tercer entorno octaédrico puede ser asociado con Mn en un entorno de vacancias de Mn en su tercera esfera de coordinación, disminuyendo el estado de oxidación formal del Mn por balance de carga. Pudimos, además, determinar que el estado de oxidación promedio del Mn de los óxidos sintetizados se encuentra entre +3 y +4, esto está en acuerdo con la presencia de vacancias catiónicas detectada en los óxidos de Mn sintetizados. Con todo, se pudo determinar que la actividad catalítica se encuentra estrechamente asociada a la presencia de ese par $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ y las vacancias de Mn^{4+} que generan grupos OH y, por otro lado, a la baja cristalinidad de las estructuras de estos óxidos.

En el caso de nanoferritas de Zn, gracias a los resultados experimentales XANES conjuntamente con las correspondientes simulaciones basadas en cálculos *ab initio* pudimos establecer por primera vez una correlación entre las características del espectro XANES en el borde K-Zn con el estado de inversión de la ferrita, resultado no accesible frecuentemente en este tipo de estudios como consecuencia de la complejidad de análisis de los procesos de dispersión fuerte que ocurren en la región cercana al borde de absorción. Así, con un modelo simple de transferencia catiónica a nivel local fue posible reproducir las alteraciones observadas en los espectros de absorción de rayos X a medida que la inversión aumentaba, siendo estas modificaciones consistentes con la migración de ambos cationes Zn^{2+} y Fe^{3+} entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura de la espinela. Observamos que los resultados experimentales podían reproducirse con la superposición de únicamente dos componentes de los espectros XANES, siendo una correspondiente a la muestra en estado normal y la otra la que corresponde a la completa inversión del cinc. Posteriormente, utilizamos estos resultados conjuntamente con el método PCA para acompañar la evolución *in situ* de una nanoferrita de cinc altamente invertida, en su transición de un estado de no equilibrio termodinámico hacia el estado de equilibrio siguiendo un proceso desorden→orden. Así, gracias al seguimiento *in situ* de las características de los espectros XANES, pudimos detectar que la activación de la transición hacia el equilibrio comienza a una temperatura de 585K y se intensifica con el aumento de la misma. Los tratamientos isotérmicos muestran que la transferencia del Zn sigue un proceso cinético de primer orden. Estos resultados demuestran la aplicabilidad de la espectroscopia XANES como herramienta para investigar transiciones de orden-desorden en espinelas que contengan Zn permitiendo observar directamente la transferencia entre los sitios T_d y O_h de la estructura demostrando las capacidades de esta técnica para realizar estudios *in situ* de transformaciones de corto alcance en sistemas nanoestructurados, siendo hasta el momento éste el único estudio de estas características realizado sobre este tipo de sistemas.

Por último, el desarrollo de esta tesis muestra los grandes alcances de la técnica XANES para realizar caracterizaciones *in situ* de aspectos fundamentales relacionados con el orden de corto alcance y la estructura electrónica durante diversos procesos de transformación en sistemas nanométricos. El aporte hecho en esta dirección permite también brindar valiosa información para profundizar el conocimiento sobre los procesos termodinámicos intervinientes en nanosistemas, el que se encuentra en pleno proceso de

desarrollo. Las perspectivas futuras en el campo de los estudios *in situ* de nanosistemas resultan prometedoras teniendo como herramienta estas poderosas técnicas de caracterización de nanomateriales a disposición.

1- Cálculo de la resolución en Energía de la línea DXAS

1.1 Banda pasante de la óptica dispersiva

En la figura 1 están relacionadas las principales magnitudes involucradas en una línea de luz con óptica dispersiva. Las distancias entre la fuente de radiación y el cristal, p , entre el cristal y el punto de focalización, q , el radio de curvatura del cristal, R , y el ángulo de incidencia del haz sobre el cristal, θ_B , están relacionados a través de la ecuación para espejos esféricos

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{2}{R \cdot \sin \theta_B} \quad (1)$$

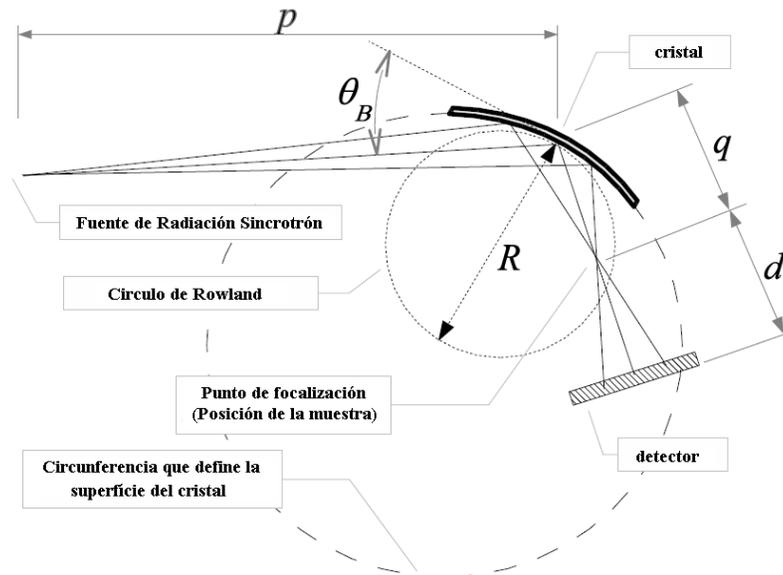


Figura 1: Magnitudes que definen la óptica dispersiva: p es la distancia entre a fuente de radiación sincrotrón y el cristal; q es la distancia entre el cristal y el punto de focalización; d es la distancia de focalización hasta el detector; la superficie del cristal define un superficie cilíndrica de cierto radio R , que también define el círculo de Rowland, tangente a la superficie del cristal, de diámetro R . El haz de radiación sincrotrón incide con un ángulo medio θ_B en relación a la superficie del cristal.

Un desarrollo simple de la ecuación 1 es el siguiente: si imponemos que la distancia de la fuente hasta el cristal sea la misma que la del cristal hasta el punto de focalización ($p = q = b$) encontramos una ecuación del tipo $b=R.\sin\theta_B$, recordemos que θ_B es el ángulo entre el haz incidente y la superficie del cristal. Se definimos ϕ como el ángulo entre el haz incidente y la normal a la superficie del cristal, entonces $\sin\theta_B=\cos\phi$ ya que θ y ϕ son complementarios. De modo que podemos escribir que $b=R.\cos\phi$. Pero $R.\cos\phi$ es la ecuación en coordenadas polares de una circunferencia tangente al cristal, con diámetro igual a R. Esa circunferencia es conocida como círculo de Rowland y también se encuentre representada en la figura 1. El círculo de Rowland tiene como característica que si ubicamos una fuente puntual sobre el mismo será focalizada sobre el círculo. Además de eso, caso la fuente se encuentre fuera del círculo de Rowland, entonces el punto de focalización estará necesariamente dentro del mismo (o vice-versa).

Más adelante en la sección 2, cuando discutamos la resolución en energía de la óptica DXAS, utilizaremos el concepto de círculo de Rowland.

El ángulo de incidencia θ_B define la energía de los fotones monocromaticos en el caso de cristales planos. Todavía, debido a la curvatura del cristal, el haz incidente no lo alcanza con el mismo ángulo de incidencia a lo largo de su extensión (Fig.2). En la ecuación 1, θ_B es el ángulo de incidencia del haz sobre el centro del cristal. Para las demás posiciones de incidencia, el ángulo variará de θ_B^{min} hasta θ_B^{max} , conforme se muestra en la Fig.2. La variación del ángulo de incidencia del haz en realidad tiene dos orígenes: i) la curvatura del cristal, ii) la divergencia del haz emitido por la fuente de radiación sincrotrón. La curvatura del cristal, hace que θ_B^{min} sea θ_B disminuido en $\delta/2$, mientras la divergencia del haz hace que θ_B^{min} sea θ_B aumentado en γ (esos efectos son contrarios sobre θ_B^{max}). De esta forma tenemos que la variación del ángulo de incidencia sobre el cristal será

$$\Delta\theta_B = \theta_B^{max} - \theta_B^{min} = \theta_B - \gamma + \frac{\delta}{2} - \left(\theta_B + \gamma - \frac{\delta}{2} \right) = \delta - 2\gamma \quad (2)$$

Definiendo L como la longitud del área iluminada del cristal por el haz incidente (conforme la Fig.3), podemos expresar δ y γ en función de los parámetros adoptados para la óptica dispersiva. Expresados en radianes, δ será simplemente L/R , mientras que γ será el cociente entre la longitud del área iluminada (visto desde la fuente de radiación) y la distancia de la fuente hasta el cristal, o sea, $L \cdot \sin \theta_B / p$. Sustituyendo en la ecuación 2, tendremos finalmente

$$\Delta \theta_B = \frac{L}{R} - \frac{L \cdot \sin \theta_B}{p} \quad (3)$$

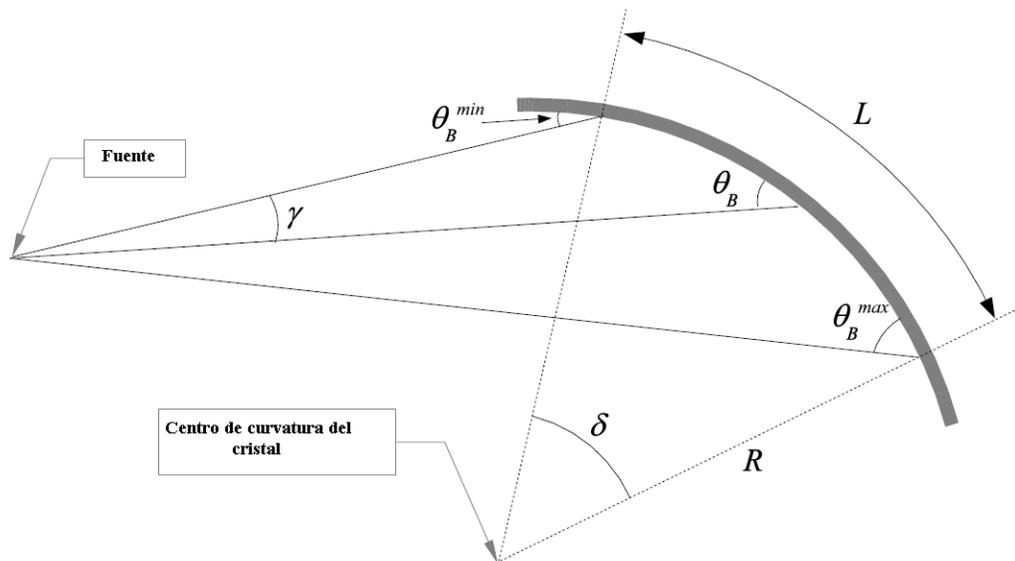


Figura 2: Parámetros involucrados en el cálculo de la banda pasante del monocrómator de la línea DXAS. De forma exagerada, se representa la variación del ángulo de incidencia del haz de rayos X a lo largo del cristal (desde θ_B^{min} hasta θ_B^{max}). Además de la curvatura del cristal, caracterizada por el ángulo δ , la divergencia del haz de rayos X, representada por 2γ , también implica en la variación del ángulo de incidencia. Conforme mostrado en el texto, esos ángulos pueden ser expresados como función de los parámetros de la óptica (fig. 1) y por L , la longitud del cristal efectivamente iluminado por el haz de rayos X.

La variación en energía de los fotones difractados, ΔE , está relacionada con la variación en el ángulo de incidencia $\Delta \theta_B$ a través de la ley de Bragg. Derivando la ecuación de Bragg en relación a θ_B tenemos que

$$\Delta E = E \cdot \cot \theta_B \cdot \Delta \theta_B \quad (4)$$

y consecuentemente la variación en energía de los fotones difractados, que es justamente la banda pasante en energía de un monocromador dispersivo, estará dada por:

$$\Delta E = E \cdot \cot \theta_B \cdot \left[\frac{L}{R} - \frac{L \cdot \sin \theta_B}{p} \right] \quad (5)$$

En el caso que $L/R = L \cdot \sin \theta_B / p$ tendremos que $\Delta E = 0$, lo que significa que la curvatura del cristal es tal que compensa exactamente la divergencia del haz incidente. Esa es una situación especial que es llamada de condición de Guinier. En este caso, todos los fotones que alcanzan la muestra en el punto de focalización tienen la misma energía.

En la condición dispersiva, R es mucho menor que p , permitiendo que la banda pasante alcance hasta centenares de eV.

1.2 Resolución en energía de la óptica dispersiva

Además del valor de la banda pasante en energía de una línea dispersiva, otro factor importante dentro de sus características es la mejor resolución en energía que se puede obtener. La resolución¹ va a determinar la estructura más estrecha que se puede discernir dentro del espectro de absorción. Esa resolución es crucial en medidas próximas al borde de absorción (XANES), pues en este caso los detalles que debemos observar (anchos de picos, o posición en energía del borde de absorción) pueden ser del orden de decimas de electronvolts. Para darse una idea de los números involucrados tomando la línea de absorción de rayos X ya existente no LNLS, espectros de XANES se miden con pasos de energía de hasta 0,3 o 0,4 eV.

Así como la banda pasante en energía, la resolución se calcula a través de la derivación de la ley de Bragg,

$$\delta E = E \cdot \cot \theta \cdot \delta \theta \quad (6)$$

¹ De aquí en adelante “resolución” se referirá siempre a resolución en energía.

En el caso de la resolución, utilizamos δE para significar la variación en energía de los fotones difractados en una posición determinada del cristal, debido a una variación $\delta\theta$ en el ángulo de incidencia del haz sobre esa posición específica del cristal.

De la ecuación 6 notamos que la resolución en energía depende de tres parámetros (E , θ y $\delta\theta$). La disminución de cualquiera de esos parámetros mejora la resolución. En la práctica sin embargo, tanto E como θ son determinados por las condiciones experimentales: la energía se determina por el elemento químico de la muestra que estamos interesados y θ será determinado por el cristal utilizado en el monocromador. De forma general, el único parámetro que puede ser mejorado con un proyecto cuidadoso de la óptica de la línea de luz es la variación angular $\delta\theta$, que puede ser debida a diferentes factores, a saber:

- el ancho de cada elemento de imagen del detector;
- el tamaño finito de la fuente de radiación (idealmente la fuente debería ser puntual);
- la penetración del haz de rayos X incidente en el cristal monocromador;
- el ancho intrínseco de la “rocking curve” del cristal (ancho de Darwin);

Pasemos a cuantificar cada una de estas contribuciones en el valor de $\delta\theta$.

1.2.1) Contribución del tamaño de elemento de imagen del detector

En la Figura 3 puede verse el motivo por el cual el tamaño del elemento de imagen del detector influencia en la resolución en energía. Dado un elemento de imagen con ancho t , este va ser iluminado por fotones provenientes de una región de la longitud δl del cristal. Así tendremos fotones de energías diferentes llegando al mismo elemento de imagen. Denominaremos $\delta\theta_1$ a la variación del ángulo de incidencia del haz sobre el cristal debido al tamaño finito del elemento de imagen. Para encontrar su valor utilizaremos el mismo razonamiento que usamos en la ecuación 3, pero tomando solo la longitud δl en vez de tomar toda la extensión iluminada del cristal L . Podemos entonces escribir:

$$\delta\theta_1 = \frac{\delta l}{R} - \frac{\delta l \cdot \sin \theta}{p} \quad (7)$$

En este caso δl puede aproximarse por

$$\delta l = \frac{\alpha \cdot q}{\sin \theta} = \frac{t \cdot q}{d \cdot \sin \theta} \quad (8)$$

Que sustituido en (7) resulta

$$\delta\theta_1 = \frac{t}{d} \left(\frac{q}{R \cdot \sin \theta} - \frac{q}{p} \right) \quad (9)$$

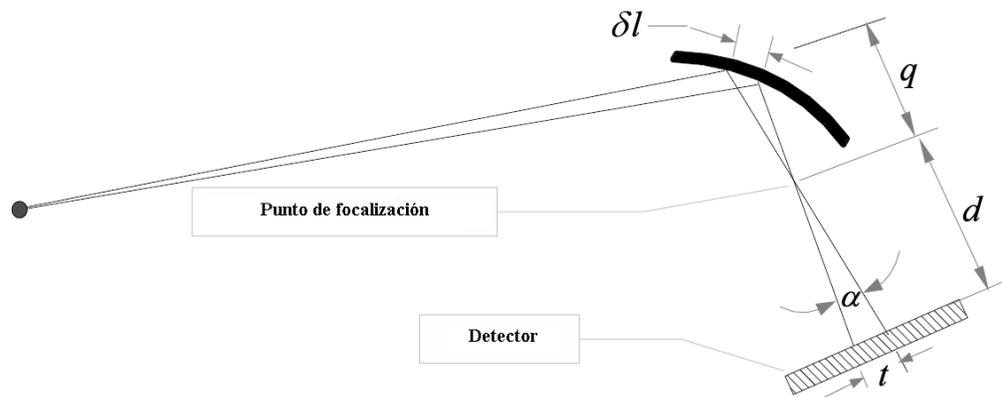


Figura 3: Como el elemento de imagen del detector tiene un ancho finito t , todos os fotones provenientes de una región de longitud δl acaban iluminando el mismo elemento de imagen, lo que significa que tendremos más de un valor de energía en una misma posición del detector.

Podemos utilizar a ec. (1) para expresar $R \cdot \sin \theta$ en función de q y p . Lo que deviene en

$$\delta\theta_1 = \frac{t}{2d} \left(1 - \frac{q}{p} \right) \quad (10)$$

De esta forma, para conocer la variación angular debido al tamaño del elemento de imagen del detector, además de las distancias p , q y d de la óptica de la línea, es necesario conocer el ancho de ese elemento de imagen. En general ese ancho es del orden de decenas de micrómetros.

1.2.2) Contribución del tamaño finito de la fuente

Idealmente la fuente de radiación sincrotrón es considerada puntual. Casi siempre esas fuentes tienen un tamaño finito s , que depende de las características del anillo de almacenamiento. El efecto del tamaño de la fuente s sobre la resolución en energía puede ser visto en la Figura 4. Podemos observar, que los fotones con la misma energía provenientes de diferentes puntos de la fuente (o con diferentes divergencias) van a encontrar el detector en diferentes puntos. Como cada posición del detector corresponde a una energía específica, tendremos una reducción de la resolución en relación a la condición ideal de fuente puntual. Sin embargo mostraremos a continuación que el efecto de tamaño de la fuente puede ser minimizado si la posición del detector se elige adecuadamente.

En la Figura 4 mostramos rayos saliendo de las extremidades de la fuente, se cruzan sobre el círculo de Rowland y continúan hasta el cristal. En esta situación, esos rayos se comportan como si fuesen emitidos por una fuente puntual sobre el círculo de Rowland, a una distancia que denominamos b y está dada por $b=R.\sin\theta$. Como mencionamos en la discusión de la ec. (1), fuentes puntuales sobre el círculo de Rowland son focalizadas sobre el propio círculo de Rowland. Esto también está representado en la Figura 4. Por lo tanto todos los fotones que parten de la fuente, pasan por ese punto.

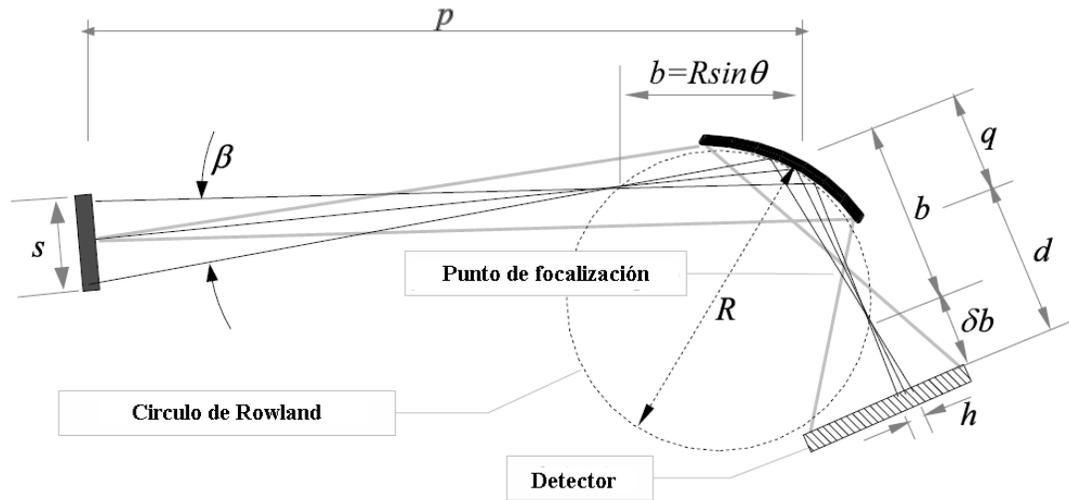


Figura 4: El hecho de que la fuente de radiación sincrotrón tenga una dimensión no nula s , implica que fotones de la misma energía partiendo de diferentes posiciones de la fuente, alcanzan el detector en diferentes posiciones, reduciendo la resolución en energía. Sin embargo, como explicamos anteriormente ese efecto puede ser minimizado colocando el detector en una distancia $R \cdot \sin \theta_\beta$ del cristal, lo que en general es aproximadamente el doble de la distancia entre el cristal y el punto de focalización.

De manera que, si colocamos el detector en esa posición (a una distancia b del cristal) la óptica se comporta como si la fuente fuese puntual. Aún, existe una limitación: cada punto a lo largo del cristal difracta con diferentes ángulos θ . Como b varía con el $\sin \theta$, entonces para cada ángulo (o energía) tendremos un valor diferente de la posición óptima del detector. Además de eso, por construcción, el círculo de Rowland es tangente al cristal en el punto de incidencia del haz de rayos X. Como el cristal difracta a lo largo de L (longitud del área iluminada sobre el cristal), entonces para cada energía, el círculo de Rowland es tangente al cristal en diferentes puntos, también a lo largo de L . Eso significa que no existe una posición del detector óptima para todas las energías.

Esa variación en la posición óptima del detector no es un problema, ya que la profundidad de campo² de ese punto de focalización sobre el círculo de Rowland es suficiente para que se pueda encontrar una posición del detector que reduzca los efectos del tamaño de la fuente para todo el intervalo de energía de interés.

² La profundidad de campo tiene aquí el mismo significado que en óptica de luz visible, esto es, la distancia, a lo largo del eje de propagación del haz en el cual este está en foco.

Hay que tener en cuenta que la distancia de la fuente hasta el cristal en general es una orden de magnitud superior a la distancia del cristal hasta el punto de focalización (no confundir con el punto de focalización sobre o círculo de Rowland específico para cada energía; ver fig. 4). De esta forma podemos utilizar a ecuación (1) y deducir que

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{2}{R \cdot \sin \theta} \approx \frac{1}{q} \quad (\text{si } p \gg q)$$

$$\frac{2}{b} \approx \frac{1}{q} \Rightarrow b \approx 2q \quad (11)$$

esto significa que para optimizar la posición del detector debemos posicionarlo a una distancia del cristal que sea el doble de la distancia entre el cristal y el punto de focalización (donde normalmente es colocada la muestra).

En todo caso, como el detector no podrá tener su posición optimizada para todas las energías, podemos calcular cual es la variación angular, $\delta\theta_2$ debida a ese desplazamiento en relación a la posición óptima. Para eso nuevamente seguiremos un razonamiento análogo al realizado para encontrar la variación angular $\delta\theta_1$. En ese caso, de manera equivalente al ancho del elemento de imagen t , tendremos un ancho de la mancha debido al tamaño de la fuente que llamaremos h (vease la Fig. 4). Reescribiremos entonces la ecuación (10) como

$$\delta\theta_2 = \frac{h}{2d} \left(1 - \frac{q}{p} \right) \quad (12)$$

Podemos expresar h en función de los parámetros de la óptica de la línea, verificando en la figura 4 que el mismo puede ser aproximado por $\beta \cdot \delta b$. β es el ángulo con el que la fuente es vista desde el punto donde el haz incidente cruza el círculo de Rowland, y δb es la distancia que separa el detector de la posición óptima, en que los efectos del tamaño de la fuente son eliminados. β y δb poden ser descriptos como

$$\beta = \frac{s}{p-b} \quad \text{y} \quad \delta b = q + d - b \quad (13)$$

$$\beta = \frac{s}{p-2q} \quad \text{y} \quad \delta b = d - q \quad (14)$$

Luego la ecuación 12 resulta:

$$\delta\theta_2 = \frac{s(p-q)(d-q)}{2p(p-2q)d} \quad (15)$$

1.2.3) Efectos de la penetración del haz de rayos X en el cristal

Otro efecto que contribuye en la determinación de la resolución en energía de la óptica dispersiva es el efecto de penetración del haz de rayos X en el cristal. En el caso de cristales planos, el haz que penetra en el cristal encuentra todos los planos cristalinos con el mismo ángulo de incidencia. Aún, en el caso de cristales curvos, a medida que el haz penetra en el cristal, debido a la curvatura del mismo, el ángulo de incidencia aumenta. En la figura 5 ilustramos ese efecto. Cuando el haz de rayos X penetra una distancia δ en el cristal, el ángulo de incidencia aumenta de $\delta \cos\theta/R$ en relación al ángulo de incidencia sobre la superficie. La longitud δ varía de acuerdo con el material que compone el cristal y con los planos que difracten el haz, pero en general varían de unidades hasta decenas de micrómetros. El efecto de esta penetración es que los haces de la misma energía lleguen a una distancia f sobre el detector, y nuevamente podemos utilizar un razonamiento análogo al usado en las secciones 1.2.1 y 1.2.2 para encontrar el valor $\delta\theta_3$ que produciría ese efecto.

A partir de la figura 5 podemos ver que f está dado por

$$f = \alpha \cdot \left(q + d + \frac{(\delta \cdot \cos\theta - \varepsilon) \sin\theta}{\alpha} \right) \quad (16)$$

Pero el ángulo α está dado por $\alpha = \varepsilon/R$. Además de eso, después de un cierto ejercicio de geometría sobre la Fig. 5, podemos escribir que

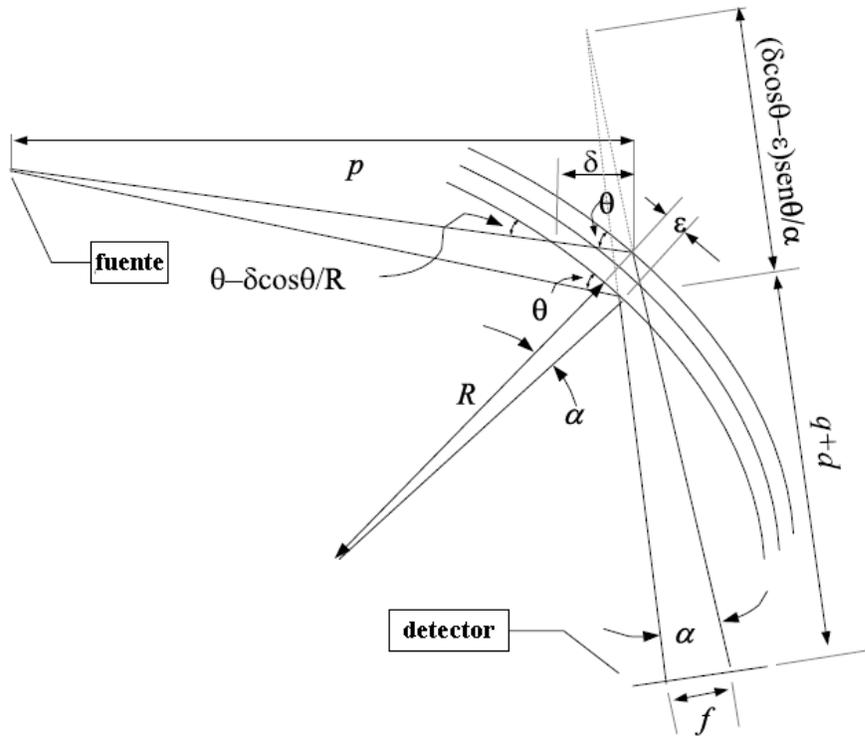


Figura 6: Quando o haz de raios X penetra no cristal, faz com que fotons dla mesma energia cheguem no detector formando uma mancha de dimensao f, reduzindo portanto a resolución em energia.

$$\frac{\delta \cos \theta + \epsilon}{p} \sin \theta + \theta = \theta - \frac{\delta \cos \theta}{R} + \frac{\delta \cos \theta - \epsilon}{R} \quad (17)$$

de donde encontramos para ϵ

$$\epsilon = \frac{\delta \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot R}{p - R \cdot \cos \theta} \quad (18)$$

Sustituyendo la ecuación 18 en la 16, encontramos que

$$f = \frac{\delta \cdot \cos \theta \sin \theta}{p - R \cdot \sin \theta} (d + q + p - 2R \sin \theta) \quad (20)$$

Una vez obtenido el valor de f , a partir de la ecuación (10) podemos escribir que

$$\delta\theta_3 = \frac{f}{2d} \left(1 - \frac{q}{p}\right) = \frac{\delta \cos \theta \cdot \sin \theta}{2d} \left[\left(1 - \frac{q}{p}\right)^2 + d \left(\frac{p+q}{p^2}\right) \right] \quad (21)$$

1.2.4) Resolución en energía de la línea DXAS: consideraciones finales

Además de los efectos del tamaño del elemento de imagen en el detector, del tamaño de la fuente de radiación y de la penetración del haz de rayos X en el cristal, para encontrar la resolución final de la óptica dispersiva debemos tener en consideración el ancho de Darwin (Ω_D) del cristal utilizado, que es un valor independiente de la energía de los fotones y varia con los planos atómicos utilizados en la monocromatización del haz, siendo su valor del orden de unidades o decenas de segundos de arco.

De esta manera, la variación angular total será dada por

$$\delta\theta = \sqrt{\delta\theta_1^2 + \delta\theta_2^2 + \delta\theta_3^2 + \Omega_D} \quad (21)$$

cuyo valor es utilizado en la ecuación (8) para encontrar el valor correspondiente de la resolución en energía de la óptica dispersiva.

1.3 Referencias

J.C. Cezar, Tese de Doutorado, *Estudos de propriedades estruturais e magnéticas em materiais granulares por espectroscopia de absorção de raios X*, Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil (2003).

2- Espectroscopia Mössbauer

Esta técnica espectroscópica surge gracias al descubrimiento de la absorción nuclear resonante de rayos gamma sin pérdidas de energía debido al retroceso de los núcleos, hecho por Rudolph Mössbauer en 1957. Como resultado de la resonancia se obtiene un alto poder de resolución en energía, posibilitando efectuar determinaciones muy precisas de los parámetros hiperfinos.

2.1 Resonancia Nuclear

Supongamos que un núcleo en un estado excitado de energía E_e decae al estado fundamental de energía E_f , por emisión de un rayo gamma de energía $E_0 = E_e - E_f$. Bajo ciertas condiciones que discutiremos a continuación, el cuanto de energía E_0 puede ser absorbido por un núcleo del mismo tipo, esto es con igual cantidad de protones y neutrones en su estado fundamental y pasar a un estado excitado de energía E_e . Este fenómeno es conocido como absorción nuclear resonante de rayos gamma y puede visualizarse esquemáticamente en la figura 1

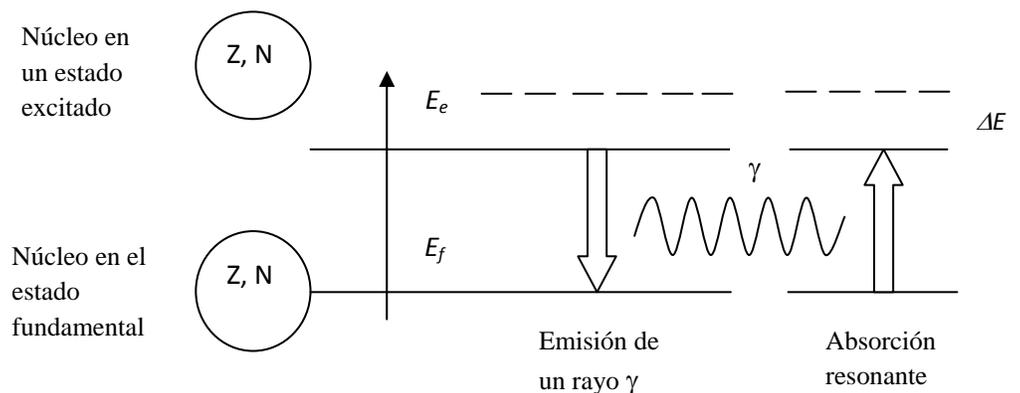


Figura 1: Representación esquemática de la absorción nuclear resonante de los rayos gamma

Debido al principio de incertidumbre los valores para la energía E_e de un estado excitado con cierto tiempo de vida media τ se conocen con una cierta indeterminación. Esto

muy grande no permitiendo resolverlas en energía. Esta limitación condiciona en parte los elementos a los que resulta aplicable la técnica, estos son alrededor de ochenta, uno de los más usados es sin duda el ^{57}Fe y es el que utilizaremos como sonda en este trabajo. El primer estado excitado del ^{57}Fe tiene una vida media de $1,41 \times 10^{-7}$ s, lo que nos provee de un ancho de línea natural de $4,7 \times 10^{-9}$ eV.

2.2 Energía de retroceso de un átomo libre y ensanchamiento térmico de las líneas de transición

Si un rayo gamma de energía $E_0 = E_c - E_f$ es emitido por un núcleo excitado de un átomo libre de masa M , que supondremos inicialmente en reposo, luego del decaimiento habrá una reacción sobre el núcleo que lo desplazará en la dirección opuesta a la de salida del rayo gamma. Esta pérdida de energía debida al retroceso del núcleo se evidencia en la energía del rayo gamma:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (3)$$

siendo E_R la energía de retroceso del núcleo. Gracias a que la masa nuclear es grande podemos tomar la aproximación no relativista para E_R , luego,

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (4)$$

donde c es la velocidad de la luz.

El efecto del retroceso causa un desplazamiento en la línea de emisión en una cantidad E_R como se estableció en (4). Ahora, para que el rayo gamma sea absorbido por el núcleo debe disponer de una energía $E_\gamma = E_0 + 2E_R$ ya que además de llevar al núcleo a su estado excitado tiene que compensar la pérdida de energía debida al retroceso del mismo. En la figura 3 podemos ver un esquema del proceso en el que los centros de las líneas de emisión y absorción se encuentran separados por una distancia $2E_R$ en la escala de energías. La relación entre el ancho de línea Γ y la energía de retroceso E_R determina la existencia o no de la superposición de las líneas de emisión y absorción y por ende de la absorción resonante. En general esto no resulta posible en átomos aislados o moléculas en estado líquido o

gaseoso, ya que la energía de retroceso suele ser de varios órdenes de magnitud mayor que el ancho de línea para estos sistemas.

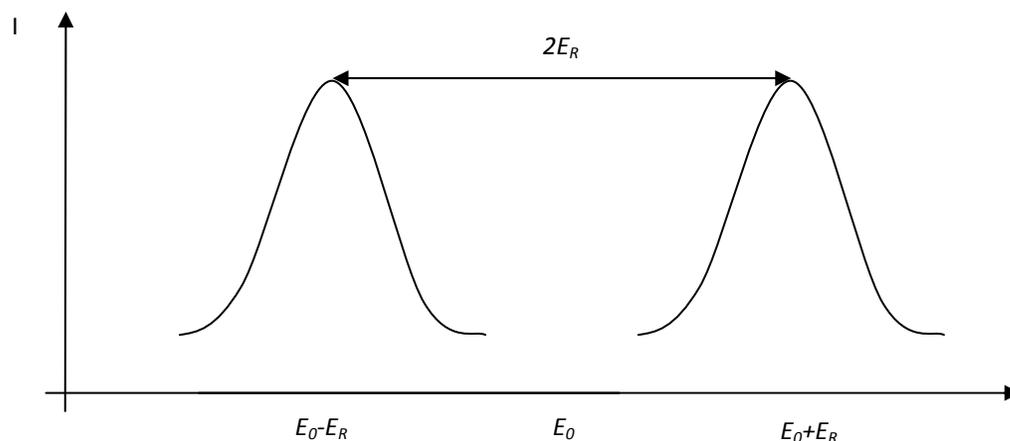


Figura 3: Consecuencias del efecto de retroceso causado por la emisión y la absorción del rayo gamma en un núcleo aislado

Si ahora consideramos un gas en lugar de átomos aislados, tendremos una contribución adicional a la energía del rayo gamma debida al movimiento térmico de los átomos del gas. Si el rayo gamma es emitido desde un núcleo que se mueve con una cierta velocidad v_n en la dirección de propagación del rayo, el fotón gamma de energía E_γ adquiere una energía adicional E_D debido al efecto Doppler electromagnético, dado por:

$$E_D = \frac{E_\gamma v_n}{c} \quad (5)$$

Como tenemos gran cantidad de átomos con diferentes velocidades, el efecto neto es un ensanchamiento de las líneas de emisión y de absorción, conocido como ensanchamiento térmico. Aún así siguen siendo bajas las probabilidades de absorción resonante para el caso de energías de retroceso relativamente grandes, ya que el ensanchamiento de las líneas sólo permite superposiciones en pequeños rangos de energía.

En el caso en que el átomo se encuentre ligado a la matriz de un sólido, la situación es diferente. La energía de retroceso se puede escribir como suma de dos términos:

$$E_R = E_{tr} + \bar{E}_{vib} \quad (6)$$

Aquí E_{tr} es la energía traslacional transferida al cristal como un todo, y E_{vib} es la energía vibracional transferida a la red a través de fonones. Con el auxilio de la ecuación 4 podemos evaluar el primer término, donde M es la masa de todo el cristal. Ya que la masa del cristal es entre 10^{15} y 10^{23} veces la masa de un sólo átomo, la energía traslacional resulta despreciable con relación al ancho de línea Γ . Luego, parte de la energía de retroceso puede ser convertida en energía de vibración del cristal. Esta sólo puede cambiar en cantidades discretas $0, \pm h\omega, \pm 2h\omega$, etc. (donde ω representa la frecuencia de Einstein), luego si la energía E_R es del orden de $h\omega$ o menor, existe una probabilidad finita f de que no haya transferencia de energía vibracional a la red (proceso llamado cero fonón). En este caso, el fotón emitido llevara toda la energía E_0 de la transición nuclear, y la probabilidad de la emisión del fotón vuelve a estar centrada en E_0 . Las mismas consideraciones son válidas para la absorción de fotones por un núcleo ligado a un cristal, la probabilidad de absorción del fotón también está centrada en E_0 , y como consecuencia las líneas se superponen completamente y ocurre la absorción resonante. La probabilidad f es generalmente llamada factor de Lamb- Mössbauer y depende del material.

2.3 Efecto Mössbauer

Aprovechando la emisión y absorción resonante podemos estudiar las interacciones hiperfinas en las que intervienen las sondas Mössbauer. La técnica de estudio consiste en disponer el material que queremos estudiar, y que contiene sondas Mössbauer, como blanco, y utilizar una fuente emisora que contenga núcleos adecuados. La fuente utilizada en este trabajo fue la de ^{57}Fe , sus características principales son:

- el ^{57}Co decae a ^{57}Fe en 270 días esto permite realizar muchas medidas sin cambiar la fuente (su vida útil aproximada es de 2 años).
- el estado excitado $j=3/2$ del ^{57}Fe tiene una vida media de 98ns que produce un ancho de línea observable y lo suficientemente delgado para poder obtener una gran resolución en energía
- La energía del rayo γ (14,4 keV) es lo suficientemente baja como para producir una energía de retroceso baja.

- La matriz de Rh en la cual se encuentra embebida el ^{57}Co , permite un factor de Lamb-Mössbauer aceptable ($f = 0,85$ a Temperatura ambiente). Es una matriz cúbica y no magnética para que los niveles nucleares no se vean afectados por las interacciones hiperfinas.

Dado que los núcleos de Fe en el blanco y en el emisor se encuentran en entornos que son diferentes, las interacciones hiperfinas modifican sus niveles de energía de forma distinta, impidiendo que haya absorción resonante, esto es, que los fotones emitidos por el emisor puedan ser absorbidos por el blanco. Para recobrar la absorción resonante, es necesario sintonizar finamente la energía de los fotones emitidos. Esto puede realizarse imprimiendo a la fuente una velocidad v controlada, lo que produce un corrimiento E_D en la energía de los fotones γ emitidos debido al efecto Doppler, con $E_D = E_\gamma v/c$, donde E_γ es la energía del fotón emitido vista en un sistema en reposo. Se sitúa entonces al absorbente entre el emisor y un detector (geometría de transmisión). Si la velocidad del emisor no se ajusta correctamente, los rayos γ emitidos pasarán a través del absorbente interactuando con los átomos del mismo mediante procesos no resonantes, y serán recolectados en el detector. Si en cambio la velocidad es tal que ocurre la absorción resonante, entonces un número de los fotones emitidos serán absorbidos y reemitidos con una cierta probabilidad, pero esta vez con una distribución isotrópica. En la figura 5 se observa un esquema del montaje experimental.

Para imprimirle un dado perfil de velocidades (en este caso un perfil triangular) a la fuente emisora se utiliza un transductor de velocidades Driver Mössbauer. Este consiste en una barra a la que se fija la fuente, rodeada por una bobina motora y una bobina sensora. La barra se desplaza en una región donde existe un campo magnético homogéneo creado por un imán permanente. El Servocontrolador produce y envía una señal al driver, y recibe una señal proporcional a la velocidad de la fuente (recogida en la bobina sensora). Compara ambas señales y modifica la señal que envía de manera de lograr que el movimiento del transductor se corresponda con la señal triangular generada, de modo que los perfiles de velocidad difieran del ideal en menos de 0,1%. La señal con información de velocidades es enviada a un multiescalímetro. El generador de ondas (MCS) construye una señal triangular que es enviada al servocontrolador y produce un pulso de sincronismo que le indica al

multiescalímetro que dirección de memoria habilitar (en caso de que se haya recibido un pulso del analizador monocanal).

Por otro lado, los rayos γ se detectan con un contador gaseoso proporcional que genera pulsos de corriente que luego pasan por un pre-amplificador y luego por un amplificador lineal. Luego se seleccionan los pulsos de acuerdo a su altura mediante un

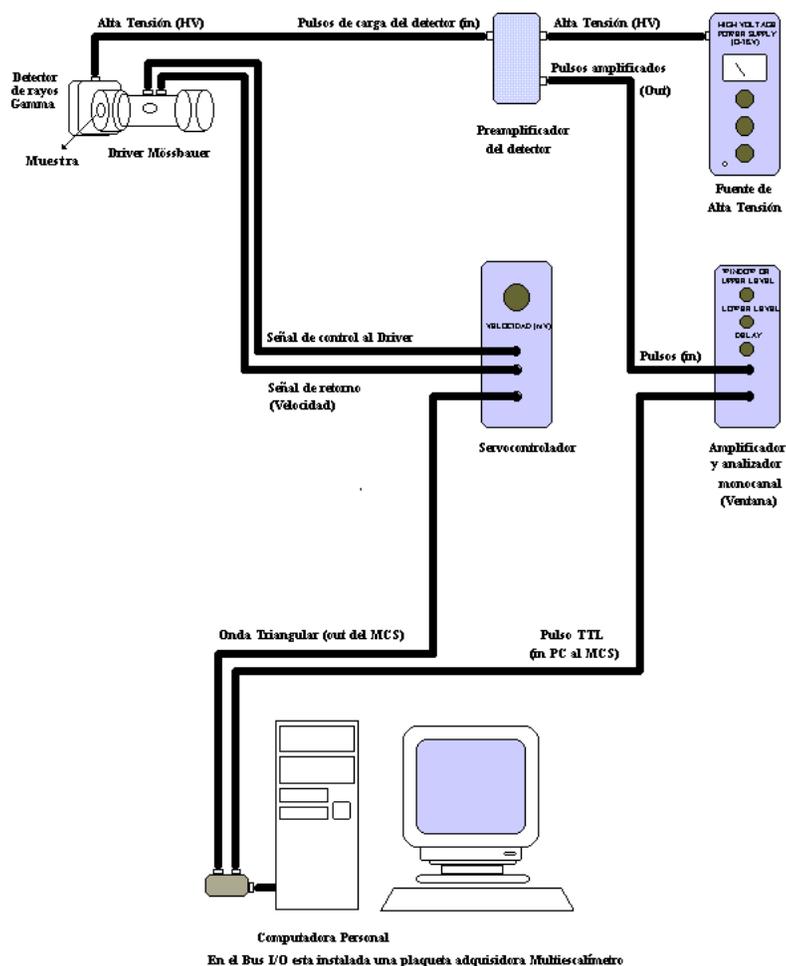


Figura 5: Montaje experimental utilizado para la adquisición de un espectro Mössbauer

analizador de canal único. Se selecciona la banda de tensiones correspondiente a los pulsos que provienen de los fotones de 14,4 keV que exhiben efecto Mössbauer. Esta señal es enviada al multiescalímetro que la almacena en el canal correspondiente al de la velocidad de

la fuente en ese instante. De esta forma se obtiene en la PC el espectro Mössbauer (velocidad vs. radiación re-emitida por el absorbente).

Para absorbentes delgados, se encuentra que el número de fotones recogidos en el detector (D) como función de E_D , respecto del número de fotones recogidos fuera de la resonancia $N(\infty)$ está dado por:

$$\frac{N(\infty) - N(E_D)}{N(\infty)} \propto \frac{\Gamma^2}{(E_D - \varepsilon)^2 + \Gamma^2} \quad (7)$$

donde ε es la diferencia en los centroides entre la distribución de energías de los rayos γ del emisor en un sistema en reposo y la del absorbente. Es una distribución Lorentziana, pero de ancho igual al doble del ancho natural de las líneas de emisión y de absorción. Un cálculo más preciso muestra que el ancho de línea medido aumenta con el espesor del absorbente.

Mediante la espectroscopia Mössbauer basada en el ^{57}Fe podemos obtener tres parámetros que dan cuenta de las interacciones hiperfinas, y caracterizan la interacción entre el núcleo y los campos electromagnéticos con los que interactúa: (i) el corrimiento isomérico δ , es la diferencia entre los centroides mencionada en la sección 3, originada en el corrimiento de los niveles nucleares en una cantidad dada por E_{mon} [5]; (ii) el desdoblamiento cuadrupolar ΔE_Q , es la diferencia de energía entre los niveles desdoblados y (iii) el campo magnético B con el que interactúa el núcleo. El desdoblamiento cuadrupolar está determinado por el gradiente de campo eléctrico en el núcleo mientras que el corrimiento isomérico es una función lineal de la densidad de carga en el núcleo absorbente. Para redactar este capítulo se utilizó como bibliografía las referencias.

2.4 Referencias

P.P.E. Dickson and F. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, England (1986).

M. Miglierini and D. Petridis, *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop*, Senec, Slovakia, (1998).