

Trabajo Especial de la Licenciatura en Física

# **Análisis de componentes principales aplicado en espectroscopia de emisión $K\beta$ de alta resolución**

Pasquevich, Ian Luis

Director: Dr. Germán Tirao

07/08/2019



Facultad de Matemática, Astronomía y Física

Universidad Nacional de Córdoba





*Dedicado a mi familia*

# Agradecimientos

Me gustaría manifestar mi agradecimiento a todas las personas que me acompañaron y apoyaron en el transcurso de la carrera.

A mi familia, en especial a mis padres por el apoyo incondicional y la constante motivación para seguir adelante.

A Germán, por su paciencia y predisposición al momento de dirigirme y transmitirme sus conocimientos.

A Silvina, por su colaboración y ayuda en este trabajo.

A mis amigos y compañeros de la facultad que me acompañaron todos estos años.

A los demás profesores, por sus enseñanzas.



# Índice

<b>RESUMEN.</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>ABSTRACT.</b> . . . . .	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.</b> . . . . .	<b>10</b>
1.1. Rayos X. . . . .	10
1.1.1. Interacción de la radiación con la materia. . . . .	10
1.1.2. Tubo convencional de Rayos X. . . . .	12
1.2. Espectro de Rayos X. . . . .	14
1.2.1. Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución. . . . .	15
1.2.2. Espectrómetros WDS. . . . .	19
<b>CAPÍTULO 2: ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES.</b> . . . . .	<b>22</b>
2.1. Introducción al análisis multivariado. . . . .	22
2.2. Conceptos unificadores. . . . .	23
2.2.1. Definiciones básicas. . . . .	23
2.2.2. Obtención de la matriz de covarianza. . . . .	24
2.3. Análisis de componentes principales. . . . .	25
2.3.1. Fundamentación algebraica. . . . .	25
2.3.2. Interpretación geométrica. . . . .	27
2.4. Otras técnicas multivariadas. . . . .	28
2.4.1. Análisis por correspondencia múltiple. . . . .	28
2.4.2. Análisis de conglomerados. . . . .	30
2.4.3. Métodos de parámetros estadísticos. . . . .	30

2.4.4. Métodos complementarios.. . . . .	31
<b>CAPÍTULO 3: Actividad experimental.. . . . .</b>	<b>34</b>
3.1. Diseño experimental.. . . . .	34
3.2. Muestras.. . . . .	35
3.3. Mediciones.. . . . .	36
3.3.1. Tratamiento de espectros.. . . . .	37
<b>CAPÍTULO 4: Resultados.. . . . .</b>	<b>40</b>
4.1. Análisis por componentes principales.. . . . .	40
4.2. Análisis comparativos.. . . . .	42
4.2.1. Análisis de correspondencia múltiple.. . . . .	42
4.2.2. Análisis de conglomerados o clústers.. . . . .	44
4.2.3. Métodos de parámetros estadísticos.. . . . .	45
4.3. Determinación del estado de oxidación y concentración del Cr <sup>+6</sup> .. ..	46
<b>CAPÍTULO 5: Conclusiones y perspectivas futuras.. . . . .</b>	<b>50</b>
5.1. Conclusiones.. . . . .	50
5.2. Perspectivas futuras.. . . . .	51

# Resumen:

La espectroscopia de emisión de rayos X (XES) es una herramienta muy importante para el análisis elemental de una muestra y para estudiar la estructura atómica de los átomos, actualmente se ha convertido además en una técnica poderosa para estudiar el entorno químico de los compuestos.

En este trabajo se analizaron los espectros  $K\beta$  de alta resolución de unas perovskitas de  $Lu_{1-x}Sr_xFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  con  $x = 0; 0.1; 0.2; \dots; 1$  dado el actual interés en estudiar las propiedades magnéticas de perovskitas dopadas con cationes de metales de transición. El objetivo original era cuantificar el estado de oxidación del cromo pero en la síntesis de dichas perovskitas aparecieron impurezas de  $SrCrO_4$  ( $Cr^{+6}$ ), por lo que el trabajo se derivó en la cuantificación de las concentraciones de esta impureza en cada una de las muestras analizadas.

El análisis multivariado es una herramienta con múltiples aplicaciones destinadas especialmente al ámbito estadístico, pero hoy en día se está utilizando exitosamente en el análisis espectral, por esta razón, en este trabajo se utilizó el análisis de componentes principales (ACP) para estudiar y cuantificar los parámetros de interés mencionados anteriormente. Otras técnicas multivariadas, tales como el análisis de correspondencia múltiple, el análisis conglomerado y el método de parámetros estadísticos, fueron utilizadas para comparar su efectividad con el ACP.

**Palabras clave:** Espectroscopia de alta resolución. Línea  $K\beta$ . Entorno químico. Estado de oxidación. Análisis multivariado.

02.10.Xm Multilinear algebra

33.20.Rm X-ray spectra

32.70.Jz Line shapes, widths and shifts

# Abstract

X ray emission spectroscopy (XES) is a very important tool for the elemental analysis of a sample and for studying the atomic structure of atoms. With the technological advance and with the appearance of high-resolution spectrometers, the XES has also become a powerful technique for studying the chemical environment of the compounds.

In this work the high resolution  $K\beta$  spectrum of some perovskites of  $Lu_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  with  $x = 0; 0.1; 0.2; \dots; 1$  were analysed given the current interest in studying the magnetic properties of doped perovskites with transition metal cations. The original objective was to quantify the oxidation state of the chromium but in the synthesis of the perovskites impurities of  $SrCrO_4$  ( $Cr^{+6}$ ) appeared, so now the purpose is to quantify the concentrations of this impurity in each one of the samples analysed.

Multivariate analysis is a tool with multiple applications aimed especially at the statistical field, but today it's being used successfully in spectral analysis, for this reason, in this work the principal component analysis (PCA) was used to study and quantify the parameters of interest mentioned above. Other multivariate techniques, such as multiple correspondence analysis, conglomerate analysis and the statistical parameter method, were used to compare their effectiveness with the PCA.

# CAPÍTULO 1:

## Introducción

La espectroscopia de rayos X surgió a fines del siglo XVIII y desde entonces ha ido ampliando sus campos de acción, es una técnica sumamente ventajosa dado que logra realizar sus mediciones con alta precisión sin dañar el objeto de interés. En este trabajo se hace uso de la misma con el objetivo de determinar el entorno químico de compuestos de cromo, por lo que a continuación se detallaran los principios y usos de esta técnica dentro del marco de interés.

### 1.1. Rayos X

Los rayos X son como la luz o las ondas de radio, es radiación electromagnética pero de muy corta longitud de onda o de alta energía. La región de rayos X está situada en longitudes de onda entre 0,1 Å y 200 Å (donde  $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ ) o equivalentemente en energías entre 0,06 keV y 125 keV [1.1]. Los rayos X presentan propiedades muy importantes que dan lugar a diversas técnicas. Entre las principales podemos encontrar la radiografía, la difracción y la fluorescencia de rayos X. La primera consta de la obtención de imágenes del interior de los objetos y se logra gracias a que los rayos X tienen una absorción parcial en la materia dependiendo del espesor y de la densidad del material, esta técnica es especialmente utilizada para el diagnóstico médico. La Difracción de Rayos X es principalmente utilizada para la caracterización de cristales ya que la longitud de onda de los rayos X es del orden del espaciamiento interplanar de la mayoría de los cristales inorgánicos, lo que permite la interferencia de dichos rayos al interactuar con los distintos planos de un sólido cristalino. Por último, la Fluorescencia de rayos X consiste en la excitación de un átomo con la posterior desexcitación a través de la emisión secundaria de rayos X, la cual depende de la configuración electrónica del átomo irradiado. Esto se debe a que la energía de los rayos X es del orden de las energías de ligadura de los electrones en las capas internas del átomo. Esta técnica es muy utilizada para la caracterización de elementos presentes en una muestra. Si bien existen muchas otras técnicas y aplicaciones de los rayos x, las mencionadas anteriormente son las más utilizadas en la actualidad.

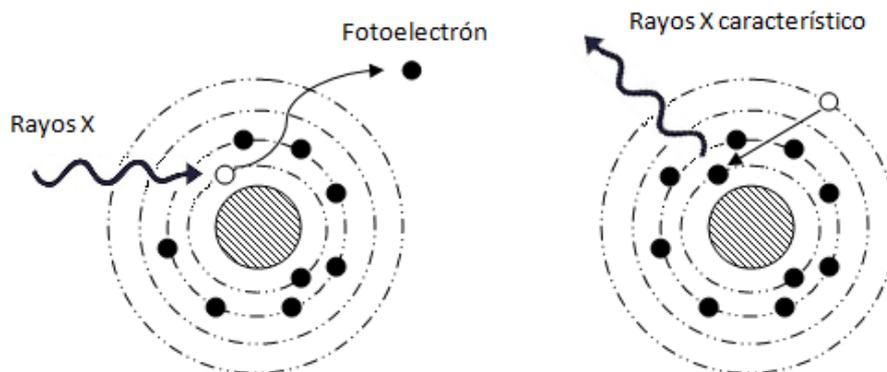
#### 1.1.1. Interacción de la radiación con la materia

Cuando se irradia un material con rayos X (fotones) estos pueden interactuar de muchas maneras, entre las más probables se encuentran el efecto Compton, dispersión Rayleigh, producción de pares y el efecto fotoeléctrico. A continuación

haremos una breve introducción de cada uno centrándonos en la última interacción debido a su relevancia en este trabajo.

- Efecto Compton: Cuando un fotón colisiona contra un electrón el mismo cede parte de su energía. Como resultado de esta interacción el fotón es dispersado con menor energía y el electrón aumenta la suya. Es decir,  $h\nu + e^- \rightarrow h\nu' + e^{-*}$ , donde \* significa un aumento en la energía del electrón.
- Dispersión Rayleigh: Es similar al efecto Compton pero en esta interacción el fotón no cambia su energía sino solo su dirección. Esto es,  $h\nu \rightarrow h\nu$  con cambio de dirección.
- Producción de pares: Se da cuando el fotón es absorbido por el campo eléctrico del núcleo y produce un par electrón positrón, con energías cinéticas  $T_+$  y  $T_-$ . Es decir,  $h\nu \rightarrow (T_+ + m_e c^2) + (T_- + m_e c^2)$ .
- Efecto Fotoeléctrico: Un fotón con energía mayor a la energía de ligadura de un electrón puede arrancar al mismo del átomo, dejando al mismo en un estado excitado. En otras palabras  $h\nu + A \rightarrow A^*$ , donde  $A^*$  indica un estado excitado del átomo A.

Como se mencionó arriba, cuando se produce el efecto fotoeléctrico el átomo queda excitado, el cual se desexcita mediante la emisión de radiación característica, con la propiedad de que su espectro es propio del material irradiado. La radiación emergente puede ser analizada para obtener información de la composición de la muestra, esta técnica es conocida como XRF (siglas en inglés de fluorescencia de rayos x), en las próximas secciones esta técnica será descrita con mayor detalle. Por lo general se la utiliza para hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos que componen la muestra; pero si se cuenta con equipos de alta resolución y se analiza la estructura fina del espectro elemental se puede inferir el estado en el que están presentes los elementos. La radiación que interactúa con la muestra usualmente proviene de tubos de rayos x, pero también puede usarse como fuente la radiación de sincrotrón o una fuente radiactiva.



**Figura 1.1a:**  
Esquema de ionización

**Figura 1.1b:**  
Esquema de emisión

La radiación característica es generada en un proceso de dos etapas, ionización y emisión. La primer etapa, la ionización, es ilustrada por la figura 1.1a en donde un cuanto de alta energía como un electrón, fotón de rayos x o un ion golpea un átomo y arranca un electrón de las capas internas. El cuanto incidente debe tener una energía mayor que la energía de ligadura del electrón arrancado. En la segunda etapa, la emisión, el átomo se reacomoda casi instantáneamente ( $10^{-12}$  a  $10^{-14}$  segundos) llenando la vacancia de la capa interna con una transición de un electrón de una capa superior con la emisión simultánea de un fotón (figura 1.1b). La energía del fotón emitido es igual a la diferencia de energía entre el nivel donde se produjo la vacancia y el nivel de donde proviene el electrón que la llena, dependiendo ambos niveles de la configuración electrónica del átomo, por lo tanto, la emisión depende de la configuración del átomo excitado (el número atómico) lo que hace que cada elemento tenga asociado un espectro de emisión característico.

Existen otros procesos de desexcitación del átomo, uno importante a destacar es la denominada Emisión Auger, que consiste en una transición no radiativa donde el desbalance de energía de la transición electrónica es compensado por la energía cinética de un electrón emitido de una capa externa. Dado que este trabajo está relacionado con la emisión radiativa de un átomo, no se explicará en mayor detalle la emisión Auger.

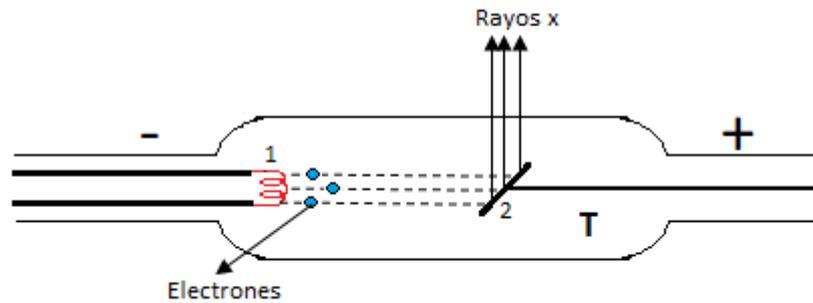
### **1.1.2. Tubo convencional de rayos X**

El tubo de rayos X es el dispositivo en donde se generan los rayos X, en base a un procedimiento mediante el cual se aceleran electrones que posteriormente serán frenados bruscamente. Para ello, dicho tubo consta de un filamento caliente (cátodo) de donde los electrones son arrancados por efecto termoiónico. Estos electrones son acelerados mediante una elevada diferencia de potencial (del orden de los kV), y se los lleva a chocar contra el ánodo, en donde son frenados liberando su energía cinética como fotones que constituyen los rayos X. En la figura 1.2 se puede observar un esquema del mismo.

Todos los elementos previamente descritos están en el interior de un "tubo" (T) de vidrio en donde se ha hecho vacío para facilitar que el desplazamiento de los electrones sea lo más rectilíneo posible. El haz útil de rayos X sale en la dirección mostrada en la figura atravesando una región del tubo en la que el espesor del vidrio es menor que en el resto, es la denominada ventana de rayos X. Rodeando esta estructura se encuentra una carcasa de plomo y acero. Entre ella y el tubo es necesaria la existencia de un sistema de refrigeración, con el fin de disipar el calor que se

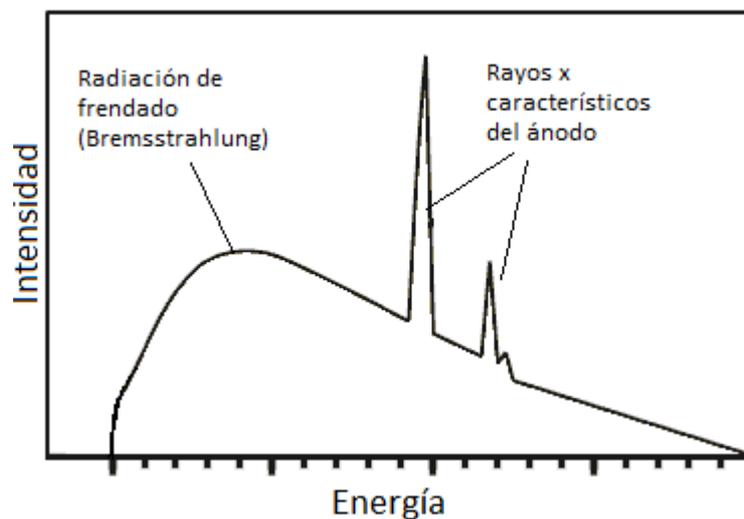
produce al chocar los electrones contra el ánodo ya que de la energía empleada en la producción de rayos X el 99% se convertirá en calor y sólo el 1% en rayos X [1.8].

Los rayos x emergentes presentan una distribución de energías sobre un cierto valor mínimo, como se muestra en la figura 1.3, donde se observa una superposición de dos contribuciones debido a dos efectos diferentes. La primer contribución es una componente continua cuya configuración es esencialmente la misma para cualquier tipo de ánodo.



**Figura 1.2:** Esquema de un tubo convencional de rayos x. Los electrones provienen del cátodo (1) e impactan contra el ánodo (2) produciendo rayos x.

La distribución de radiación continua es llamada espectro de bremsstrahlung (radiación de frenado) [1.4], donde el mínimo valor de la energía depende del potencial acelerador que se le imponga al tubo. Esta distribución está asociada con la radiación que se produce por la desaceleración de partículas cargadas, como los electrones que se detienen súbitamente en el blanco.



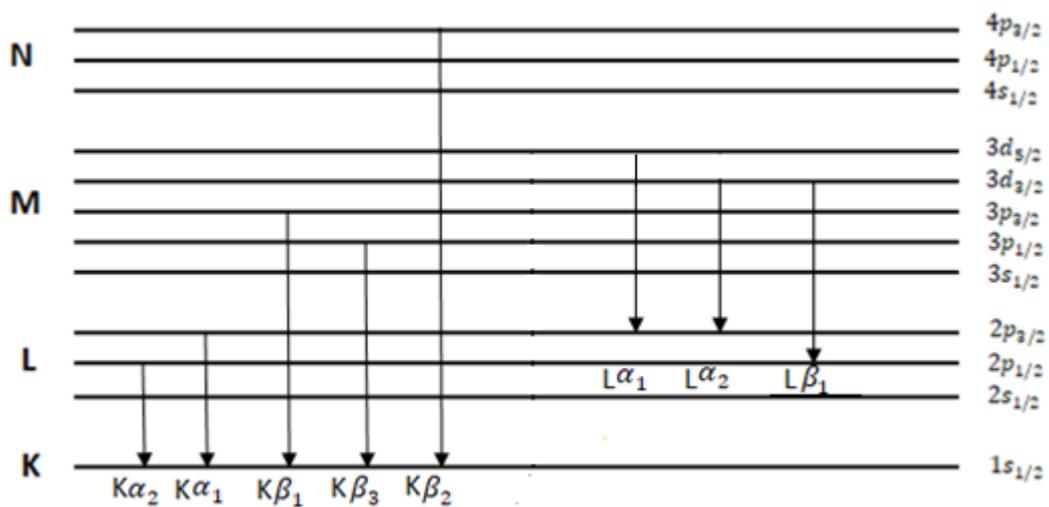
**Figura 1.3:** Espectro de emisión de un tubo de rayos x convencional

La segunda contribución es una colección discreta de picos a ciertas longitudes de onda, está radiación es producida por el llenado de las vacancias que generan los

electrones en los átomos que componen el ánodo, por ello, dichos picos son característicos del blanco y difieren de un metal a otro. Estas líneas son la componente más importante del espectro de emisión del tubo y para ello es indispensable conocer que ánodo es conveniente utilizar acorde a la necesidad del investigador.

## 1.2. Espectro de rayos X

En la emisión radiativa de rayos x, bajo ciertas circunstancias, se producen muchas transiciones en forma simultánea entre distintas capas y subcapas electrónicas y se emiten fotones de energías diferentes. El conjunto de fotones emitidos de una misma energía que se corresponde con una transición se denomina línea característica y el conjunto de líneas que involucra a todas las posibles transiciones conforman el espectro de emisión característico de un elemento.



**Figura 1.4: Diagrama de niveles de energía de un átomo y las transiciones electrónicas permitidas. A la derecha de cada nivel (líneas horizontales) se ubica su nombre, las líneas verticales indican las transiciones permitidas con sus respectivos nombres.**

La mejor forma de explicar el espectro de emisión de un átomo es por medio de un diagrama de los niveles de energía como se muestra en la figura 1.4. Las transiciones permitidas están dadas por las reglas de selección dipolar eléctricas, que dicen que el segundo número cuántico  $l$  (s,p,d,f, etc. que corresponde al momento angular orbital) debe cambiar en  $\pm 1$  y la diferencia entre  $j$  (que corresponde al momento angular total) debe ser  $\pm 1$  ó 0 [1.2]. Por ejemplo, si un electrón es removido de la capa K ( $1s$ ) debe ser reemplazado por otro electrón p de las capas L, M o N. Si es reemplazado por un electrón de la capa 2p emitirá un fotón de la línea  $K\alpha$  y si es reemplazado por un electrón 3p el fotón será de la línea  $K\beta$ . La caracterización de los elementos presentes en una muestra analizada por XES (siglas en inglés de

Espectroscopia de Emisión de Rayos X) se realiza identificando las líneas de emisión de su espectro a partir de sus energías.

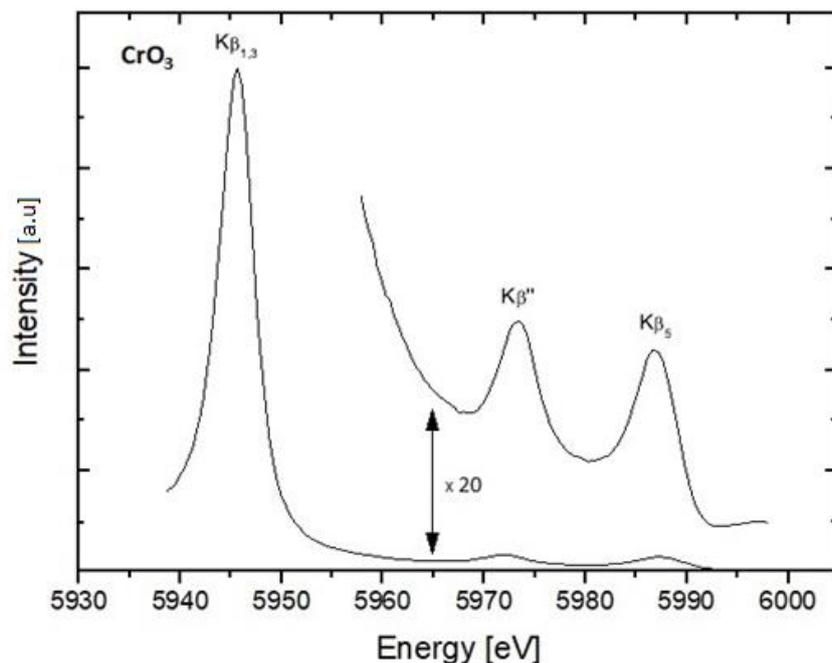
Además de las transiciones permitidas en el espectro pueden aparecer otras líneas menos intensas que no obedecen las reglas de selección dipolar. A estas líneas se las divide en líneas prohibidas, que siguen por ejemplo reglas de selección cuadrupolares, y en líneas satélites, provenientes de procesos de doble ionización o referidas a efectos moleculares [1.1].

### 1.2.1. Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución

XES es una herramienta muy útil para determinar de manera cualitativa y cuantitativa los elementos presentes en una muestra. Pero los átomos en un material no se encuentran en forma aislada, sino que están unidos entre sí a través de los enlaces químicos dando lugar a compuestos. Para nuestra fortuna es posible determinar efectos del entorno químico de los compuestos mediante XES, esto se debe a que el entorno químico produce mayoritariamente corrimientos en energía, variaciones en la intensidad relativa en las líneas de emisión y aparición de líneas satélites. Estos efectos tienen mucha influencia en las transiciones desde y cercanas a la banda de valencia y pueden ser observadas en la estructura del espectro de emisión. Para observar esta estructura es necesario medir con una alta resolución en energías, lo cual puede lograrse con espectrómetros de rayos x de alta resolución.

En los metales de transición de la primera fila (Sc, Ti, Cr, Mn, etc.) sus orbitales de valencia son el 4s y el 3d que se encuentran muy próximos al orbital 3p de donde proviene la línea  $K\beta$ . Por lo tanto, el espectro  $K\beta$  de alta resolución puede presentar información del entorno químico en compuestos de metales de transición de la primera fila.

El espectro de emisión  $K\beta$  de alta resolución del cromo (elemento de interés en nuestro trabajo), que se muestra en la figura 1.5, está compuesto por una línea principal  $K\beta_{1,3}$  (línea de diagrama) y dos líneas satélites llamadas  $K\beta''$  y  $K\beta_5$ . Para comprender el origen de estas líneas es indispensable hacer uso de la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) que explica cómo se forman los enlaces químicos [1.5]. Cabe destacar el hecho de que existen otras líneas satélites, tales como la  $K\beta'$  o la línea RAE, que también poseen información del entorno químico pero que no pudieron ser medidas dado que el rango de energías medido estaba delimitado por las condiciones experimentales.



**Figura 1.5:** Espectro de emisión  $K\beta$  de alta resolución correspondiente al compuesto de  $CrO_3$  medido FaMAF [1.12]. Se indican las líneas observadas principal  $K\beta_{1,3}$ ,  $K\beta''$  y  $K\beta_5$ .

A continuación, se hará una breve explicación de cómo se originan las líneas satélites, la teoría es compleja por lo que no se entrará en tanto detalle y se explicará de la manera más concisa posible.

En una molécula, el potencial que actúa sobre un electrón puede ser expresado como suma de los potenciales de los átomos constituyentes. En el modelo planteado por la TOM los electrones internos (capas cerradas) pueden ser considerados como orbitales atómicos (OA) mientras que los electrones externos (electrones de valencia) pueden moverse alrededor de toda la molécula, interactuando con el potencial de ambos átomos. La Teoría de Orbitales Moleculares aborda la descripción de estos electrones externos basándose en que, del mismo modo que es posible describir un electrón en un átomo mediante cierta función de onda  $\varphi(\vec{r})$  que representa su OA, también es posible describir un electrón en una molécula mediante otra función de onda  $\Psi(\vec{r})$  llamada Orbital Molecular (OM)[1.5].

Si se quiere analizar los efectos de los orbitales moleculares y asignar un origen a las líneas del espectro fluorescente es esencial la comparación de los datos experimentales con cálculos teóricos basados en la TOM. Para este objetivo se disponen de varios métodos entre los cuales se halla el método variacional discreto **DV-X $\alpha$**  [1.9] que ha sido aplicado exitosamente para XES [1.13]. Los cálculos realizados por este programa usualmente no son muy complicados debido a que es posible determinar numéricamente la estructura electrónica de toda la molécula. Sin embargo, para sólidos es difícil calcular la estructura electrónica de tamaño infinito sin

usar ningún tipo de aproximación, por lo tanto, para resolver este problema es apropiado usar el modelo de clusters molecular [1.10].

En las figuras 1.6 y 1.7 se muestran los cálculos teóricos realizados con el programa *DV-X $\alpha$*  sobre compuestos de  $CrO_3$  Y  $Cr_2O_3$  [1.11] los cuales sirven como ejemplo de compuestos de metales de transición de la primera serie que tienen simetría tetraédrica ( $T_d$ ) y octaédrica ( $O_h$ ) respectivamente. Cabe destacar que los compuestos de metales de transición estudiados en este trabajo tienen simetría  $T_d$  o  $O_h$ .

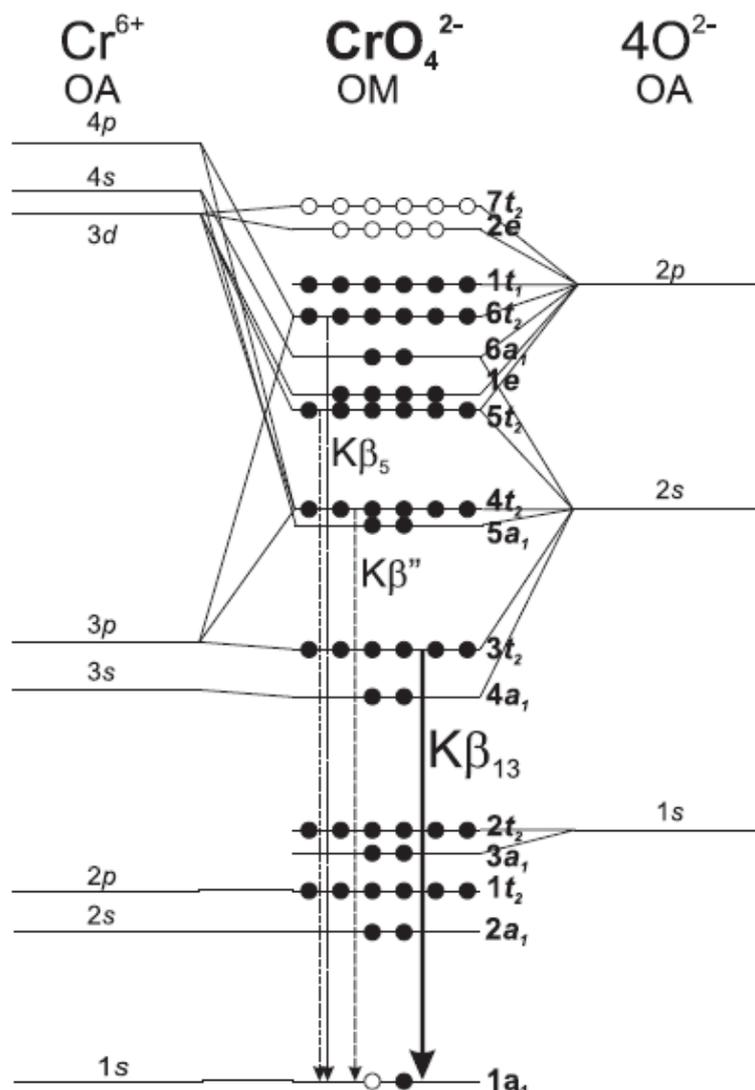


Figura 1.6: Diagrama de orbitales moleculares (OM) para el  $CrO_3$  calculado con el programa *DV-X $\alpha$*  usando el modelo de cluster molecular  $CrO_4^{2-}$  con simetría tetraédrica con cuatro aniones  $O^{2-}$  equidistantes a un catión de  $Cr^{+6}$  central. Se muestra la composición de los OM en términos de los OAs. Los niveles de energía atómicos fueron sacados de las tablas de Bearden y Burr [1.12]. La ocupación de cada OM es indicada por puntos negros y las vacancias por puntos blancos. La escala en energía fue distorsionada para hacer más visibles los orbitales más externos. Se muestran las transiciones del espectro  $K\beta$  que se pueden explicar con TOM. La intensidad de la flecha es indicativa de la intensidad de la línea. Este diagrama es extensible a cualquier compuesto tetraédrico de un metal de transición de la primera serie.

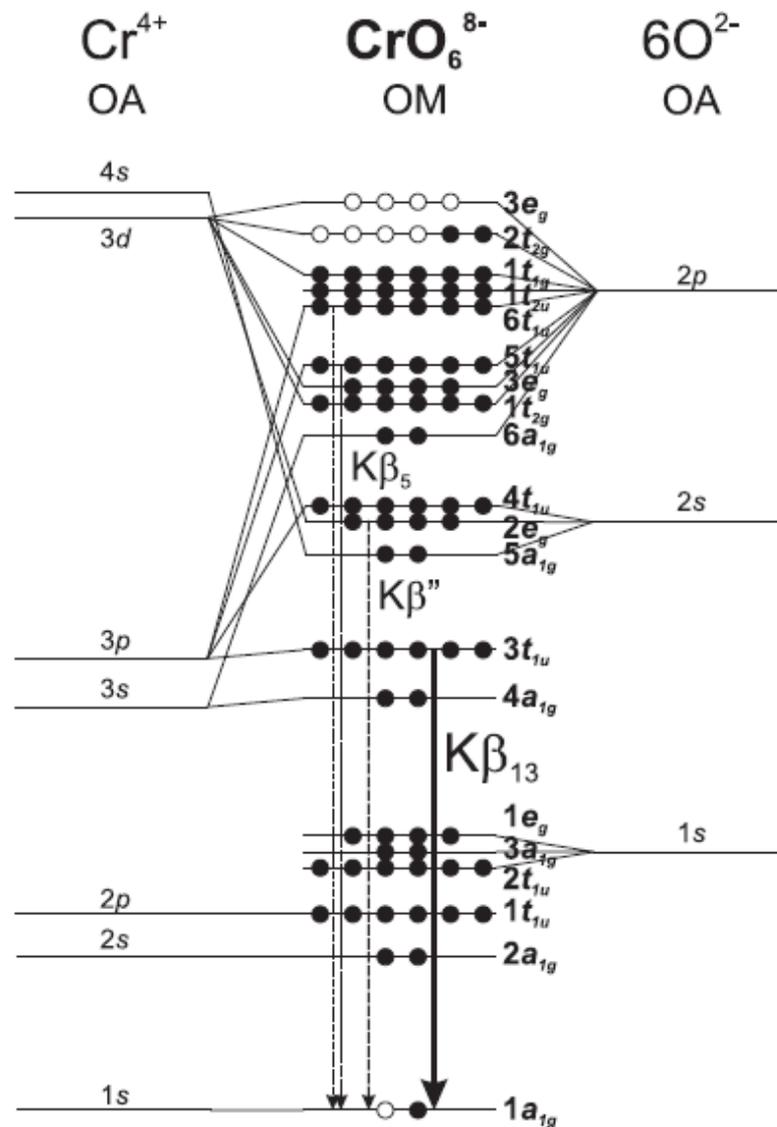


Figura 1.7: Diagrama de orbitales moleculares (OM) para el  $Cr_2O_3$  calculado con el programa  $DV-X\alpha$  usando el modelo de cluster molecular  $CrO_6^{8-}$  con simetría tetraédrica con seis aniones  $O^{2-}$  equidistantes a un catión de  $Cr^{+4}$  central. Se muestra la composición de los OM en términos de los OAs. Los niveles de energía atómicos fueron sacados de las tablas de Bearden y Burr [1.12]. La ocupación de cada OM es indicada por puntos negros y las vacancias por puntos blancos. La escala en energía fue distorsionada para hacer más visibles los orbitales más externos. Se muestran las transiciones del espectro  $K\beta$  que se pueden explicar con TOM. La intensidad de la flecha es indicativa de la intensidad de la línea. Este diagrama es extensible a cualquier compuesto octaédrico de un metal de transición de la primera serie.

En ambos casos se observa que la línea  $K\beta''$  se origina de transiciones desde orbitales moleculares principalmente poblados por orbitales 2s del ligando, mientras que la línea  $K\beta_5$  proviene de transiciones desde OM que tienen poblaciones 3d y/o 4p del metal y 2p del ligando que son las más externas. Entonces, el pico  $K\beta_5$  involucra transiciones desde la banda de valencia que son químicamente sensibles y pueden ser usadas para determinar el estado de oxidación.

## 1.2.2. Espectrómetros WDS

Existen diversos tipos de espectrómetros, entre los más conocidos se encuentran el espectrómetro dispersivo en energías (EDS, energy-dispersive spectrometer), el cual consiste en registrar directamente los rayos X provenientes de la muestra y discriminarlos según su energía y el espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (WDS, wavelength-dispersive spectrometer) que utiliza la difracción de Bragg a través de un cristal que, gracias a sus planos cristalinos, dispersa los rayos X hacia un detector.

Las principales características que diferencian dichos espectrómetros son que el WDS posee una resolución mucho menor (de algunos pocos eV) y registra los picos secuencialmente, mientras que el EDS lo hace en simultáneo, lo que hace que el tiempo de medición sea mayor y las intensidades obtenidas suelen ser más bajas a las obtenidas por el EDS. Para nuestro propósito es necesario tener una muy buena resolución por lo que se utilizó un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda, por esta razón procederemos a describir el funcionamiento del mismo.

La radiación generada en la muestra incide sobre un cristal difractor, que consiste en un arreglo regular de átomos. Dicho cristal es diseñado de manera tal que sus planos cristalinos sean paralelos a su superficie. Para una separación interplanar  $d$  y una longitud de onda  $\lambda$ , existe un ángulo  $\theta_B$  en el que los rayos x son dispersados con mayor intensidad, determinado por la ley de Bragg [1.6]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta_B) \quad (1.1)$$

donde  $n$  es un número entero que representa el orden de difracción y  $\theta_B$  es el ángulo de Bragg. En la figura 1.8 se puede observar la configuración más sencilla de un cristal que difracta los rayos x hacia un detector. Rotando el cristal y el detector (el doble de rápido) es posible barrer cierto rango de valores de  $\theta$  para registrar el espectro de interés. El inconveniente con esta configuración es que implica que la condición de Bragg se cumpla en una zona reducida del cristal, es por esto que, para mejorar la eficiencia en la detección, suelen utilizarse cristales curvos que focalizan el haz difractado.

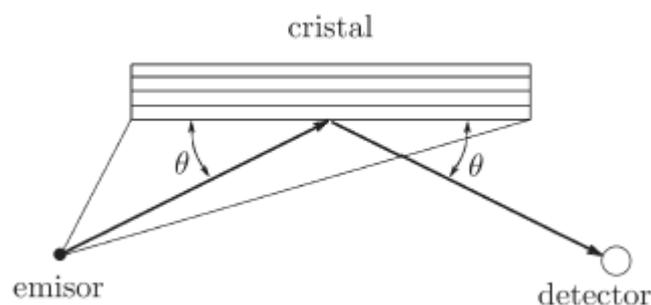
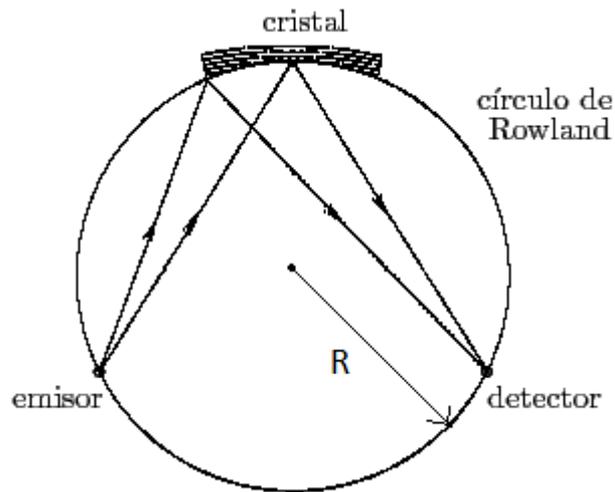


Figura 1.8: Esquema del funcionamiento de un cristal difractor.

La disposición geométrica ideal es la que se encuentra esquematizada en la figura 1.9, en la cual el emisor (muestra), el cristal y el detector están contenidos en una circunferencia de radio  $R$ , conocida como círculo de Rowland. El radio de curvatura de los planos cristalinos debe ser  $2R$ , aunque su superficie debe estar pulida en  $R$  de manera que todos sus puntos pertenezcan a la circunferencia para que la condición de Bragg se cumpla para todas las reflexiones que se den en el cristal, este diseño es conocido como geometría de Johansson [1.7]. Como el pulido del cristal suele ser muy difícil de realizar, a veces se utiliza el mismo sin pulir y a esta configuración se la conoce como geometría de Johan.



**Figura 1.9: Esquema de un detector WDS con geometría tipo Johansson**

La elección de la curvatura del círculo de Rowland depende de cuanto pueda deformarse el cristal, de cuán próximo pueda aproximárselo a la muestra, de la resolución que se desea obtener y también por la necesidad de tener el recinto en vacío a un tamaño conveniente. Habitualmente se desea mantener constante el ángulo de salida de la radiación, para ello el cristal se mueve a lo largo de una recta que pasa por el emisor y también rota para conseguir el ángulo correspondiente a la condición de Bragg, de modo que la distancia al emisor vale  $2R\sin(\theta)$ . El detector se mueve consecuentemente para permanecer dentro del círculo de Rowland.

# Bibliografía

- [1.1] R. Jenkins. *An introduction to X-ray spectrometry*. Heyden, 1976
- [1.2] Nouredine Zettili. *Quantum mechanics: Concepts and Application*. Wiley, 2001
- [1.3] Neil W. Ashcroft, N. David Mermim. *Solid state physics*. Brooks Cole, 1976
- [1.4] N. J. Carron. *An Introduction to the Passage of Energetic Particles through Matter*. Taylor and Francis, 2006.
- [1.5] Sergio A. Ceppi. *Espectroscopia de emisión  $K\beta$  de rayos X de alta resolución. Instrumentación y aplicaciones*. FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, 2012.
- [1.6] E. Hecht y A. Zajac. *Óptica*. Pearson, 1987.
- [1.7] J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy y J. R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Micro-analysis*, Tercera edición, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nueva York (USA), (2003).
- [1.8] Miguel Alcaraz Baños. *Elementos básicos en los equipos y haces de rayos x*.
- [1.9] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko. Discrete variational Xa cluster calculations. I. application to metal clusters. *Journal of the Physical Society of Japan*, 45:875–883, 1978.
- [1.10] H. Adachi, T. Mukoyama, and J. Kawai. *Hartree-Fock-Slater method for materials science: the DV-Xa method for design and characterization of materials*. Springer series in materials science. Springer, 2006.
- [1.11] G. Tirao, S. Ceppi, A. L. Cappelletti, and E. V. Pannunzio Miner. Oxidation state characterization in Cr oxides by means of Cr-K $\beta$  emission spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(3):199 – 205, 2010.
- [1.12] Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba.
- [1.13] T. Mukoyama, K. Taniguchi, and H. Adachi. Chemical effect on Ka:K $\beta$  X-ray intensity ratios. *Physical Review B*, 34:3710–3716, 1986.

# CAPÍTULO 2:

## Análisis por componentes principales

### 2.1. Introducción al análisis multivariado

Para la mente humana, acostumbrada a pensar y representar el espacio en dos dimensiones, o a lo sumo en tres, la noción de un multiespacio con cuatro, cinco o  $p$  dimensiones resulta difícil de comprender. Hay muchas maneras de acercarse a este concepto y quizás el enfoque matricial y matemático (base del análisis estadístico multivariado) sea el más adecuado.

Según Kendall [2.1], en el estudio propio del campo multivariado pueden utilizarse diferentes enfoques dependiendo del objetivo específico del análisis. Los más importantes son:

- a) **Simplificación de la estructura de los datos.** El objetivo es encontrar una manera simplificada de representar el universo de estudio. Esto puede lograrse mediante la transformación (lineal o no lineal) de un conjunto de variables interdependientes en otro conjunto independiente o de menor dimensión.
- b) **Clasificación.** Este tipo de análisis permite ubicar las observaciones dentro de grupos o bien concluir que los individuos están dispersos aleatoriamente en el espacio. También pueden agruparse las variables.
- c) **Análisis de la interdependencia.** El objetivo es examinar la interdependencia entre las variables, la cual abarca desde la independencia total hasta la colinealidad cuando una de ellas es combinación lineal de alguna de las otras o, en términos aún más generales, es una función  $f(x)$  cualquiera de las otras.
- d) **Análisis de dependencia.** Para ello se seleccionan del conjunto ciertas variables (una o más) y se estudia su dependencia de las restantes.

Una de las técnicas multivariadas más conocida es el Análisis de Componentes Principales (ACP o PCA, del inglés "*Principal Component Analysis*"). Esta explica la estructura de varianza y covarianza de las variables registradas a través de un número pequeño de combinaciones lineales de las mismas.

Los objetivos generales de esta técnica son:

1. La reducción de la dimensión del espacio en el que se representan las observaciones multivariadas.
2. La interpretación de variabilidad y covariabilidad en los datos.

A pesar de que se necesitan todas las  $p$  componentes de un sistema de  $n$  observaciones multivariadas para explicar la variabilidad total de este, sucede a veces que se puede analizar un número menor de componentes,  $k$ , las componentes principales, reproduciendo en gran parte la variabilidad del sistema. Las  $k$  componentes principales pueden entonces reemplazar las  $p$  variables iniciales; y el set de datos iniciales, formado por  $n$  medidas en las  $p$  variables, es reducido a un set formado por  $n$  medidas en  $k$  componentes principales.

Ya explicada la idea básica del ACP, resta ver la manera conveniente de elegir estas componentes principales de manera tal de representar el mayor porcentaje de la variabilidad total, en la menor cantidad de componentes principales.

## 2.2. Conceptos unificadores

### 2.2.1. Definiciones básicas

Para comprender el análisis de componentes principales es necesario disponer de ciertos conocimientos matemático-estadísticos los cuales serán repasados en esta sección. Para comenzar, se recuerda que si se tiene un conjunto de  $n$  mediciones sobre  $p$  variables, el *promedio aritmético* de la variable  $i$ -ésima,  $\bar{x}_i$ , se obtiene de la siguiente manera:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, p. \quad (2.1)$$

Ésta es una medida resumen del conjunto de  $n$  mediciones de la variable  $i$ .

Otro concepto de suma importancia es el de la *covarianza* entre dos variables, que da una idea de la variación conjunta existente entre dichas variables. Sea  $\sigma_{ik}$  la covarianza entre la variable  $i$ -ésima y la variable  $k$ -ésima, la misma se calcula a partir de:

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)(x_{kj} - \bar{x}_k) \quad i, k = 1, 2, \dots, p \quad (2.2)$$

Si una variable aumenta cuando la otra disminuye en las  $n$  mediciones entonces la covarianza da valores negativos. Si ambas aumentan o disminuyen conjuntamente, entonces la covarianza dará positivo. En cambio, si no existe ninguna relación lineal entre las variables en consideración, la covarianza será nula. A la *varianza* de la variable  $i$ -ésima,  $\sigma_i^2$ , se la puede pensar como la covarianza de la variable  $i$  consigo misma y se puede obtener de la siguiente forma:

$$\sigma_i^2 = \sigma_{ii} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (2.3)$$

Si se dispone en un arreglo matricial a todas las covarianzas posibles de un conjunto de  $p$  variables, obtenemos la matriz de covarianza  $\Sigma$

$$\Sigma_{p \times p} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1p} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \cdots & \sigma_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{p1} & \sigma_{p2} & \cdots & \sigma_{pp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1p} \\ \sigma_{21} & \sigma_2^2 & \cdots & \sigma_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{p1} & \sigma_{p2} & \cdots & \sigma_p^2 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

donde se puede observar que las varianzas se ubican en la diagonal de la matriz.

Por último definimos la *correlación* de la variable  $i$ -ésima y la variable  $k$ -ésima,  $r_{ik}$  como la covarianza estandarizada:

$$\text{Corr}(x_i, x_k) = r_{ik} = \frac{\sigma_{ik}}{\sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{kk}}} \quad i, k = 1, 2, \dots, p \quad (2.5)$$

La correlación alcanza valores entre 1 y -1, encontrándose cerca de la primera cuando las variables en consideración aumentan o disminuyen conjuntamente y cerca de la segunda cuando una aumenta con la disminución de la otra y toma valor nulo cuando no existe covarianza entre las variables analizadas.

Si se disponen todas las correlaciones posibles en un arreglo matricial, se obtiene la denominada matriz de correlación  $R$ :

$$R = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1p} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & r_{pp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & r_{12} & \cdots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & \cdots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

donde se observa que todos los elementos de la diagonal principal son 1 por la definición (2.5), y fuera de la misma las correlaciones  $r_{ik}$  con  $-1 < r_{ik} < 1$  y  $i, k = 1, 2, \dots, p$

El análisis de componentes principales es una técnica que opera con una de estas dos matrices (covarianza o correlación). La elección de que matriz utilizar depende del usuario y del tipo de mediciones que se tenga.

## 2.2.2. Obtención de la matriz de covarianza

Supongamos que tenemos los  $n$  casos y las  $p$  variables que caracterizan cada caso. Se puede armar el vector aleatorio  $\vec{X}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip})$  del caso  $i$ . Si se dispone a cada vector aleatorio dentro de un nuevo vector de la siguiente manera:

$$\mathbf{X}_{n \times p} = \begin{bmatrix} \vec{X}_1 \\ \vec{X}_2 \\ \vdots \\ \vec{X}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

es decir, cada caso en una fila y a cada variable en una columna, se obtiene la denominada *matriz de datos*  $X_{n \times p}$ , también conocida como *tabla de contingencia*. Una vez realizada esta matriz, se puede centrar los datos en el origen de coordenadas, restándole a cada variable su media, es decir su promedio aritmético, obteniendo la que se llamará matriz de datos centrada  $\tilde{X}_{n \times p}$ :

$$\tilde{X}_{n \times p} = \begin{bmatrix} x_{11} - \bar{x}_1 & x_{12} - \bar{x}_2 & \dots & x_{1p} - \bar{x}_p \\ x_{21} - \bar{x}_1 & x_{22} - \bar{x}_2 & \dots & x_{2p} - \bar{x}_p \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} - \bar{x}_1 & x_{n2} - \bar{x}_2 & \dots & x_{np} - \bar{x}_p \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

La matriz de covarianza se obtendrá a partir de esta matriz de datos centrada premultiplicándola por su transpuesta y dividiéndola por la cantidad total de casos  $n$  [2.3]:

$$\frac{1}{n} \tilde{X}'_{p \times n} \tilde{X}_{n \times p} = \Sigma_{p \times p} \quad (2.9)$$

## 2.3. Análisis de componentes principales

Algebraicamente, las componentes principales son combinaciones lineales no correlacionadas de las  $p$  variables aleatorias  $X_1, X_2, \dots, X_p$ , que maximizan su varianza [2.2]. Geométricamente, estas combinaciones lineales representan la selección de un nuevo sistema de coordenadas para representar los datos o las observaciones multivariadas que se encuentra rotado y trasladado respecto al original. Las componentes principales vendrán a ser entonces los ejes coordenados de este nuevo sistema, el sistema rotado [2.3]. Los ejes nuevos representan las direcciones de máxima varianza y proveen una descripción más simple de la estructura de covarianza.

### 2.3.1. Fundamentación algebraica

Sea  $\mathbf{X} = [\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_p]$  un vector aleatorio con matriz de covarianza  $\Sigma$  con autovalores  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$ .

Si se tiene un conjunto de combinaciones lineales como el siguiente:

$$\begin{aligned} \vec{z}_1 &= \mathbf{a}'_1 \cdot \mathbf{x} = a_{11}\vec{x}_1 + a_{21}\vec{x}_2 + \dots + a_{p1}\vec{x}_p \\ \vec{z}_2 &= \mathbf{a}'_2 \cdot \mathbf{x} = a_{12}\vec{x}_1 + a_{22}\vec{x}_2 + \dots + a_{p2}\vec{x}_p \\ &\vdots \\ \vec{z}_p &= \mathbf{a}'_p \cdot \mathbf{x} = a_{1p}\vec{x}_1 + a_{2p}\vec{x}_2 + \dots + a_{pp}\vec{x}_p \end{aligned} \quad (2.10)$$

se pueden obtener las varianzas y covarianzas de estas combinaciones lineales de las siguientes definiciones [2.3]:

$$\begin{aligned} Var(\vec{z}_i) &= \mathbf{a}'_i \Sigma \mathbf{a}_i & i &= 1, 2, \dots, p \\ Cov(\vec{z}_i, \vec{z}_k) &= \mathbf{a}'_i \Sigma \mathbf{a}_k & i, k &= 1, 2, \dots, p \end{aligned} \quad (2.11)$$

Como ya se había mencionado anteriormente, las componentes principales son variables no correlacionadas, es decir con covarianza nula que maximizan la varianza en 2.11.

A la combinación lineal de máxima varianza, es decir, la que maximiza  $Var(\vec{z}_1) = \mathbf{a}'_1 \Sigma \mathbf{a}_1$ , la llamaremos *Componente Principal 1*. Además como condición para que el vector  $\mathbf{a}_1$  sea único se impone que  $\mathbf{a}'_1 \mathbf{a}_1 = 1$ . Por lo tanto definimos:

- Componente Principal 1 (CP1) = Combinación lineal  $\vec{z}_1 = \mathbf{a}'_1 \cdot \mathbf{x}$  que maximiza  $Var(\vec{z}_1)$  sujeto a  $\mathbf{a}'_1 \mathbf{a}_1 = 1$ .
- Componente Principal 2 (CP2) = Combinación lineal  $\vec{z}_2 = \mathbf{a}'_2 \cdot \mathbf{x}$  que maximiza  $Var(\vec{z}_2)$  sujeto a  $\mathbf{a}'_2 \mathbf{a}_2 = 1$  y a  $Cov(\vec{z}_1, \vec{z}_2) = 0$ .
- ⋮
- Componente Principal  $i$ -ésima (CP $i$ ) = Combinación lineal  $\vec{z}_i = \mathbf{a}'_i \cdot \mathbf{x}$  que maximiza  $Var(\vec{z}_i)$  sujeto a  $\mathbf{a}'_i \mathbf{a}_i = 1$  y a  $Cov(\vec{z}_i, \vec{z}_k) = 0$  para  $k < i$ .
- ⋮
- Componente Principal  $p$ -ésima (CP $p$ ) = Combinación lineal  $\vec{z}_p = \mathbf{a}'_p \cdot \mathbf{x}$  que maximiza  $Var(\vec{z}_p)$  sujeto a  $\mathbf{a}'_p \mathbf{a}_p = 1$  y a  $Cov(\vec{z}_p, \vec{z}_k) = 0$  para  $k < p$ .

Ahora bien, si elegimos que los  $\mathbf{a}_i$  sean los autovectores  $\mathbf{e}_i = (e_{1i}, e_{2i}, \dots, e_{pi})$  de la matriz de covarianza  $\Sigma$  y ordenamos los pares de autovalores y autovectores  $(\lambda_1, \mathbf{e}_1), (\lambda_2, \mathbf{e}_2), \dots, (\lambda_p, \mathbf{e}_p)$  con  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$ , se puede definir a la componente principal  $i$ -ésima como:

$$\vec{z}_i = \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{x} = e_{1i} \vec{x}_1 + e_{2i} \vec{x}_2 + \dots + e_{pi} \vec{x}_p \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (2.12)$$

Al hacer esta elección queda automáticamente [2.3]:

$$\begin{aligned} Var(\vec{z}_i) &= \mathbf{e}'_i \Sigma \mathbf{e}_i = \lambda_i & i &= 1, 2, \dots, p \\ Cov(\vec{z}_i, \vec{z}_k) &= \mathbf{e}'_i \Sigma \mathbf{e}_k = 0 & i &\neq k \end{aligned} \quad (2.13)$$

Como se puede ver de la ecuación anterior, las componentes principales están descorrelacionadas y tienen varianzas igual a los autovalores de  $\Sigma$ , los cuales se habían ordenado de mayor a menor.

Una vez hallados los autovalores de la matriz de covarianza se puede calcular la porción de la varianza total explicada por la componente  $k$ -ésima de la siguiente manera:

$$\frac{\lambda_k}{\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p} \quad (2.14)$$

En el caso en el que la mayor parte de la varianza total es atribuida a las primeras dos o tres componentes, y que la información que se esté buscando en el conjunto de datos se encuentre en esta variabilidad, se pueden reemplazar las  $p$  variables originales por estas pocas componentes principales, sin perder información de importancia acerca del problema en cuestión.

Cabe destacar el hecho de que todo el análisis algebraico previamente realizado se puede hacer exactamente igual sobre la matriz de correlaciones. Nuevamente, está en la elección del operador realizar este análisis con la matriz de covarianza o con la de correlación.

### 2.3.2. Interpretación geométrica

La interpretación geométrica del Análisis de Componentes Principales ayuda a comprender el funcionamiento del mismo. Supóngase entonces que se tienen  $n$  casos los cuales están caracterizados por  $p$  variables originales  $X_1, X_2, \dots, X_p$ . Se puede pensar en un espacio  $p$  dimensional en donde se representan los  $n$  casos en estudio, formando así la nube de puntos  $p$ -dimensional. Lo que el ACP logra es centrar la nube de puntos en el origen de coordenadas y rotar a este sistema de manera tal de que los ejes coincidan con los ejes de máxima varianza de la nube de puntos. Si  $p > 3$  resulta imposible observar a simple vista cuales son los ejes ó planos de máxima varianza existentes en la nube de puntos. Es por esto que resulta de utilidad este análisis donde se logra encontrar un conjunto de variables sintéticas no correlacionadas que explican de manera más sencilla y completa la variabilidad total existente en el set de datos.

A modo ilustrativo podemos observar la figura 2.1 en la que se tiene un conjunto de datos cualesquiera determinado a través de dos variables (fig. 2.1a), en primer instancia se determina cual es el eje con máxima varianza de la nube de puntos (fig. 2.1b) el cual será la primer componente principal, luego se determina cual es el segundo eje de máxima varianza que explique la variación que no alcanza a explicar la primer componente, es decir un eje que sea ortogonal al primero (fig. 2.1c). Por último, se rota el sistema de manera que los nuevos ejes coincidan con los ejes de máxima variación, es decir con las primeras componentes (fig. 2.1d).

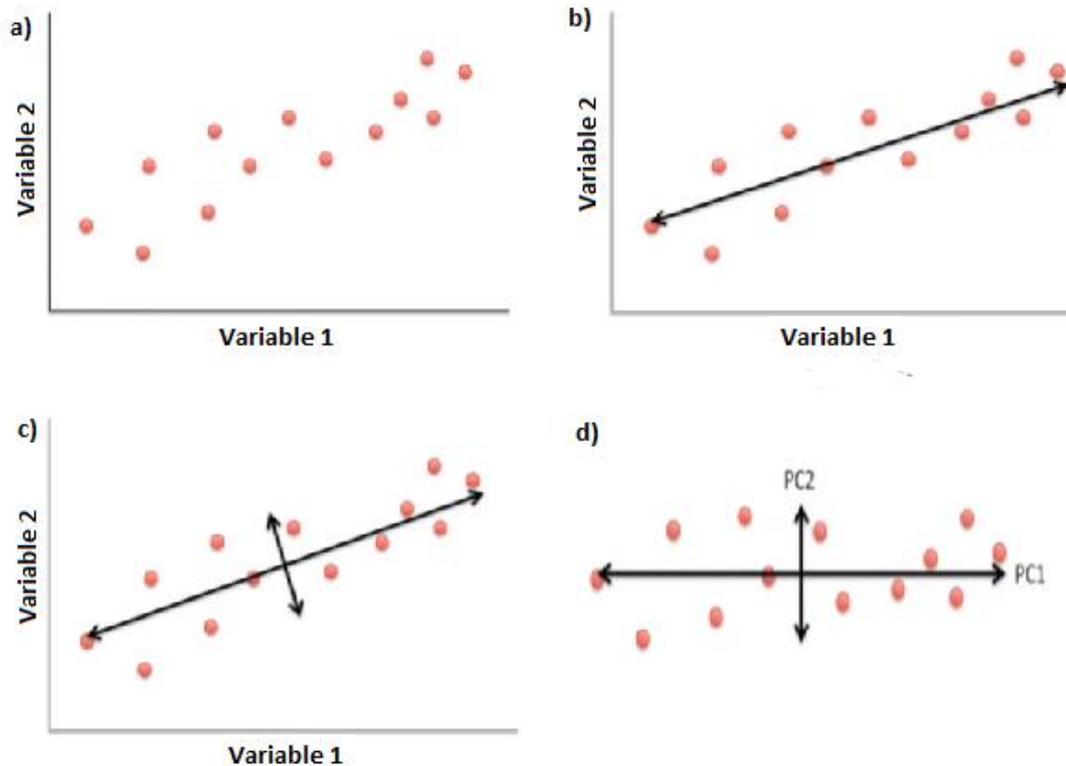


Figura 2.1. Análisis por componentes principales de un problema en 2D (a), donde se traza el eje de máxima varianza (b), el eje que explica el resto de la variabilidad (c) y se rota el sistema de manera que los ejes sean estos ejes de máxima varianza (d)

## 2.4. Otras técnicas multivariadas

En esta sección se hará una breve introducción de tres técnicas multivariadas que se utilizaron a modo de comparación con el análisis de componentes principales para así poder discutir su efectividad.

### 2.4.1. Análisis de correspondencia múltiple

El Análisis de Correspondencias (AC) es una técnica estadística que se utiliza para analizar, desde un punto de vista gráfico, las relaciones de dependencia e independencia de un conjunto de variables a partir de los datos de una tabla de contingencia. El propósito de su uso es similar al del análisis de componentes principales, diferenciándose de este por el hecho de que el AC opera sobre la matriz de desviaciones Chi cuadrado en lugar de usar la matriz de varianzas y covarianzas.

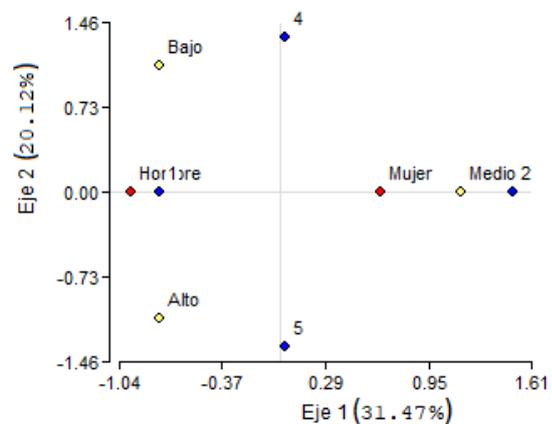
Cuando el AC es realizado sobre una única tabla de dos vías, se denomina *Análisis de Correspondencia Simple (ACS)*. Este análisis consiste en resumir la información presente en las filas y columnas de manera que pueda proyectarse sobre un subespacio reducido, y representarse simultáneamente los puntos fila y los puntos columna, pudiéndose obtener conclusiones sobre las relaciones entre las dos variables. La extensión del análisis de correspondencias simples al caso de varias variables (tablas de contingencia multidimensionales) se denomina *Análisis de Correspondencias Múltiples (ACM)*, y utiliza los mismos principios generales que la técnica anterior. Para este último enfoque se utilizan las conocidas tablas Burt [2.6].

Para la matriz de desviaciones Chi cuadrado se obtiene un conjunto de autovectores y autovalores que son usados para construir un subespacio óptimo para la representación de las modalidades ponderadas por sus respectivos pesos. Los ejes de este subespacio son extraídos en relación a la desviación Chi cuadrado explicada por cada modalidad. El primer eje principal se asocia a la más alta contribución sobre el estadístico Chi cuadrado de la tabla de contingencia. Los primeros  $d$  ejes definen el espacio  $d$ -dimensional óptimo. Se define la *inerencia*, de manera análoga a la variación total para el caso de ACP, como la medida que cuantifica el grado de dependencia entre las variables, por lo tanto podemos usar la proporción de la *inerencia* total explicada por cada eje como criterio de selección del número de ejes necesarios para la representación, donde los ejes con mayor inercia son aquellos que contribuyen a rechazar la hipótesis de independencia entre las variables.

A continuación veremos un ejemplo muy sencillo de ACM para comprender los términos explicados anteriormente:

Sea un conjunto de 10 individuos de una empresa descritos por 3 variables, el género (cuyas modalidades son hombre y mujer), los años de antigüedad (modalidades: 1, 2, 3, 4 y 5) y su ingreso (medio, alto y bajo). A partir de los datos se puede armar una tabla de contingencia tal como muestra la figura 2.2a. a través de la cual se puede realizar un análisis de correspondencia múltiple y obtener un subespacio óptimo para la representación de las modalidades tal como se ilustra en la figura 2.2b.

Individuos	Género	Años	Ingreso
1	Mujer	5	Medio
2	Mujer	3	Alto
3	Hombre	4	Bajo
4	Mujer	1	Bajo
5	Mujer	2	Medio
6	Hombre	5	Alto
7	Mujer	2	Medio
8	Hombre	3	Bajo
9	Hombre	1	Alto
10	Mujer	4	Medio



**Figura 2.2a: Tabla de contingencia. Figura 2.2b: Representación de las modalidades en un subespacio generado por ACM, donde se detalla la proporción de la inercia explicada por cada eje.**

## 2.4.2. Análisis de conglomerados o clústers

Esta técnica divide a un conjunto de objetos (en este trabajo, los espectros) en grupos similares o, más precisamente, grupos cuyos miembros están cercanos unos a otros en el hiperespacio generado por las distintas dimensiones del análisis (por ejemplo, las energías). El objetivo es formar grupos de muestras que tienen un patrón similar en su perfil de mediciones.

El procedimiento se basa en el uso de alguna métrica de distancia multivariada, como por ejemplo la Euclídea, para calcular las distancias entre cada par de muestras en el espacio generado por las variables. Estas distancias son arregladas en una matriz sobre la cual se aplica un algoritmo de clúster para formar los grupos de objetos. En un análisis de clúster no se conoce a priori cómo se agrupan los objetos, es justamente este agrupamiento el objetivo del análisis.

Hay numerosos algoritmos de clúster basados en matrices de distancia, los cuales se clasifican en jerárquicos y no jerárquicos [2.7]. Los primeros producen agrupamientos de tal manera que un conglomerado puede estar contenido completamente dentro de otro, pero no está permitido otro tipo de superposición entre ellos. Los resultados del mismo se visualizan con un dendrograma, el cual es un tipo de representación gráfica en forma de árbol donde los objetos se unen en subcategorías que se van amalgamando unas a otras hasta llegar al nivel donde todos pertenecen al mismo grupo o clúster. Así, mientras existe mayor distancia o diferencia entre dos perfiles con mediciones, más lejos de cero en la escala se unirán las ramas que los representan.

Los algoritmos de conglomeración jerárquicos utilizados con fines de agrupamiento pueden ser *aglomerativos* o *divisivos* (utilizan fusiones o divisiones sucesivas de los objetos a agrupar). Los métodos aglomerativos realizan grupos por el procedimiento de uniones sucesivas. En el inicio hay tantos grupos como objetos. Los objetos similares se agrupan primero y esos grupos iniciales son luego unidos de acuerdo a sus similitudes. Los métodos jerárquicos divisivos comienzan asumiendo que todos los objetos pertenecen a un mismo grupo al cual particionan en subdivisiones cada vez más finas, hasta el punto donde cada objeto es considerado un conglomerado de tamaño unitario. Para nuestro motivo utilizamos los métodos aglomerativos dado que el software utilizado (InfoStat [2.5]) trabaja con estos debido a que son más satisfactorios con respecto a los tiempos de cálculo.

## 2.4.3. Métodos de parámetros estadísticos

Si los espectros se consideran distribuciones de probabilidades discretas, algunos parámetros estadísticos pueden ser calculados para caracterizarlos. Entre los parámetros más conocidos y/o utilizados se encuentra el área  $A_z$ , el primer momento

$FM_Z$  y los valores  $IAD_Z$  [2.8]. Estos valores pueden ser calculados en ciertas regiones del espectro a través de la siguiente fórmula:

$$A_Z = \sum_{i=i_{Zi}}^{i_{Zf}} I_i (E_{i+1} - E_i) \quad (2.15)$$

$$FM_Z = \frac{\sum_{i=i_{Zi}}^{i_{Zf}} E_i I_i (E_{i+1} - E_i)}{A_Z} \quad (2.16)$$

$$IAD_Z = \sum_{i=i_{Zi}}^{i_{Zf}} |I_i - I_i^{ref}| (E_{i+1} - E_i) \quad (2.17)$$

donde  $I_i$  es la intensidad del espectro en el canal  $i$  cuya energía es  $E_i$ ,  $Z$  es la región donde el parámetro fue calculado (definido por los canales  $i_{Zi}$  y  $i_{Zf}$ ), y  $I_i^{ref}$  es la intensidad del canal  $i$  de cierto espectro tomado como referencia. Estos parámetros son muy sencillos de calcular y no dependen del criterio del usuario, excepto en la elección de  $Z$ . En este trabajo solo se calcularon los parámetros IAD, los cuales representan una resta entre 2 espectros, uno de referencia y otro a analizar.

## 2.4.4. Métodos complementarios

Además del análisis multivariado se utilizaron dos técnicas experimentales a fines de cuantificar los mismos resultados. La primera es la conocida Difracción de Rayos X (DRX) la cual consta en estudiar la difracción que sufren los rayos x al incidir en los distintos sólidos cristalinos, este análisis se basa en identificar y cuantificar los elementos que componen la muestra a través del parámetro de red propio de cada estructura atómica. El problema con esta técnica es que puede haber compuestos con estructuras muy similares que dificultan el análisis, es por esto que se usan técnicas de refinamiento con capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales en las muestras, entre las más conocidas se encuentra el método de Rietveld [2.9] que consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales.

La segunda técnica utilizada es la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, del inglés X-Ray photoelectron spectroscopy), también conocida como ESCA (espectroscopia electrónica para el análisis químico) es un método que implica la medición de los espectros de los fotoelectrones inducidos por fotones de rayos x. Es una espectroscopia cuantitativa y de baja resolución espacial que determina con precisión la composición elemental de los materiales sólidos. Esta técnica consiste básicamente en la excitación de los niveles más internos de los átomos mediante un haz de rayos x, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por lo tanto, sobre la naturaleza del átomo emisor.

Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética  $E_K$ , la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura  $E_L$  del átomo en particular, por lo tanto XPS se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos. La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones, puesto que, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencias en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (típicamente entre 1-3 eV) en la energía de ligadura. También se puede determinar la concentración atómica de cada elemento a partir de la intensidad (altura) de cada pico que compone el espectro fotoelectrónico.

Como la profundidad de escape de los fotoelectrones es muy baja, el análisis XPS trabaja sobre la superficie del material o a profundidades del orden de 1 a 3 nm.

# Bibliografía

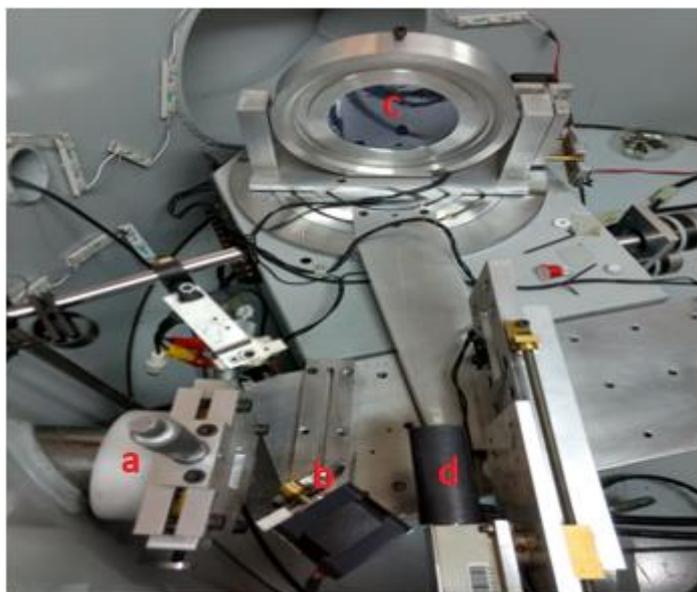
- [2.1] Kendall, M.G. *Multivariate analysis*, Griffin, Londres 2.a ed (1980).
- [2.2] D. C. Lima, A. M. P. dos Santos, R. G. O. Araujo, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, and S. L.C. Ferreira. Principal component analysis and hierarchical cluster analysis for homogeneity evaluation during the preparation of a wheat our laboratory reference material for inorganic analysis. *Microchemical Journal*, 95(2), 222-226, 2010.
- [2.3] R. A. Johnson and D. W. Wichern. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Prentice Hall Inc., 1992.
- [2.4] Laura E. Pla. *Análisis multivariado: Método de componentes principales*. Eva V. Chesneau, 1986.
- [2.5] InfoStat (2008). *InfoStat, versión 2008. Manual del Usuario*. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba. Primera Edición, Editorial Brujas Argentina.
- [2.6] Michael J. Greenacre. *Theory and Applications of Correspondance Analysis*. Academic Press Inc, 1984.
- [2.7] Dzwinel W., Yuen D.A., Boryczko K., Ben-Zion Y., Yoshioka S., and Ito T. Cluster Analysis, Data-Mining, Multidimensional Visualization of Earthquakes over Space, Time and Feature Space. *Earth and Planetary Sci. Letters*, Agosto, 2003
- [2.8] S. Limandri, J. Robledo, G. Tiraó , Extracting chemical information from high-resolution K $\beta$  X-ray emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 144: 29-37, 2018.
- [2.9] L. Fuentes, *Introducción al método de Rietveld*. 2004

# CAPÍTULO 3:

## Actividad experimental

### 3.1. Diseño experimental

El estudio realizado fue hecho sobre la región  $K\beta$  del espectro fluorescente de la muestra, para ello era necesario medir con un espectrómetro de alta resolución. El dispositivo utilizado para nuestro propósito es el ilustrado en la figura 3.1.



**Figura 3.1: Diagrama del espectrómetro. Se observa en el mismo el tubo de rayos x (a), la muestra (b), un cristal difractor de S(111) (c) y un detector de estado sólido (d).**

Como fuente se utilizó un tubo de rayos x convencional con un ánodo de cobalto dado que su línea  $K\alpha$  excita eficientemente el borde  $K\beta$  del cromo. Como se mencionó en la sección 2.2.1, para poder medir el espectro con una muy buena resolución es necesario utilizar un espectrómetro WDS, para este fin se usó un cristal de S(111) con radio de curvatura  $R = (415 \pm 2)mm$ , por lo tanto si respetamos la geometría de Johan y rotamos el cristal y el detector (el doble de rápido) se puede barrer el rango de energías deseado. Para este fin se colocó el cristal a una distancia de 413,9mm de la muestra ( $distancia = Rsen\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de Bragg correspondiente a la energía de la línea  $K\beta_{1,3}$ ,  $\theta = 85,82^\circ$ ) y el detector a una distancia de 60,3mm del cristal ( $distancia = 2Rsen\theta cos\theta$ ). Se optó por el uso de este cristal por dos razones, la primera fue por la distancia interplanar de sus planos cristalinos, que mediante la ley de Bragg (1.1), el haz de rayos x difractado poseía una

energía en el rango deseado con una resolución menor a 1 eV, mientras que la segunda razón fue que su radio de curvatura permitía respetar la geometría de Johan dentro de los límites impuestos por el recinto donde se realizó la medición. El espectrómetro se encontraba dentro de una campana con un vacío de  $4 \times 10^{-2}$  mbar aproximadamente.

## 3.2. Muestras

Las perovskitas son consideradas materiales funcionales y poseen un rango de aplicaciones muy variado. Las mismas respetan la fórmula nominal  $ABX_3$  donde A es el catión con el radio iónico más grande (usualmente alcalinos o lantánidos); B es un catión menor, normalmente es un metal de transición (Cr, Mn, Fe, Co, etc.) y X es un anión, tal como el oxígeno, yodo, bromo o cloro. Casi todos los elementos de la tabla periódica pueden ocupar los sitios A o B de la estructura de la perovskita produciendo nuevos compuestos dopados que pueden ser escritos como  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y X_3$  o incluso de forma más compleja. Estudios muestran que las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas son claramente afectadas por el dopaje o reemplazo de estos iones. Es por esto que las perovskitas con dopaje en el sitio B, dado sus novedosas propiedades magnéticas, están siendo exhaustivamente estudiadas.

En el presente trabajo se analizaron 11 perovskitas de  $Lu_{1-x}Sr_xFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  con  $0 \leq x \leq 1$ , las cuales fueron sintetizadas por Florencia E. Lurgo. La importancia en el estudio de estas perovskitas está dada por sus potenciales propiedades magnéticas debido a que en estudios anteriores se analizaron perovskitas de  $LuFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  [3.4] y de  $La_{1-x}Sr_xFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  (con  $x=0; 0,1$  y  $0,2$ ) [3.5] observando fenómenos de *Magnetization Reversal* (fenómeno en el cual la magnetización cambia de signo a una dada temperatura) y de *Exchange Bias* (este fenómeno es la llave para diseñar nuevas memorias magnéticas [3.6]), por lo tanto, dopando dichas perovskitas con distintos elementos podemos estudiar las variaciones en sus propiedades magnéticas. Las muestras utilizadas en este trabajo fueron preparadas en forma policristalina mediante un método de química húmeda [3.1].

El problema con las muestras es que durante su síntesis aparecieron impurezas de  $SrCrO_4$  y  $SrFe_{12}O_{19}$  que mediante difracción de rayos x se pudieron cuantificar sus concentraciones másicas:

Muestra	Valor de x	$Lu_{1-x}Sr_xFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	$SrCrO_4$	$SrFe_{12}O_{19}$
1	0	100%	-	-
2	0.1	100%	-	-
3	0.2	93,14%	6,86%	-
4	0.3	88,25%	11,75%	-
5	0.4	85,08%	14,92%	-
6	0.5	78,98%	21,02%	-
7	0.6	73,98%	26,22%	-
8	0.7	61,89%	30,80%	7,31%
9	0.8	47,73%	40,64%	11,63%
10	0.9	29,40%	49,55%	21,05%
11	1	-	72,17%	27,83%

**Tabla 3.1: Concentraciones másicas.**

El estado de oxidación del cromo en la perovskita  $LuFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  (muestra 1) es +3, mientras que en las impurezas de  $SrCrO_4$  es +6.

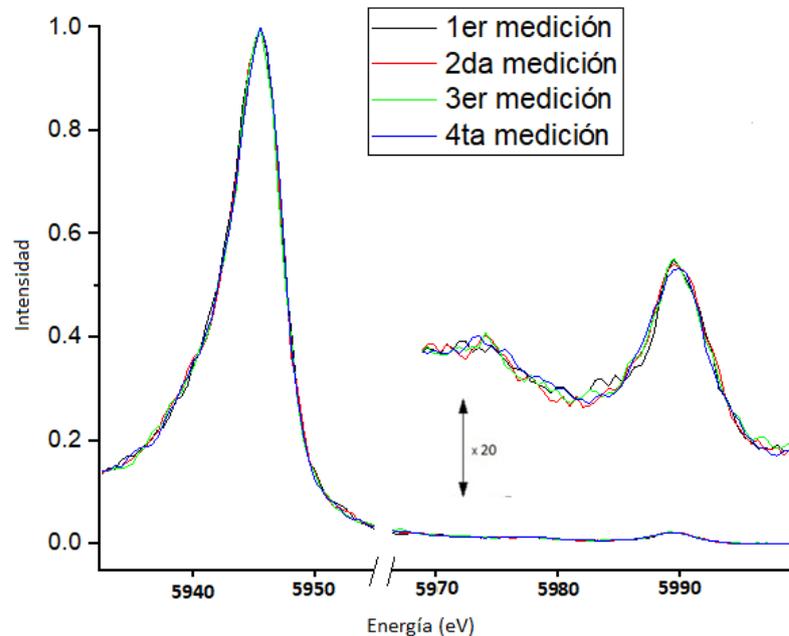
### 3.3. Mediciones

Las mediciones fueron realizadas en los laboratorios de LAMARX ubicados en la Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la Universidad Nacional de Córdoba (FaMAF-UNC).

Las muestras se midieron en el rango de energías perteneciente a la zona  $K\beta$  del cromo, es decir entre 5938.70 eV y 5999.76 eV barriendo dicha región mediante intervalos de 0.5 eV aproximadamente. Cada muestra se midió entre 3 y 4 veces obteniendo un total de 39 espectros. El tiempo en la recolección de datos por muestra fue de aproximadamente 45 minutos en la zona  $K\beta_{1,3}$  y de 7hs aprox. en la zona  $K\beta'' - K\beta_5$ . Se utilizó esta distribución de tiempos dado que la tasa de conteo en la zona  $K\beta'' - K\beta_5$  ( $\sim 5$  cuentas por segundo) es mucho más pequeña que en la zona  $K\beta_{1,3}$  ( $\sim 100$  cuentas por segundo).

El ACP otorga mejores resultados cuando el número de variables iniciales es parecido al número de casos a analizar [3.2]. En nuestro análisis, los casos son los espectros ( $n = 39$ ) y nuestras variables son los canales o las energías ( $p \approx 130$ ), es por esto que se optó por reducir la cantidad de variables originales al realizar ACP. Para ello se utilizaron únicamente las energías de la zona  $K\beta'' - K\beta_5$  pues esta región posee mayor variabilidad entre las muestras; esta variación se refleja en la altura del pico  $K\beta''$  al haber distintas concentraciones de oxígeno (ligando) y en el corrimientos del pico  $K\beta_5$  debido a distintas concentraciones de cromo (metal de transición). De esta manera  $p \approx 40$ .

A modo representativo podemos observar en la figura 3.2 las diferentes mediciones del espectro de emisión de la muestra 1 ( $LuFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ) la cuál fue medida 4 veces respetando las mismas condiciones experimentales.



**Figura 3.2: Superposición de los cuatro espectros obtenidos para la perovskita de  $LuFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  ( $x=0$ ). Se observan fluctuaciones en la zona  $K\beta'' - K\beta_5$  debido a la pequeña cantidad de cuentas detectadas.**

### 3.3.1. Tratamiento de espectros

Para mejorar la estadística de los datos (suavizar las fluctuaciones observadas en la figura 3.2) se promediaron los 4 espectros de la muestra 1 ( $x=0$ ) obteniendo un espectro promedio correspondiente a dicha muestra. Se realizó el mismo promedio con las restantes muestras.

Luego de promediar los espectros se realizaron ciertos ajustes para eliminar posibles errores no deseados, para ello se centraron los 11 espectros promedio en el pico  $K\beta_{1,3}$  con el fin de evitar contribuciones debido a leves variaciones en la calibración de la energía; se normalizaron las cuentas al máximo para eliminar diferencias causadas por los distintos tiempos de recolección de datos y se suavizaron las zonas donde no hay líneas satélites para evitar contribuciones no deseadas.

Para realizar tanto los promedios como los ajustes se hizo uso del software Origin Pro [3.3]. Los espectros obtenidos de este tratamiento son los ilustrados en la figura 3.3.

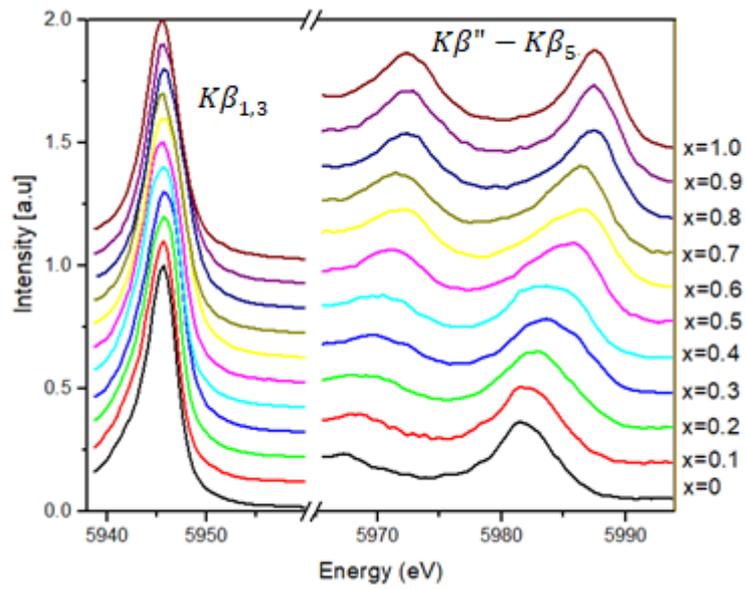


Figura 3.3. Espectros de emisión  $K\beta$  de alta resolución de las 11 muestras estudiadas centradas en el pico  $K\beta_{1,3}$ . La variación en la región  $K\beta'' - K\beta_5$  es evidente, se observa un aumento del pico  $K\beta''$  y un corrimiento hacia la derecha del pico  $K\beta_5$  a medida que aumenta la concentración de la impureza.

# Bibliografía

[3.1] Florencia E. Lurgo, Silvina Limandri, Germán Tirao y Raúl E. Carbonio.  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) perovskites with M = Cr or Mn: x-ray powder diffraction and emission spectroscopy studies. International Symposium on Radiation Physics (ISRP-14), Córdoba, 2018.

[3.2] I.T. Jolliffe. *Principal Component analysis*. New York: springer, 2012.

[3.3] OriginLab. Origin.

[3.4] Fernando Pomiro, Rodolfo D. Sánchez, Gabriel Cuello, Antoine Maignan, Christine Martin y Raúl E. Carbonio. Spin reorientation, magnetization reversal, and negative thermal expansion observed in  $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  perovskites (R=Lu, Yb, Tm). *Physical Review B*, 94, 134402, Octubre 2016.

[3.5] P. V. Coutinho, N. O. Moreno, E. A. Ochoa, M. E. H. Maia da Costa y P. Barrozo. Magnetization reversal in orthorhombic Sr-doped  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30,235804, Mayo 2018.

[3.6] I. Fita, V. Markovich, A. S. Moskvina, A. Wisniewski, R. Puzniak, P. Iwanowski, C. Martin, A. Maignan, Raúl E. Carbonio, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, y G. Gorodetsky. Reversed exchange-bias effect associated with magnetization reversal in the weak ferrimagnet  $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ . *Physics Review B*, 97,104416, Marzo 2018.

# CAPÍTULO 4:

## Resultados

### 4.1. Análisis por componentes principales

Se realizaron dos análisis por componentes principales, el primero fue tomando como casos el promedio de cada espectro, es decir  $n = 11$  con el propósito de determinar el valor de la primera componente principal que será utilizado posteriormente para la determinación del estado de oxidación de la muestra. El segundo fue utilizando todos los espectros, es decir  $n = 39$  a fin de estimar un error de la primera componente principal (hallada en el primer análisis) a través de la dispersión de la nube de puntos. Ambos análisis fueron realizado tomando como variables los canales/energías entre  $5967.73 \text{ eV}$  y  $5990.50 \text{ eV}$  (región  $K\beta'' - K\beta_5$ ). Para lograr dicho fin se usó un programa estadístico desarrollado por miembros de la Facultad de Ciencias Agropecuarias (FCA-UNC), el cual es conocido bajo el nombre de "InfoStat" [4.1].

En el capítulo anterior se mencionó que el ACP otorga mejores resultados cuando el número de variables iniciales es parecido al número de casos a analizar, entonces ¿Por qué se realizó un análisis con el promedio de las mediciones ( $n = 11$ ) y no con todos los espectros ( $n = 39$ )? La respuesta es que, como se observa en la figura 3.2, la zona  $K\beta'' - K\beta_5$  presentaba muchas fluctuaciones por el reducido tiempo en la medición, y dado que el ACP trabaja con las variaciones, estas fluctuaciones influirían en el análisis, por esta razón se optó por utilizar los promedios de manera que estas disminuyeran notoriamente.

Del primer análisis se obtuvo el gráfico de la figura 4.1, mientras que del segundo análisis se obtuvo el ilustrado en la figura 4.2. Como resultado de ambos análisis pudimos determinar los valores de la tabla 4.1.

X	Primer componente principal
0	-9.3±0.5
0.1	-7.8±0.5
0.2	-5.7±0.4
0.3	-3.1±0.7
0.4	-2.2±0.7
0.5	0.8±0.6
0.6	3.6±0.7
0.7	3.7±0.6
0.8	5.5±0.4
0.9	6.9±0.2
1	7.5±0.3

Tabla 4.1: Valores obtenidos de la primera componente principal.

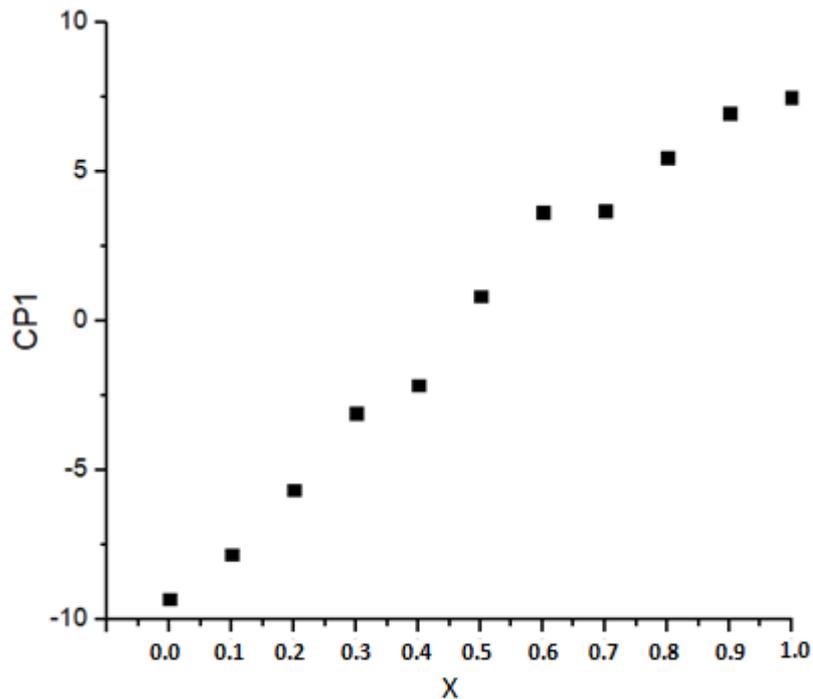


Figura 4.1: Análisis de componentes principales para  $n = 11$ . Se observa el valor de la primera componente principal de cada muestra.

A partir de la ecuación 2.14, InfoStat nos arroja el porcentaje de la variación total del sistema explicada por la primera componente principal, la cual contempla el 81% por lo que se optó por utilizar únicamente esta componente para realizar los cálculos posteriores.

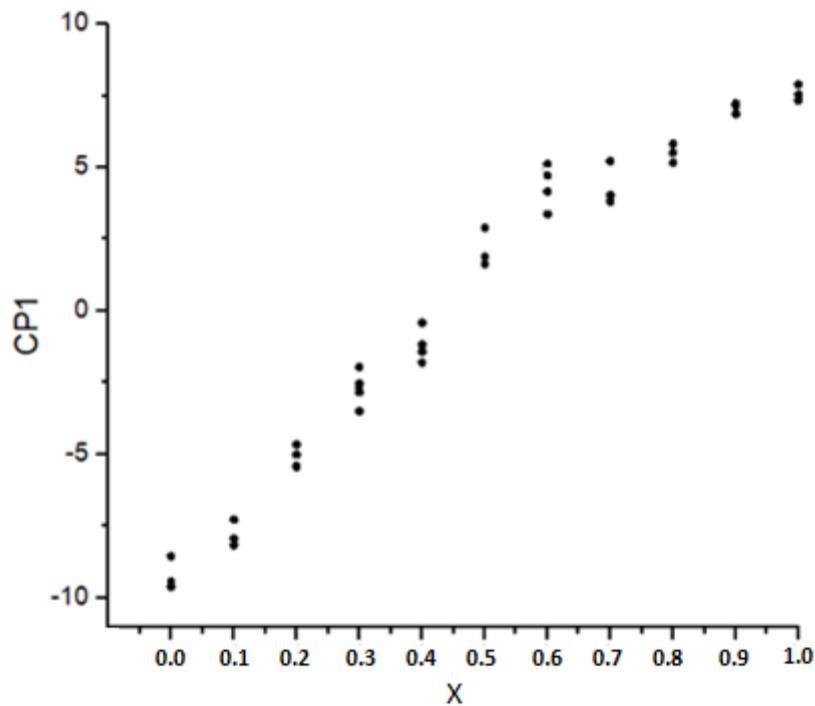


Figura 4.2: Análisis de componentes principales para  $n = 39$ . Se observa la nube de puntos de cada muestra a partir de la cual se estima el error de cada CP1.

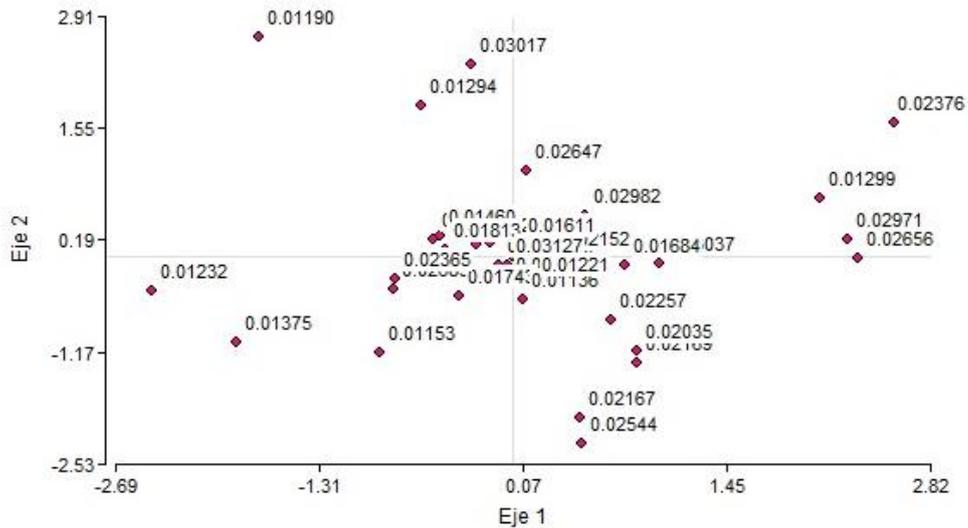
## 4.2. Análisis comparativos

### 4.2.1. Análisis por correspondencia múltiple

En este análisis se dispusieron los espectros de cada muestra en las columnas y las energías en las filas, es decir, al revés de la disposición utilizada para el análisis de componentes principales, formando así la tabla de contingencia (figura 4.3) con la que trabajará el ACM. Del análisis desarrollado por el software InfoStat se obtiene el gráfico representado en la figura 4.4, donde las modalidades son las intensidades en cada canal/energía (celdas de la figura 4.3). El rango de energías utilizado es el mismo que se utilizó para el ACP.

Muestras \ Energías	1	2	...	11
5967.73 eV	0.01498	0.01729	...	0.01960
5968.20 eV	0.01425	0.01736	...	0.02071
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
5989.91 eV	0.00346	0.00413	...	0.01684
5990.50 eV	0.00355	0.0036	...	0.01221

Figura 4.3: Tabla de contingencia utilizada para el ACM, donde las celdas poseen las cuentas (normalizadas) detectadas para cada energía.



**Figura 4.4: Análisis de correspondencia múltiple. Cada punto representa la intensidad (cuentas normalizadas) de cada energía del espectro. En este caso observamos los valores obtenidos para la muestra 1.**

El programa nos otorga la proporción de la inercia total explicada por el eje 1, siendo la misma de un 76%, por lo que optamos por utilizar únicamente este eje para nuestro propósito. Como observamos en la figura 4.3 cada componente del espectro posee una coordenada en el eje 1, por lo tanto si hacemos una combinación lineal de cada una de estas componentes multiplicada por su posición en el subespacio obtendremos una coordenada para nuestra muestra dentro de este subespacio. Dicho de otra manera:

$$M_i = \sum_j^k I_{ij} P_{ij} \quad \text{con } i = 1, 2, \dots, 11 ; j = 1, 2, \dots, 40 \quad (4.1)$$

donde  $M_i$  es la coordenada de la muestra  $i$ ,  $P_{ij}$  es la coordenada de la modalidad  $j$  e  $I_{ij}$  es el valor de dicha modalidad. De esta manera se obtienen los siguientes valores:

X	Coordenada en el Eje 1
0	$-0.11 \pm 0.04$
0.1	$-0.08 \pm 0.06$
0.2	$-0.06 \pm 0.07$
0.3	$-0.03 \pm 0.04$
0.4	$-0.02 \pm 0.06$
0.5	$0.03 \pm 0.06$
0.6	$0.05 \pm 0.05$
0.7	$0.07 \pm 0.08$
0.8	$0.08 \pm 0.05$
0.9	$0.10 \pm 0.08$
1	$0.12 \pm 0.06$

**Tabla 4.2: Valores obtenidos para las coordenadas del eje 1.**

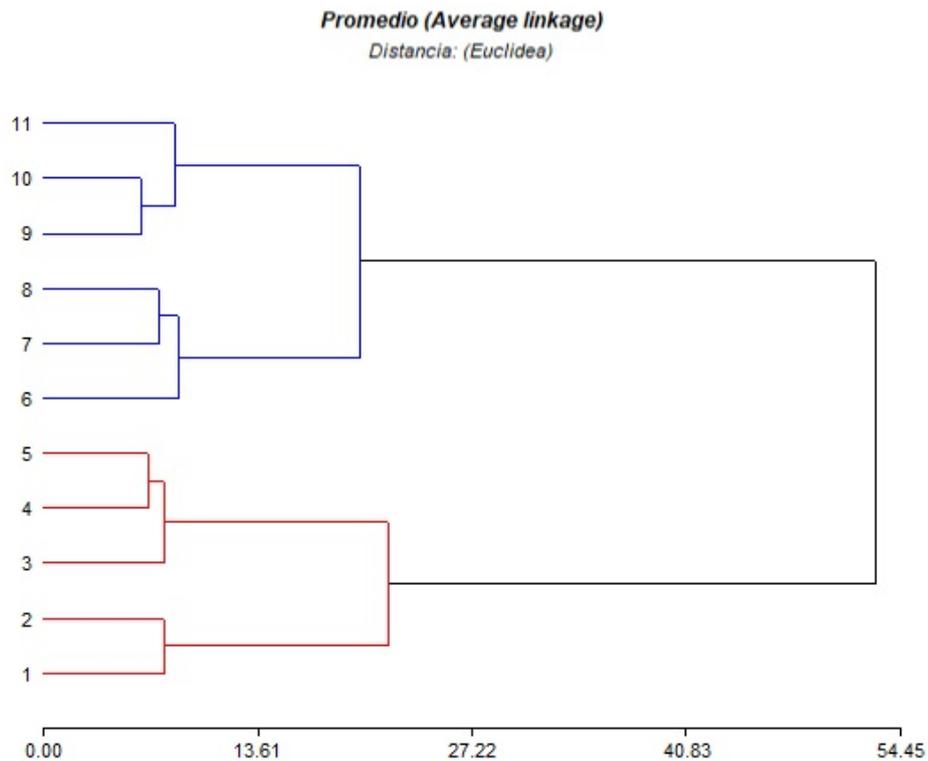
Cabe destacar el hecho que para estos valores no pudimos hallar un error como se hizo con el análisis de componentes principales ya que al realizar este análisis con los 39 espectros la matriz Burt generada por el software es muy grande por lo que no logra hacer el análisis. Es por esto que se realizó un análisis de correspondencia a cada conjunto de espectros pertenecientes a una muestra por separado, es decir, en lugar de analizar los 39 espectros juntos se analizaron los 4 de la muestra 1, luego por separado los 3 de la muestra 2 y así sucesivamente.

## 4.2.2. Análisis de conglomerados o clústers

Si bien este método no nos otorga un valor cuantitativo de los estados de oxidación ni de ningún otro parámetro, se utilizó a fines de visualizar las similitudes entre las muestras. Nuevamente utilizando el software InfoStat, se obtuvo el dendograma representado en la figura 4.5.

Si bien existen diversos algoritmos de agrupamiento jerárquicos, para nuestro análisis se utilizó el encadenamiento promedio (average linkage) o UPGMA (unweighted pair-group method using an arithmetic average). En este método la distancia entre dos conglomerados se obtiene promediando todas las distancias entre pares de objetos, donde un miembro del par pertenece a uno de los conglomerados y el otro miembro al segundo conglomerado. Se optó por utilizar este debido a que es uno de los métodos más simples y el que se ha encontrado más exitoso en numerosas aplicaciones [4.3]. El análisis se realizó sobre el rango de energías usado para ACP.

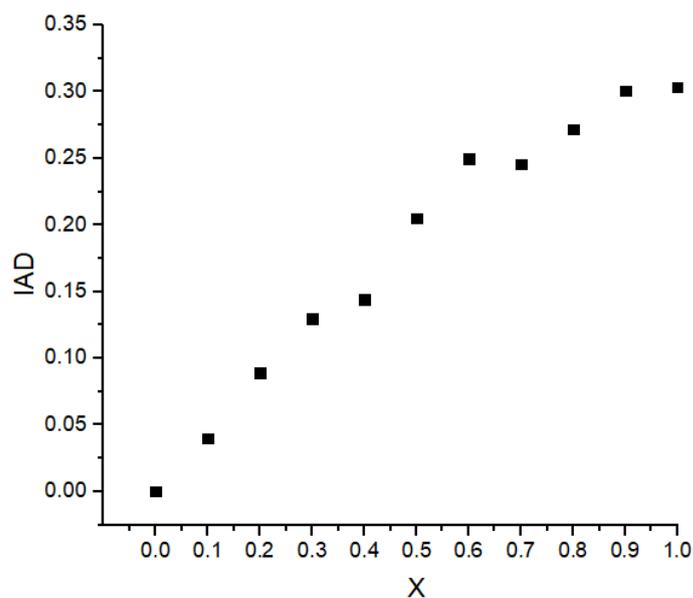
Si se observa el dendograma de la figura 4.5 podemos ver dos grandes grupos. Uno rojo que contiene a las muestras 1 y 2 en un mismo subgrupo dado que no poseen impurezas y a las muestras 3, 4 y 5 que contienen un pequeño porcentaje de la impureza de  $SrCrO_4$ . Luego en el grupo azul vemos que además de aumentar la concentración de  $SrCrO_4$  en la muestra aparece una impureza de  $SrFe_{12}O_{19}$ . Vemos aquí que las muestras 7 y 8 se encuentran juntas por poseer concentraciones similares, al igual que la muestra 9 y 10, distanciándose de la 11 por el hecho de no poseer concentración de cromo 3 (sin porcentaje de la perovskita).



**Figura 4.5:** Dendrograma obtenido a partir del análisis de conglomerados. Mientras mayor es la distancia donde se unen las muestras, mayor es la diferencia entre ellas.

### 4.2.3. Métodos de parámetros estadísticos

Como se mencionó en la sección 2.4.3 el parámetro que se utilizó para el análisis son los valores IAD, que son calculados según la ecuación 2.15, siendo  $Z$  el mismo rango que se utilizó en todos los otros análisis, es decir  $Z_i = 5967.73 \text{ eV}$  y  $Z_f = 5999.50 \text{ eV}$ . Estos cálculos fueron realizados por la Dr. Silvana Limandri y se encuentran representados la figura 4.6:



**Figura 4.6:** Valores de los parámetros IAD obtenidos para cada muestra.

### 4.3. Determinación del estado de oxidación y de la concentración de Cr<sup>+6</sup>

Teniendo en cuenta el hecho de que la muestra 1 es una perovskita pura (EO(estado de oxidación)=+3) y la muestra 11 es una mezcla de cromo 6 y otro compuesto sin cromo (EO=+6), podemos correlacionar estos dos estados de oxidación conocidos en función de la primera componente principal obtenida. A partir de esta correlación podemos trazar una curva de calibración y determinar el estado de oxidación de las otras muestras a través de su primera componente.

Del ajuste lineal ( $EO = a CP1 + b$ ) se obtuvieron los siguientes parámetros:

$$a = 0,19 \pm 0,02$$

$$b = 4,69 \pm 0,07$$

a partir de los cuales se obtuvieron los estados de oxidación plasmados en la tabla 4.4 con sus respectivos errores (determinados a través de la propagación de errores).

Tanto en el análisis de correspondencia como con los parámetros IAD, se trazó una curva de calibración del mismo modo que se hizo con el análisis de componentes principales para poder determinar los estados de oxidación de las muestras desconocidas. De esta manera, se obtuvieron los siguientes valores:

X	EO obtenido por ACM	EO obtenido por IAD	EO obtenido por ACP
0	3.0±0.08	3.0±0.1	3.0±0.1
0.1	3.3±0.08	3.2±0.1	3.3±0.1
0.2	3.6±0.08	3.7±0.1	3.7±0.1
0.3	4.0±0.08	4.1±0.1	4.1±0.1
0.4	4.2±0.08	4.3±0.1	4.3±0.1
0.5	4.8±0.08	4.9±0.1	4.8±0.1
0.6	5.2 ±0.08	5.4±0.1	5.3±0.1
0.7	5.3 ±0.08	5.4±0.1	5.3±0.1
0.8	5.5 ±0.08	5.6±0.1	5.6±0.1
0.9	5.8 ±0.08	5.9±0.1	5.9±0.1
1	6.0 ±0.08	6.0±0.1	6.0±0.1

Tabla 4.4: Comparación de los estados de oxidación obtenidos mediante las diferentes técnicas.

Sabemos que el estado de oxidación del cromo en la muestra es una combinación lineal del estado de oxidación de la impureza de  $SrCrO_4$  (EO=6) y del estado de oxidación de la perovskita ( $EO_{PEROVSKITA}$  entre 3 y 5 calculado a través de su estequiometría) cuyos coeficientes son el grado de concentración de estos compuestos en la muestra. En otras palabras:

$$EO = C. 6 + (1 - C).EO_{PEROVSKITA} \quad (4.1)$$

donde  $C$  es la concentración de la impureza en la muestra.

De (4.1) es muy sencillo ver que,

$$C = \frac{EO - EO_{PEROVSKITA}}{6 - EO_{PEROVSKITA}} \quad (4.2)$$

Para calcular el estado de oxidación de las perovskitas hacemos uso de su estequiometría y de la neutralización de carga. A modo de ejemplo calcularemos el  $EO_{PEROVSKITA}$  de la muestra 8:

La suma de la carga de  $Lu_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  debe ser cero, por lo tanto:

$$0.7(+3) + 0.3(+2) + 0.5(EO_{Cr}) + 0.5(+3) + 3(-2) = 0 \quad (4.3)$$

donde los número entre paréntesis son los estados de oxidación de los elementos presentes en las perovskitas (+3=EO del Lutecio, +2 del Estroncio, etc.). Resolviendo la ecuación 4.3 vemos que el estado de oxidación del cromo en la muestra 8 es  $EO_{PEROVSKITA} = 3.6$ .

Utilizando la ecuación 4.1 y los resultados obtenidos en la tabla 4.4 podemos obtener un valor de la concentración de la impureza presente en cada muestra. Se hace muestra de estos resultados en la figura 4.7 donde también se detallan los resultados obtenidos por IAD, por ACM, por DRX (difracción de rayos X) y por XPS. Cabe destacar el hecho que las concentraciones de  $Cr^{+6}$  ilustradas en la figura 4.7 son concentraciones atómicas, mientras que las concentraciones de la tabla 3.1 son concentraciones másicas y por esta razón difieren entre sí (la conversión es muy sencilla y solo es necesario conocer las masas atómicas de los elementos que componen la muestra).

Los espectros de XPS fueron medidos a temperatura ambiente con un espectrómetro XPS Thermo Fisher Scientific K-Alpha, con una fuente de aluminio y fueron analizados con un software Advantage. Los de DRX fueron refinados con el método de Rietveld.

Podemos observar de la figura 4.7 que los resultados obtenidos por los distintos métodos multivariados (PCA, ACM e IAD) son precisos y muy similares entre sí. Los resultados de DRX presentan una importante diferencia entre la muestra 7 y la 10 ( $x=0.6$  a  $x=0.9$ ) y esto podría deberse a que el ajuste realizado con el método Rietveld [4.4] haya subestimado las concentraciones de  $Cr^{+6}$ . Mientras que para XPS no se pudieron obtener resultados muy precisos dado que las muestras eran polvos.

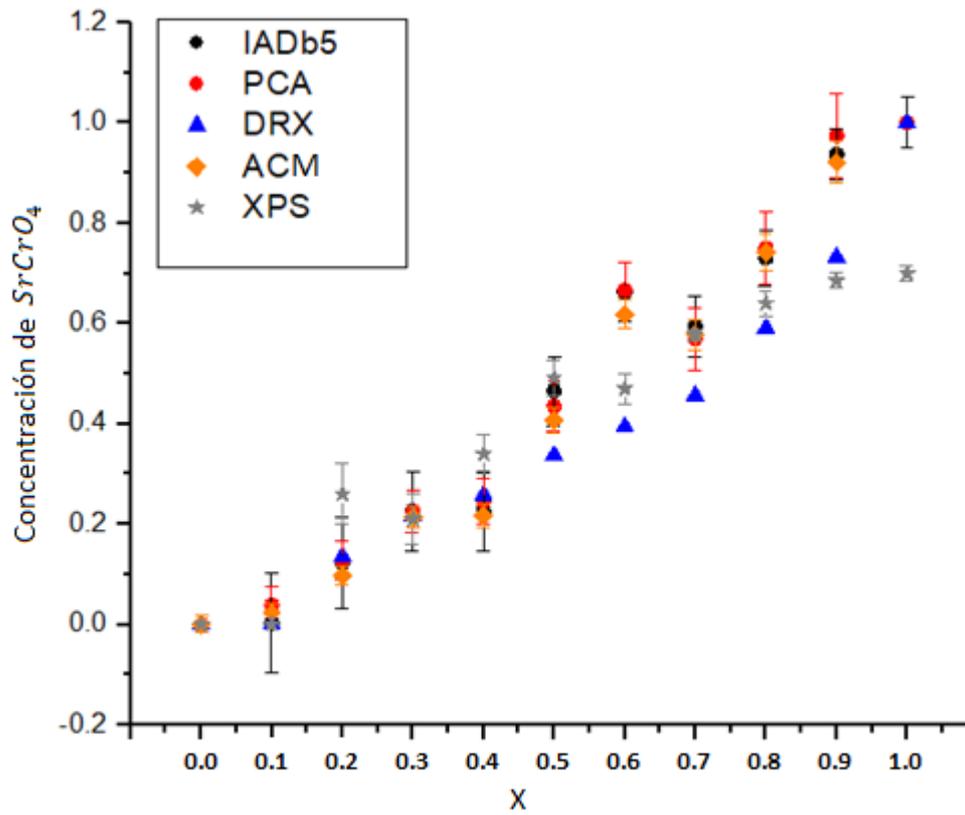


Figura 4.7: Concentración de la impureza en cada muestra determinado por PCA, IAD, AC, DRX y XPS.

# Bibliografía

[4.1] Mónica G. Balzarini, Laura A. Gonzalez, Elena M. Tablada, Fernando Casanoves, Julio A. Di Rienzo, Carlos W. Robledo. *InfoStat, versión 2008*.

[4.2] OriginLab. Origin

[4.3] InfoStat (2008). *InfoStat, versión 2008. Manual del Usuario*. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba. Primera Edición, Editorial Brujas Argentina.

[4.4] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.* (1969)

# CAPÍTULO 5:

## Conclusiones

- Como era de esperar, la espectroscopia de rayos x de alta resolución es una técnica capaz de estudiar el entorno químico de cromo dentro de una muestra mucho más compleja.
- Si bien el análisis de conglomerados o clústers no nos brindó información sobre la concentración del  $\text{Cr}^{+6}$  en las muestras, nos permitió ver las similitudes que tenían entre las mismas, las cuales no discrepan con las similitudes en los valores encontrados con el uso de ACP.
- El análisis por componentes principales resultó ser una herramienta muy útil para el procesamiento de datos debido a la simplicidad en su uso, la rapidez en la obtención de resultados y el hecho de que el usuario no necesita tener conocimientos físicos del espectro para poder utilizarlo.
- Si bien los resultados obtenidos por los distintos análisis utilizados (ACP, ACM e IAD) no discrepan entre sí, si discrepan con los datos obtenidos por difracción de rayos x. Esta discrepancia aparece recién en la muestra 7 y puede deberse al hecho que a partir de esta muestra aparece una concentración de otro compuesto sin cromo impidiendo cuantificarlo mediante nuestro método o bien, como se mencionó anteriormente, podría deberse a una subestimación por parte de DRX. Además de esto, los resultados brindados por DRX no fueron otorgados con su respectivo error, es por esto que no podemos afirmar si los resultados realmente discrepan.
- Los resultados obtenidos por ACM tienen un error relativo más pequeño que los obtenidos por ACP, pero en contrapartida el ACM es un análisis mucho más tedioso y complicado para el usuario, el programa demora más tiempo en realizar el análisis y además, puede ser realizado con un número pequeño de variables (en nuestro caso, espectros).
- Comparando ahora el ACP con los valores IAD solo se puede destacar la facilidad y rapidez con la que se obtienen los datos mediante ACP, dado que los resultados resultaron ser muy precisos en ambos análisis.

# Perspectivas futuras

Una de las principales metas a realizar es emplear otros métodos multivariados para determinar las ventajas o desventajas que tienen los mismos frente al ACP que hasta el momento resulta ser el más efectivo. El software que se utilizó para este trabajo (InfoStat) posee alrededor de 15 técnicas distintas, algunas de carácter gráfico (tal como el análisis de conglomerados) y otros de carácter cuantitativo (tal como el ACP y el ACM).

Otro objetivo a cumplir a futuros es emplear en diversos casos la efectividad del análisis de componentes principales, si bien en este trabajo se obtuvo un resultado efectivo, la complejidad en las muestras produjo ciertas diferencias con los resultados experimentales, por esta razón se buscará analizar muestras de menor complejidad para evaluar correctamente esta técnica.