

Facultad de Matemática Astronomía y Física
Universidad Nacional de Córdoba

Trabajo Especial de la Licenciatura en Física

**Uso de Análisis de Componentes Principales
para el Estudio de la Estructura Fina de
Espectros de Dispersión Raman Resonante de
Rayos X**

Autor: José I. Robledo

Director: Héctor Jorge Sánchez



Marzo 2014

Dedicada a mi familia

Resumen

El análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística multivariada de análisis de datos de suma utilidad y amplio uso interdisciplinario. En particular puede ser utilizada para el análisis de la información encriptada en la variabilidad presente en espectros de rayos X. En este trabajo se utilizará esta técnica para el análisis de espectros de Dispersión Raman Resonante de Rayos X provenientes de muestras oxidadas con la finalidad de discernir sus estados de oxidación en las capas nanométricas superficiales del material en estudio.

Palabras claves: Dispersión Raman Resonante de Rayos X, caracterización estructural, métodos multivariados.

PACS:

1. 02.50.Sk Multivariate analysis
2. 32.30.Rj X-ray spectra
3. 29.30.Kv X- and γ -ray spectroscopy
4. 25.45.De Elastic and inelastic scattering
5. 81.07.-b Nanoscale materials and structures: fabrication and characterization

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia, a mis padres Walter y Mónica por ser una enorme inspiración para mí, mis modelos a seguir, y por el apoyo incondicional que tuve en todo momento, sobre todo en mi vida académica. También quiero agradecer a mis hermanos Carla y Federico por ser mis compañeros de vida, por entenderme y siempre estar presentes, ayudarme cuando me ha hecho falta y por distraerme un poco también cuando me ha hecho falta. Un lugar importante en mis agradecimientos se merecen mis abuelos, Carlos, Dina y Mecha, que tengo la suerte de tenerlos a mi lado al día de hoy, que también me han educado como persona y que me acompañaron con mates, largas charlas entretenidas y mucho amor, personas de los cuales estoy muy orgulloso de ser nieto.

No puedo dejar afuera a todos mis profesores, por la educación que me han brindado y por formarme en la carrera que elegí dedicarme. Un agradecimiento especial a mi director, Jorge Sánchez, que con paciencia me ha guiado en los últimos años y en este trabajo.

Agradezco además a mis amigos/hermanos, Mauri, Mariano, Bern, Marce, Poyo, Pablo, Cemar, entre tantos otros por hacer a estos 5 años mucho más divertidos con su compañía.

Y por último, quiero agradecer al pueblo argentino por la educación pública que tuve la suerte de recibir.

Índice general

1. Dispersión Raman Resonante	1
1.1. Interacción de la Radiación con la Materia	1
1.2. Efecto Raman Resonante de Rayos X	2
1.3. Caract. de Entorno Químico mediante RRS	5
1.4. Reflexión Total Externa de Rayos X	6
1.5. Objetivo del Trabajo	7
2. Radiación Sincrotrón	10
2.1. Un Poco de Historia	10
2.2. Radiación en movimiento	11
2.2.1. Transformaciones de Lorentz	12
2.3. Estructura de un Sincrotrón	14
2.4. Propiedades de la luz Sincrotrón	16
2.5. Aplicaciones de la Luz Sincrotrón	17
3. Antecedentes	19
3.1. Uso de Dispersión Raman Resonante para la Determinación de Estados de Oxidación	19
3.2. Discriminación de Arsénicos por Espectroscopía de Rayos X utilizando Dispersión Raman Resonante	23
4. Análisis de Componentes Principales	27
4.1. Introducción	27
4.2. Conceptos Matemáticos-Estadísticos	28
4.2.1. Definiciones básicas	28
4.2.2. Obtención de Matrices de Covarianza y Correlación . .	29
4.3. Análisis de Componentes Principales	31
4.3.1. Fundamentación Algebraica	31
4.3.2. Interpretación Geométrica	33
4.4. Otras Técnicas Multivariadas	34
4.4.1. Clasificación No Supervisada. Análisis de Conglomerado	34

4.4.2. Clasificación Supervisada. Análisis Discriminante Lineal	35
5. Actividad Experimental	37
5.1. Diseño Experimental	37
5.2. Preparación de las Muestras	37
5.3. Mediciones	39
5.3.1. Muestras de cobre	39
5.3.2. Muestras de cromo	40
5.4. Análisis Estadístico	41
6. Resultados y Discusiones	44
6.1. Resultados	44
6.1.1. Cobre - Oxidación <i>in situ</i>	44
6.1.2. Cobre - Multicapa	48
6.1.3. Cromo - Oxidación <i>in situ</i>	53
6.1.4. Cromo - Multicapa	56
6.2. Discusiones	61
6.2.1. Cobre - Oxidación <i>in situ</i>	61
6.2.2. Cobre Multicapa	62
6.2.3. Cromo Oxidación <i>in situ</i>	62
6.2.4. Cromo Multicapa	63
7. Conclusiones	66

Capítulo 1

Introducción a la Dispersión Raman Resonante de Rayos X

1.1. Interacción de la Radiación con la Materia

Actualmente, existe una rama importante de la Física que estudia la interacción de la radiación con la materia. Uno de los motivos de este estudio es la información que se puede obtener al irradiar átomos con fotones de distintas energías (rayos X, rayos Gamma u otros). En la interacción se producen distintos tipos de fenómenos, algunos con más frecuencia que otros.

Este trabajo se centra en un fenómeno particular que sucede cuando átomos son irradiados con fotones de rayos X. Al irradiar la materia pueden suceder distintos tipos de interacciones, algunas con mayor probabilidad que otras. Entre las más probables (procesos de primer orden), y a la vez las más estudiadas, se encuentran: 1) el efecto fotoeléctrico en donde el fotón es absorbido por el átomo y éste libera un electrón con cierta energía cinética dejando una vacancia en alguna capa interna que es llenada posteriormente mediante la emisión de un fotón característico (llamado fluorescente); 2) la dispersión Rayleigh, en la que el fotón es dispersado elásticamente por los Z electrones del átomo conservándose su energía; 3) la dispersión Compton, en la que el fotón es dispersado inelásticamente por algún electrón del átomo, perdiendo parte de su energía.

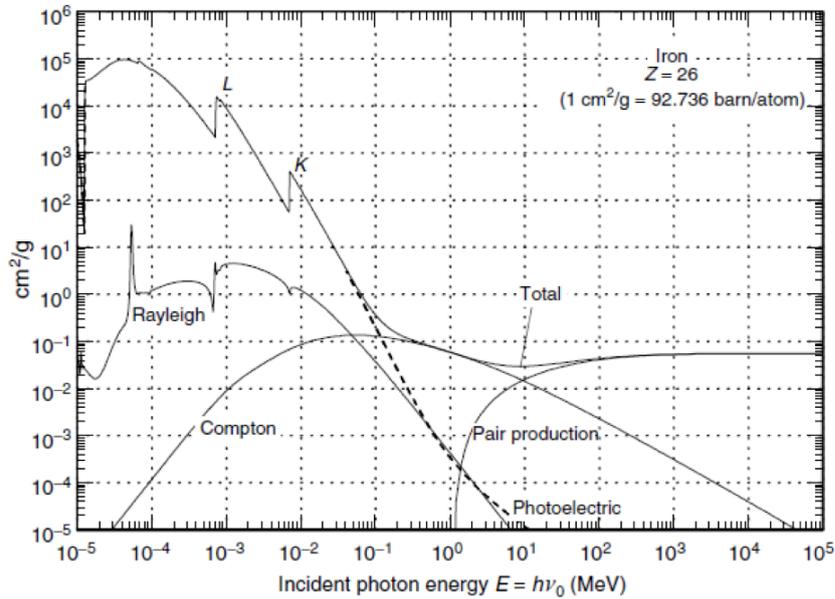


Figura 1.1: Secciones eficaces para procesos de primer orden.

Entre las interacciones menos probables se pueden nombrar: 1) Fotoexcitación a primer y segundo orden [1.12]; 2) Dispersión Nuclear Thompson; 3) Dispersión Nuclear Inelástica; 4) Dispersión Delbrück; 5) Transiciones prohibidas; 6) Ionización múltiple, entre otros. La Dispersión Raman Resonante de rayos X (RRS, del inglés *Resonant Raman Scattering*) [1.4] se encuentra entre estas interacciones menos probables. Este proceso, al ser de segundo orden posee una sección eficaz de varios órdenes menor que la correspondiente a procesos de primer orden. Sin embargo, se observa un comportamiento distinto cuando la energía de los fotones incidentes es muy cercana a la del borde de absorción. En esta situación de resonancia la sección eficaz de RRS aumenta abruptamente y el fenómeno se torna dominante [1.15], siendo tan probable como los procesos de primer orden.

1.2. Efecto Raman Resonante de Rayos X

El Efecto Raman Resonante de Rayos X fue observado por primera vez en el año 1974 por Sparks [1.17] y explicado en 1975 por Bannet y Freund [1.1]. Posteriormente se realizaron mediciones de RRS utilizando tubos de rayos X y radiación sincrotrón [1.18,1.19] con el objeto de profundizar los conocimientos de este proceso atómico. En años recientes la técnica espectroscópica de RRS

(también conocida como *Resonant Inelastic X-ray Scattering*) se ha transformado en una poderosa herramienta para el estudio de estados electrónicos, tanto del estado fundamental como de estados excitados en átomos de sólidos y líquidos [1.6, 1.8]. Otra aplicación importante que presenta es la medición de bordes de absorción de rayos X sin el ensanchamiento natural introducido por la vida media finita del hueco de la capa atómica interna, permitiendo un estudio más detallado de la estructura fina próxima al borde de absorción de rayos X que la conseguida con técnicas de absorción convencionales [1.5].

Uno de los requerimientos importantes en un experimento RRS es una fuente de rayos X intensa que permita lograr la mejor aproximación posible a la condición de resonancia. Las modernas fuentes de radiación de sincrotrón han jugado un papel importante a este respecto, debido a la posibilidad de controlar tanto la energía como el momento transferido en un haz muy intenso, monocromático y de energía variable.

El Hamiltoniano no relativista de interacción entre los electrones del sistema y el campo de radiación electromagnética incidente está dado por [1.16]

$$H_{int} = \sum_j \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}_j^2 - \sum_j \frac{e}{mc} \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}_j \quad (1.1)$$

donde la suma se extiende sobre todos los electrones del sistema dispersor, \mathbf{p}_j es el operador momento del j -ésimo electrón, \mathbf{A} es el potencial vector del campo electromagnético, e la carga del electrón, m su masa y c la velocidad de la luz. El primer término de la ecuación (1.1) describe, a primer orden en teoría de perturbaciones, el proceso de dispersión Compton, o la dispersión por excitación de electrones de valencia, dependiendo de la magnitud de momento y energía transferida. El segundo término de H_{int} contribuye a procesos de dos fotones solamente en segundo orden, exhibiendo fuertes resonancias ante determinadas condiciones experimentales. Por resonancia se refiere al caso en que la energía del fotón incidente es cercana a la diferencia de energía entre un estado intermedio y el estado inicial del átomo dispersor. Bajo estas circunstancias se encuentra la Dispersión Raman Resonante de Rayos X.

En un proceso de RRS, un electrón en una capa interna, por ejemplo en la capa K, es excitado a un estado por encima del nivel de Fermi por la absorción de un fotón incidente, de energía $\hbar\omega_1$. De esta manera, el estado virtual intermedio consiste en un hueco en la capa interna del átomo y un electrón por encima del nivel de Fermi. Posteriormente sucede otra transición

CAPÍTULO 1. DISPERSIÓN RAMAN RESONANTE

virtual de un electrón desde alguna capa más externa, como ser la capa L, hacia la capa K, seguida de una emisión radiactiva. El estado final consiste en un hueco en la capa L, el electrón sobre el nivel de Fermi y un fotón con energía

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - \Omega_{2p} - E_F - \epsilon \quad (1.2)$$

la cual cumple la conservación de energía entre el estado inicial y el final. Aquí, ϵ representa la energía cinética del electrón en un estado del continuo. Se asumió que un electrón de la subcapa L_2 o L_3 , con energía de ligadura $\Omega_{2p} + E_F$, experimentó la transición. La condición de resonancia exacta ocurre cuando $\hbar\omega_1 = \Omega_{1s} + E_F$ ($\epsilon = 0$) correspondiendo a un pico resonante en el espectro de dispersión en $\hbar\omega_2 = \Omega_{1s} - \Omega_{2p}$. Lo explicado anteriormente se puede ver esquemáticamente en la Fig. (1.2)

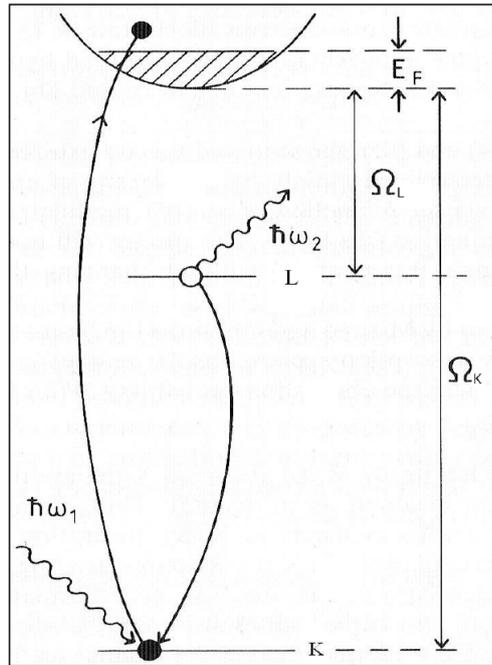


Figura 1.2: Esquema de niveles de energía y transiciones para el proceso Raman Resonante de Rayos X del tipo KL (electrones 2p).

La ecuación muestra que, en el proceso Raman Resonante de Rayos X, la energía disponible debe ser compartida entre el electrón excitado y el fotón emitido, lo cual se diferencia del proceso fluorescente donde el fotón emitido tiene una energía fija bien determinada y el resto de la energía disponible se

la lleva el electrón. Es gracias a esto que para un fotón incidente de una dada energía, en un proceso RRS, existen fotones emitidos con distintas energías, dando lugar a una estructura fina rica en información.

1.3. Caracterización de Entorno Químico mediante Dispersión Raman Resonante de Rayos X

El pico correspondiente a la Dispersión Raman Resonante de Rayos X (de aquí en adelante, pico Raman o pico RRS) presenta una forma asimétrica, con una asimetría hacia a energías bajas. Recientemente, se ha descubierto que en esa zona de baja energía existe información sobre el estado de oxidación del material irradiado. Existen antecedentes al respecto [1.10], [1.11].

La técnica Análisis de Estructura Fina por Absorción de Rayos X (EXAFS, del inglés *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) refiere a las oscilaciones del coeficiente de absorción de rayos X hacia las altas energías del borde de absorción. Dichas oscilaciones presentan información acerca del entorno químico del material irradiado. Este fenómeno fue descubierto hace más de 80 años. Tiene su origen en la modificación del estado final del fotoelectrón emitido debido a la presencia de átomos vecinos al átomo excitado [1.3]. Para átomos en una molécula, o insertos en una fase condensada, las variaciones del coeficiente de absorción a energías por encima del umbral de absorción exhiben una estructura fina llamada comúnmente EXAFS.

Se han estudiado las oscilaciones presentes en la cola del pico Raman y se han comparado con las oscilaciones existentes en los espectros de absorción, obtenidos a partir de un típico experimento de EXAFS, observando notable similitud entre ambas estructuras. Es decir que existe información de interferencia, modulaciones del tipo EXAFS, en un espectro de RRS [1.9]. El origen del patrón de oscilación presente en la estructura fina del espectro RRS es la interacción que experimenta el fotoelectrón con los átomos vecinos al emisor, la cual modifica la densidad de estados y la configuración del estado final del átomo [1.9].

Combinando la RRS con la Reflexión Total Externa de Rayos X es posible realizar un análisis en profundidad del entorno químico del material expuesto a radiación. Esto posibilita obtener información estructural local del elemento

de interés con resolución nanométrica. Para que esto sea posible, es fundamental disponer de una fuente de radiación con un haz lo suficientemente intenso y colimado como para que la Reflexión Total sea viable, y se produzca la RRS. Una gran ventaja que tiene el uso de RRS en Reflexión Total es que la energía incidente proveniente de la fuente se mantiene fija, justo por debajo del borde de absorción, durante todo el experimento.

1.4. Reflexión Total Externa de Rayos X

La reflexión total externa de Rayos X es un fenómeno físico en el cual se basan distintas técnicas espectroscópicas que permiten el estudio superficial de diversos materiales [1.13]. Se llama Reflexión Total externa al fenómeno que se produce cuando un rayo de luz intenta atravesar un medio de índice de refracción n menor que el índice de refracción en el que éste se encuentra, de tal modo que no es capaz de atravesar la superficie entre ambos medios y es reflejado completamente. En el caso de los rayos x, todos los materiales tienen índices de refracción ligeramente por debajo de 1. Por lo tanto únicamente sucede cuando rayos x que viajan en el vacío o en el aire inciden sobre la superficie de algún material. Este fenómeno sólo se produce cuando el ángulo de incidencia, medido respecto a la normal a la superficie, es mayor a un ángulo crítico, que se denotará θ_c . Este ángulo crítico es derivado de la ley de Snell [1.7] de la siguiente manera

$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \Rightarrow \theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right). \quad (1.3)$$

Incluso cuando los rayos X son totalmente reflejados, una onda evanescente penetra las primeras capas atómicas de la superficie de la muestra irradiada [1.2], brindando información de éstas en la radiación emitida. Es decir que la energía de esta onda evanescente siempre vuelve al medio original otorgando información respecto al material. Haciendo uso de esto, perfiles de profundidad superficiales pueden ser estudiados por el simple mecanismo de barrer el ángulo de la radiación incidente alrededor del ángulo crítico de reflexión total.

La profundidad de penetración de esta onda evanescente se puede definir como la profundidad tal que la intensidad de la radiación incidente es reducida $\frac{1}{e}$ de su valor inicial. Esta distancia es medida de manera normal respecto de la superficie de la muestra. Matemáticamente la definimos como

$$Z_{1/e} = \frac{\lambda}{4\pi B} \quad (1.4)$$

donde $B = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [(\theta^2 - \theta_c^2)^2 + 4\beta^2]^{1/2} - [(\theta^2 - \theta_c^2)]^2 \}$, siendo θ el ángulo del haz incidente, θ_c el ángulo crítico del medio, $\beta = \mu\lambda/4\pi$ la parte imaginaria del índice de refracción, λ la longitud de onda del fotón incidente y μ el coeficiente de absorción lineal.

El ángulo crítico θ_c puede ser calculado como $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ el cual se deriva de la ley de Snell, siendo δ la parte real del índice de refracción $\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2}$, con $n = N(\frac{Z}{A})\rho$ el número total de electrones dispersores por unidad de volumen, N el número de avogadro, Z el número atómico del elemento, A el peso atómico y ρ la densidad de la muestra.

1.5. Objetivo del Trabajo

Distintas maneras de derivar información del entorno químico a partir de datos espectrales en la cola del pico Raman han sido utilizadas. Hasta el presente, métodos matemáticos basados en Transformadas Rápidas de Fourier (FFT del inglés *Fast Fourier Transform*) han sido usados con éxito para diferenciar muestras metálicas puras en distintos estados de oxidación a partir de la combinación de las energías de los fotones Raman. Sin embargo, estos métodos presentan significativa complejidad para el análisis. Recientemente se ha sugerido la utilización de métodos estadísticos multivariados como Análisis de Componentes Principales (ACP) como una posible alternativa para el análisis en cuestión [1.14]. En estos trabajos antecesores cada muestra poseía un único estado de oxidación. Sin embargo, en la naturaleza existen materiales donde el estado de oxidación varía dentro de la misma muestra, aún en sus capas superficiales. El objetivo de este trabajo es evaluar la potencialidad del procesamiento estadístico multivariado de la información encriptada en el pico Raman para diferenciar cambios del estado de oxidación en las capas nanométricas superficiales de un compuesto metálico.

Bibliografía

- [1.1] Y. B. Bannett and I. Freund. Resonant X-Ray Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 34:372–376, 1975.
- [1.2] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, 1980.
- [1.3] R. de L. Kronig. volume 79. *Z. Phys.*, 1931.
- [1.4] F. Gel'mukhanov and H. Ågren. Resonant X-Ray Raman Scattering. *Physics Reports*, 312(3-6):330, 1999.
- [1.5] K. Hamalainen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, and L. E. Berman. Elimination of the inner-shell lifetime broadening in x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2850–2853, 1991.
- [1.6] K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, S. Maekawa, M. Hoesch, K. Kuzushita, M. Tsubota, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, and K. Yamada. Momentum Dependence of Charge Excitations in the Electron-Doped Superconductor $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$: A Resonant Inelastic X-Ray Scattering Study. *Phys. Rev. Lett.*, 94:207003, 2005.
- [1.7] E. E. Koch. *Handbook on Synchrotron Radiation 1A*. North-Holland Publishing Company, 1983.
- [1.8] A. Kotani and S. Shin. Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids. *Rev. Mod. Phys.*, 73:203–246, 2001.
- [1.9] J. J. Leani. *Caracterización de Entorno Local Atómico Mediante Dispersión Raman Resonante de Rayos X*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2013.
- [1.10] J. J. Leani, H. J. Sánchez, M. Valentinuzzi, and C. Pérez. volume 16. *Anal. At. Spectrom.*, 2011.
- [1.11] J. J. Leani, H. J. Sánchez, M. Valentinuzzi, and C. Pérez. volume 26. *X-Ray Spectrometry*, 2011.

BIBLIOGRAFÍA

- [1.12] B. M. McLaughlin and K. P. Kirby. Photoabsorption of atomic oxygen in the vicinity of the k-edge. *J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys.*, 31:4991–5002, 1998.
- [1.13] A. Prange. Total reflection x-ray spectrometry: method and applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 44(5):437 – 452, 1989.
- [1.14] H. J. Sánchez, J. J. Leani, C. A. Pérez, and R. D. Pérez. Arsenic Speciation by X-Ray Spectroscopy Using Resonant Raman Scattering. *Journal of applied Spectroscopy*, 80(6):920–923, 2013.
- [1.15] H. J. Sánchez, M. C. Valentinuzzi, and C. Pérez. X-ray resonant Raman scattering cross sections of Mn, Fe, Cu and Zn. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(20):4317, 2006.
- [1.16] W. Schülke. *Inelastic scattering by electron excitations*, chapter 15. North Holland, Amsterdam, 1991.
- [1.17] Sparks and J. Cullie. Inelastic Resonance Emission of X Rays: Anomalous Scattering Associated with Anomalous Dispersion. *Phys. Rev. Lett.*, 33:262–265, 1974.
- [1.18] P. Suortti. Scattering of X-rays near the K absorption edge I. Fluorescence and resonant Raman scattering in transition metals. *physica status solidi (b)*, 91(2):657–666, 1979.
- [1.19] Ch. Zarkadas, A.G. Karydas, M. Müller, and B. Beckhoff. X-ray resonant raman scattering on ni employing polarized and unpolarized exciting radiation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(2):189 – 195, 2006.

Capítulo 2

Radiación Sincrotrón

La implementación de técnicas no convencionales de rayos x y el estudio de procesos de baja probabilidad requieren de fuentes de irradiación con propiedades particulares. En el marco de este trabajo, es fundamental disponer de una fuente de radiación con un haz lo suficientemente intenso y colimado como para que la Reflexión Total sea viable, y se produzca la RRS. La radiación producida en anillos de almacenamiento cumple con estos requisitos. Por este motivo este capítulo resume las propiedades más importantes de los sincrotrones y su radiación.

2.1. Un Poco de Historia

Un resumen de la historia de este dispositivo de radiación ayuda a tratar de entender el cómo y el por qué del camino que siguieron las investigaciones en esta área. Recién en 1897 es que Larmor propone una expresión para la potencia radiada por una carga acelerada.

En 1900 Liénard y Wiechert propusieron una expresión para el potencial retardado de una partícula cargada puntual. Estos potenciales, llamados de Liénard-Wiechert, son utilizados para relacionar el campo escalar y el potencial vector de un campo electromagnético en el punto de observación con la ubicación de la carga que lo produce y con la corriente al tiempo de emisión. Con estos potenciales se puede calcular la pérdida de energía de los electrones mientras circulan en un campo magnético homogéneo.

Posteriormente en 1907, Schott formuló la teoría de la radiación de un electrón orbitando. Estaba interesado en el espectro de la distribución de radiación. Obtuvo la distribución espectral, angular y también la polarización

de la radiación.

Recién en 1940 el profesor Daniel Kerst de la Universidad de Illinois construye un betatrón, de 2,3 MeV, el primer acelerador por inducción magnética. Ivanenko y Pomeranchuk [2.2] predicen el fenómeno de radiación sincrotrón dado por electrones relativistas en campos magnéticos en 1943, lo cual abre un importante capítulo en la física moderna debido a sus propiedades y aplicaciones especiales. Es aquí donde se comienza a desarrollar una teoría formal de la emisión de Radiación Sincrotrón (RS). En 1947, se logra visualizar la radiación de sincrotrón en un sincrotrón de 70 MeV [2.1].

En 1956 Tombouliau y Hartman [2.5] realizan el primer experimento con luz sincrotrón en el sincrotrón de 320 MeV de Cornell, USA. A partir de entonces, los sincrotrones se han ido mejorando de acuerdo a las necesidades del momento. Los sincrotrones de 1^{ra} generación constituyen los primeros aceleradores de partículas. Desde 1980 se empiezan a construir los de 2^{da} generación (por ej., el del laboratorio de Daresbury, BESSY, en Alemania) que son máquinas especialmente diseñadas para trabajar con RS. En 1994 se empiezan a fabricar los de 3^{ra} generación, los cuales optimizan la radiación emitida para un mayor brillo y concentración con la utilización de nuevos dispositivos para la generación de radiación, como ser los *wigglers* y onduladores. Recientemente, se ha empezado a hablar sobre sincrotrones de 4^{ta} generación, los cuales producirían haces ultrabrillantes ya demandados en algunas situaciones experimentales. Más información acerca de la historia de la RS se puede obtener en referencias [2.4] y [2.3].

2.2. Radiación en movimiento

La emisión de radiación por parte de las partículas es una consecuencia del hecho que la velocidad de la luz es finita. Llamamos radiación electromagnética a la distorsión de las líneas del campo electromagnético a medida que la partícula se va acelerando (Fig. 2.1). La magnitud de la distorsión de estas líneas es proporcional a la aceleración de la partícula.

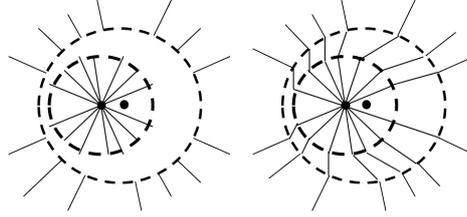


Figura 2.1: Distorsión de las líneas de campo electromagnético de una partícula acelerada: radiación electromagnética

En un acelerador lineal, por ejemplo, los electrones son acelerados a lo largo de un eje y por lo tanto irradian. Pero el grado de la aceleración es muy bajo debido a que los electrones, en un acelerador lineal, viajan aproximadamente a la velocidad de la luz. Por lo tanto la aceleración que van a recibir va a ser ínfima, y consecuentemente la radiación baja.

Por el contrario, en un acelerador circular, como un sincrotrón, las partículas son desviadas transversalmente a su dirección de movimiento por un campo magnético. El cambio en la aceleración perpendicular puede ser drástico y, por lo tanto, la radiación que emite también. Es decir se obtienen intensidades de radiación mucho más altas que en el caso del acelerador lineal.

Otros ejemplos de radiación, más comunes pero más bajas, son las antenas clásicas donde los electrones viajan dentro de metales conductores y, siendo las aceleraciones débiles, emiten radiación en el rango de la radiofrecuencia. O bien el caso de tubos eléctricos al vacío, donde es posible aumentar la aceleración de los electrones y obtener emisión en ultra alta frecuencia (UHF).

2.2.1. Transformaciones de Lorentz

Las transformaciones de Lorentz describen cómo se modifica el campo electromagnético debido a un cambio de sistema de referencia y constituyen una herramienta sumamente útil para explicar los fenómenos físicos fundamentales para la obtención de RS.

Para definir estas transformaciones, se consideran dos sistemas de referencia de los cuales uno está fijo al laboratorio K y otro, K' , está pegado a la partícula que se está moviendo respecto de K . Por simplicidad, se asume que

CAPÍTULO 2. RADIACIÓN SINCROTRÓN

la partícula se mueve con velocidad v_z a lo largo del eje z del sistema K . Para pasar de un sistema al otro hay que utilizar las siguientes transformadas:

$$\begin{aligned}x' &= x, \\y' &= y, \\z' &= \frac{z - \beta_z ct}{\sqrt{1 - \beta_z^2}} = \gamma(z - \beta_z ct), \\ct' &= \frac{ct - \beta_z z}{\sqrt{1 - \beta_z^2}} = \gamma(ct - \beta_z z),\end{aligned}$$

donde $\beta_z = v_z/c$, $\gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta_z^2}}$.

Las transformaciones de Lorentz aplicadas al campo electromagnético, se expresan matricialmente de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \\ E'_z \\ [c] B'_x \\ [c] B'_y \\ [c] B'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & 0 & -\beta_z \gamma & 0 \\ 0 & \gamma & 0 & \beta_z \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_z \gamma & 0 & \gamma & 0 & 0 \\ -\beta_z \gamma & 0 & 0 & 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \\ [c] B_x \\ [c] B_y \\ [c] B_z \end{pmatrix}$$

Se puede ver que las transformaciones de Lorentz son apreciables únicamente cuando la velocidad de la partícula $v \approx c$.

El campo electromagnético producido por los electrones que circulan en un sincrotrón sufre estas transformaciones (Fig. 2.2), lo cual produce la tendencia a irradiar hacia adelante, generando un haz natural que luego será utilizado en las líneas de operación de un sincrotrón.

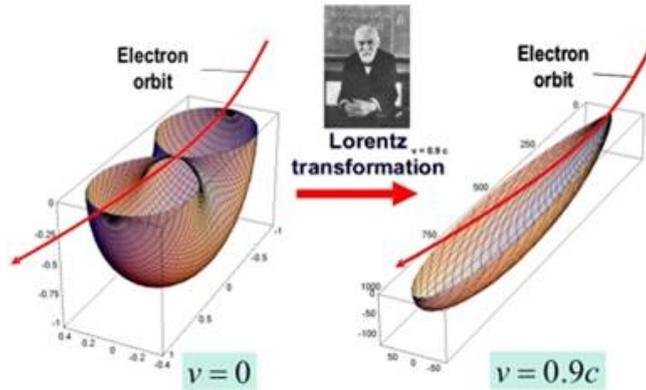


Figura 2.2: Transformaciones de Lorentz para la radiación sincrotrón.

2.3. Estructura de un Sincrotrón

En esta sección se describe un sincrotrón típico de 3^{ra} generación. La fuente de radiación más utilizada en la actualidad son los electrones. Éstos provienen con baja energía (cientos de MeV) desde un acelerador lineal que los inyecta en el denominado *Booster* (Fig. 2.3). El *Booster* consiste de un arreglo de dipolos magnéticos y lentes magnéticas, para hacer girar y focalizar los electrones. El campo magnético de los dipolos crece gradualmente mientras los electrones aumentan su energía cinética conservando su trayectoria circular. Cuando los electrones alcanzan velocidades relativistas son transferidos al anillo de almacenamiento, donde el campo en los dipolos deflectores es constante. Este anillo presenta tramos rectos en los que existen elementos de compensación debido a las pérdidas de energía por emisión electromagnética. La RS se produce en cada tramo donde los electrones son obligados a girar por los campos magnéticos. En cada uno de estos tramos se arma una línea de operación donde se pone la muestra deseada a irradiar. Los datos referidos a cantidad de fotones refractados o reflejados de distintas energías pueden ser colectados para componer un espectro de la radiación emitida por la muestra.



Figura 2.3: Partes de un sincrotrón. a.) *Booster* b.) Anillo de almacenamiento c.) Línea de operación. Fotografía del sincrotrón del *Laboratório Nacional de Luz Sincrotrón*, Campinas, Brasil tomada en octubre del 2013.

En el sincrotrón, la radiación debida a la aceleración centrípeta no es el único tipo de emisión, sino que también son utilizados los denominados *wigglers* y *onduladores* en las secciones rectas del anillo, los cuales producen radiación cuasi-monocromática. Éstos son estructuras magnéticas que fuerzan al haz de electrones a recorrer trayectorias ondulatorias en los tramos rectos, sin producir desplazamientos laterales netos respecto a la órbita ideal. Así, se obtiene radiación producida en las ondulaciones de las trayectorias de los electrones. Más información acerca de estos dispositivos se puede encontrar en Referencia [2.6]. En la Fig. 2.4 se presenta un esquema de un sincrotrón típico.

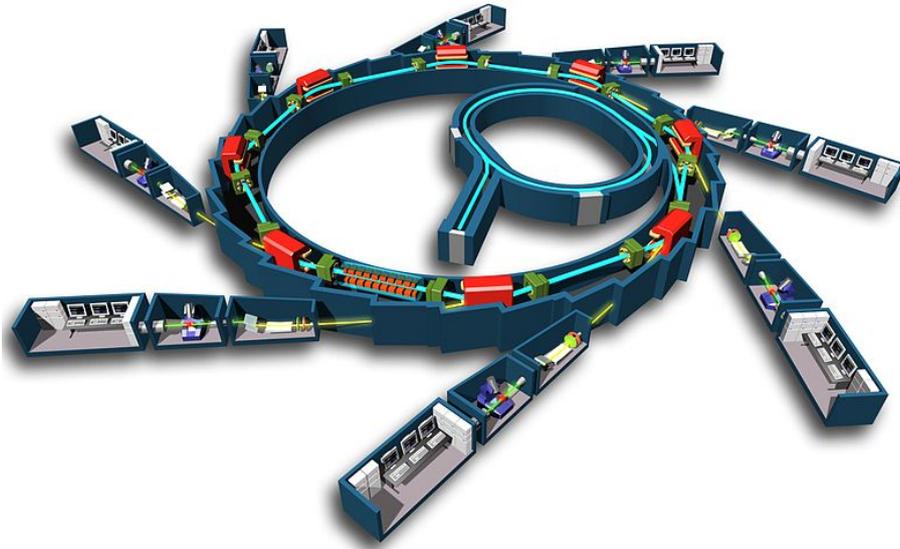


Figura 2.4: Diagrama general del sincrotrón de Soleil, Francia. En la figura se observa el acelerador lineal (en el centro del anillo), el *booster* (el anillo mas pequeño), el sincrotrón (representado por el anillo circular exterior) y varias líneas experimentales (los brazos que salen del sincrotrón). En celeste se observa el haz de electrones y en amarillo la radiación sincrotrón.

2.4. Propiedades de la luz Sincrotrón

La intensidad de un sincrotrón no está confinada a la frecuencia fundamental de revolución de los electrones debido, entre otras cosas, a que a velocidades relativistas los armónicos contribuyen hasta órdenes muy altos. Las emisiones de todos los armónicos se funden para producir un continuo que va desde el infrarojo, hasta los rayos x. Ésta es una importante propiedad debido a que permite realizar experimentos muy diversos, siendo posible su aplicación en distintas áreas científicas como en Biología, Medicina, Química, Física, entre otras.

Otras propiedades importantes de la Radiación Sincrotrón son:

- Alta intensidad ya que los anillos de almacenamiento pueden emitir hasta varios Mwatt de Radiación Sincrotrón.
- Excelente colimación en la dirección tangente al anillo (entre 0.1 y 1 mrad).

- Polarización completamente lineal en el plano de la órbita.
- Polarización elíptica por encima y por debajo del plano de la órbita.
- Alto brillo de la fuente debido a la pequeña sección del haz de los electrones y al alto grado de colimación.
- Estructura temporal con pulsos de corta duración debido a que los electrones dentro del anillo se inyectan en forma de pequeños paquetes.
- Gran estabilidad del haz de electrones.

La utilización de RS para realizar experimentos de Reflexión Total de rayos x, presenta notables ventajas respecto al uso de un tubo convencional de rayos x:

- La relación señal/ruido se ve notablemente mejorada en reflexión total si se utiliza radiación monocromática, la cual es difícil de conseguir con tubos de rayos x.
- La excelente colimación del haz es la apropiada para excitaciones a pequeños ángulos, que es condición necesaria para la Reflexión Total.
- La radiación residual dispersada al detector disminuye notablemente debido a la polarización del haz.

2.5. Aplicaciones de la Luz Sincrotrón

Actualmente, se utiliza la luz sincrotrón en investigaciones experimentales de la Física, Química, Biología, entre otras. Las propiedades mencionadas en la sección anterior hacen a la luz sincrotrón ideal para poder realizar una amplia gama de experimentos con el objeto de explorar propiedades de todo tipo de materiales orgánicos e inorgánicos, utilizando técnicas como la espectroscopía, dispersión, difracción y microscopía.

La luz sincrotrón es una herramienta ideal para técnicas experimentales como: Análisis Estructural Cristalino, Difracción de rayos x Dispersiva en Energía, análisis de difracción de polvos, Cristalografía de rayos x de proteínas y otras macromoléculas, Dispersión Magnética, Dispersión de rayos x en Reflexión Total Externa, Espectroscopía de Absorción de rayos x , Dispersión Inelástica de rayos x, Tomografía, entre tantas otras.

Bibliografía

- [2.1] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, and H. C. Pollock. *Physical Review*, 71(829), 1947.
- [2.2] D. Ivanenko and I. Pomeranchuk. On the maximal energy attainable in betatron. *Physical Review*, 65(343), 1944.
- [2.3] E. E. Koch. *Handbook on Synchrotron Radiation 1A*. North-Holland Publishing Company, 1983.
- [2.4] G. V. Marr, I. H. Munro, and J. C. C. Sharp. Synchrotron Radiation: A bibliography. Technical report, Nuclear Physics Lab., 1972.
- [2.5] D. H. Tomboulian and P. L. Hartman. *Physical Review*, 4(23), 1956.
- [2.6] H. Winick, G. Brown, K. Halbach, and J. Harris. *Physics Today*, 51, 1981.

Capítulo 3

Antecedentes sobre Métodos de Análisis de la Estructura Fina del Espectro RRS

3.1. Uso de Dispersión Raman Resonante para la Determinación de Estados de Oxidación

En esta sección se describe el método convencional para extraer información del estado de oxidación de un material a partir de un espectro RRS [3.4]. Se determina el estado de oxidación de materiales desde el análisis del patrón presente en el espectro de las energías por debajo del máximo del pico Raman. Así se establece una nueva técnica espectroscópica a partir de este patrón para caracterizaciones estructurales, obteniendo información complementaria a la obtenida a través de otras técnicas ya establecidas como XANES, EXAFS, XRD, entre otras.

Leani et. al. [3.4] analizaron los estados de oxidación de tres elementos: Cu, Mn y Fe. En el caso del Cobre se obtuvieron espectros de CuO y de Cu₂O los cuales fueron expuestos a Radiación Sincrotrón de 8915 eV, energía por debajo del borde de absorción K, lo cual permitió observar la emisión Raman. En el caso del Fe se obtuvieron espectros de Fe₂O₃ con energía incidente de 7022 eV y en el caso del Mn se tomaron espectros de Mn₂O₃ y MnO₂ con energía incidente de 6450 eV En la Fig. 3.1 se muestran los espectros Raman de las muestras de Mn. En todos los metales se midieron también los espectros del elemento puro.

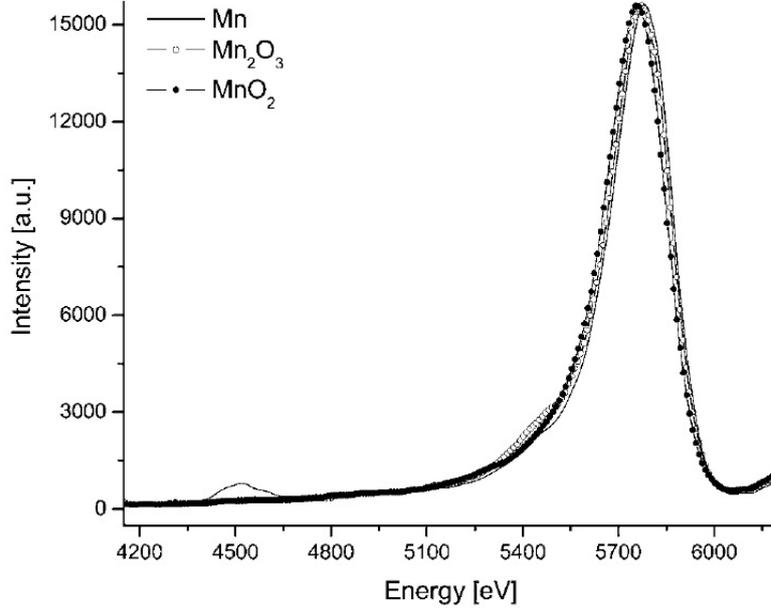


Figura 3.1: Espectros RRS medidos de las muestras de Mn. Fuente Leani et. al. [3.4]

Los espectros que se obtuvieron fueron ajustados utilizando funciones no convencionales como las funciones Voight. El pico Raman fue ajustado usando la función específica [3.6, 3.7]:

$$Y = \Phi \int_0^{E_i - \Omega_L - \Omega_F} \frac{E}{(\Omega_K - \Omega_L - E)^2} \exp \left[-(E_s - E)^2 / 2\delta^2 \right] dE \quad (3.1)$$

donde E_i es la energía incidente, E_s es la energía dispersada, el término gaussiano representa la función instrumental, el factor δ representa la resolución del detector y Φ es una constante que incluye la energía incidente, el ángulo sólido, la eficiencia del detector, entre otras cosas.

El ajuste de los datos utilizando la expresión teórica 3.1 fue aceptable para bajas energías, pero el modelo no reprodujo con precisión el comportamiento del espectro en la región cerca del centro del pico Raman. Es por eso que se ajustó al pico utilizando la expresión Lorentziana:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_0)^2 + \omega^2} \quad (3.2)$$

donde y_0 es la base del “offset”; A el área bajo la curva; x_0 el centro del pico Raman y ω el FWHM.

Posteriormente al ajuste se realizó un suavizado a través de FFT, para eliminar el ruido originado por el experimento en sí y el proceso de medición, contaminaciones típicas de un experimento dependiente del tiempo [3.8]. El suavizado es logrado al remover las frecuencias mayores a $(1/n\Delta t)$ donde n es el número de datos considerados a un determinado tiempo, y Δt es el intervalo de tiempo entre dos puntos adyacentes. Al suprimir las componentes de altas frecuencias, el ruido asociado a ellas puede ser eliminado. Funciona como un excelente filtro de altas energías donde la frecuencia de corte participa como un parámetro durante el análisis.

De esta manera se obtuvieron los resultados que se muestran en las Figs. 3.2, 3.3 y 3.4, que muestran los residuos de los espectros de Cu, Fe y Mn. Como puede ser observado, los residuos RRS de los óxidos son distintos a los del elemento puro, para todos los elementos y a su vez, se observan diferencias entre los distintos tipos de óxidos. Por lo tanto los resultados apuntan a la existencia de una diferencia entre las muestras medidas, es decir, al estado de oxidación de los metales de transición. Este resultado sugiere una posibilidad de caracterización estructural a través de RRS usando un sistema dispersivo en energía combinado con radiación sincrotrón.

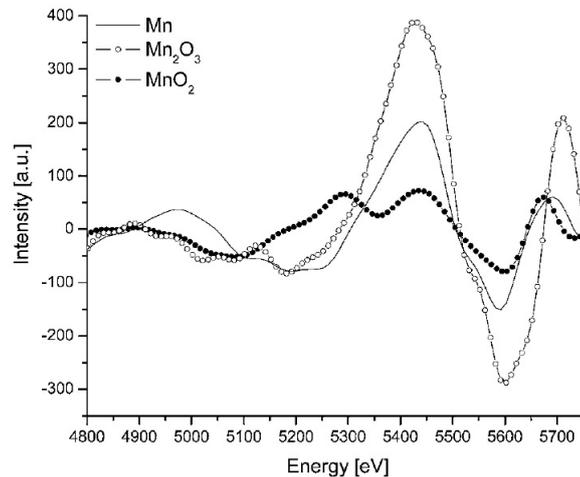


Figura 3.2: Residuos del pico RRS del Mn obtenidos a partir de un ajuste con Función Lorentziana y suavizado por FFT. Fuente Leani et. al. [3.4]

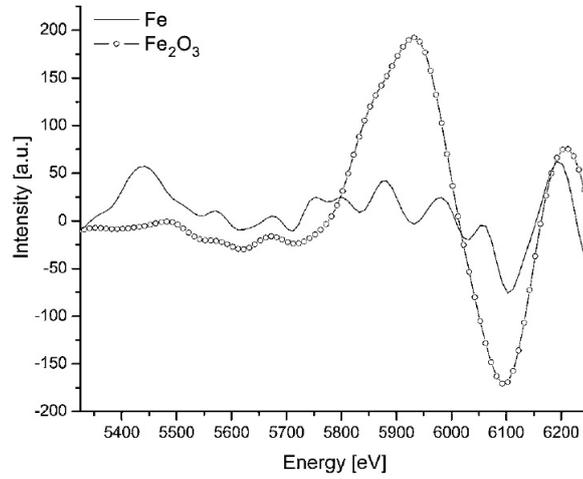


Figura 3.3: Residuos del pico RRS del Fe obtenidos a partir de un ajuste con Función Lorentziana y suavizado por FFT. Fuente Leani et. al. [3.4]

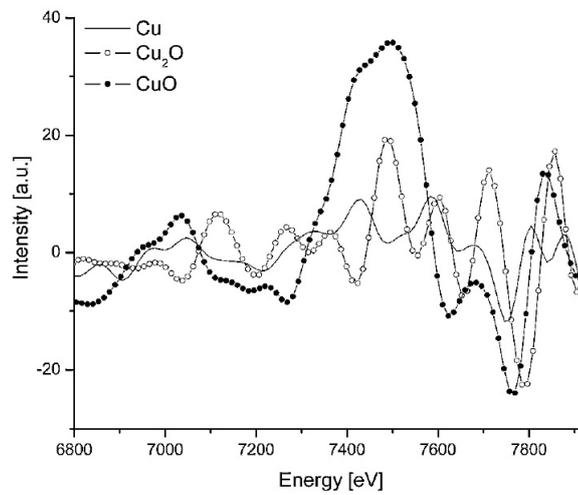


Figura 3.4: Residuos del pico RRS del Cu obtenidos a partir de un ajuste con Función Lorentziana y suavizado por FFT. Fuente Leani et. al. [3.4]

3.2. Discriminación de Arsénicos por Espectroscopía de Rayos X utilizando Dispersión Raman Resonante

Recientemente se ha utilizado la Dispersión Raman Resonante (RRS) para diferenciar distintos tipos de arsénicos mediante Espectroscopía de rayos x [3.5]. La toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación, siendo los más tóxicos As(III) (arsenita) y As(V) (arsenato). Al ingerirse, algunos pequeños compuestos de arsénicos se convierten lentamente en As(III) y/o As(V) inorgánico [3.2]. La forma más común de exposición del ser humano a los distintos tipos de arsénico es a través de la ingesta tanto de sólidos como líquidos contaminados. La contaminación ambiental con este elemento tóxico es un problema de salud pública y por tanto su cuantificación y caracterización en distintos tipos de muestras es crucial.

La técnica de Espectroscopía RRS puede ser realizada de distintos modos, con un espectrómetro de fluorescencia de rayos x convencional o con sistemas de Fluorescencia en Reflexión Total Externa, aunque la mejor manera de realizarla es con una fuente sincrotrón. Esta técnica se encuentra actualmente en desarrollo, no existiendo aún una teoría formal para su cuantificación. No obstante, el análisis del pico Raman, llevado a cabo experimentalmente, puede ser suficiente para la diferenciación de estados de oxidación de metales de distintos tipos.

Sánchez et. al [3.5] analizaron cuatro tipos de muestras con arsénico: Arsénico mineral As(III) y As(V) y dos tipos de arsénico biológico, ácidos metil-arsénico MMA(V) y dimetil-arsénico DMA(V). Las muestras puras fueron depositadas en *wafers* de silicio e irradiados, en condición de reflexión total, con fotones monocromáticos de 11816 eV, energía por debajo del borde de absorción K del arsénico, para poder observar la emisión Raman. Los espectros obtenidos fueron los que se muestran en la Fig. 3.5.

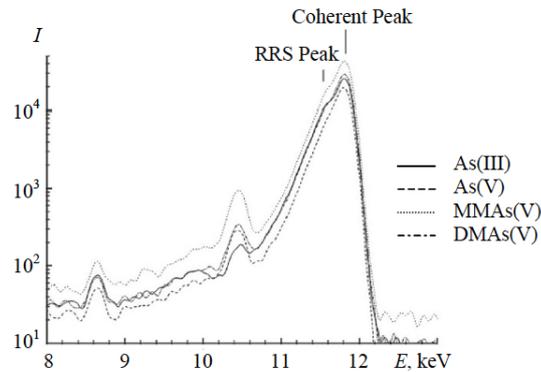


Figura 3.5: Espectros RRS medidos de las muestras de As(III), As(V), MMAs(V) y DMAs(V). Fuente Sánchez et. al. [3.5]

Al igual que en el trabajo de Leani et. al. [3.4] el pico Raman fue ajustado usando la función específica 3.1 con un posterior suavizado a través de FFT. Los residuos de bajas energías (justo por debajo del centro del pico Raman) que obtuvieron se muestran en la Fig. 3.6. Allí se puede observar que presentan patrones diferentes, sobre todo en la región por debajo de los 10 KeV donde las estructuras son claramente diferentes.

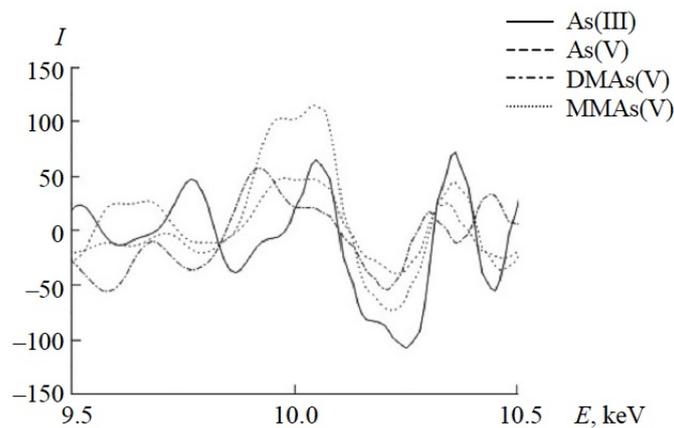


Figura 3.6: Residuos RRS obtenidos a través de ajuste con la función teórica y suavizado FFT de diferentes especies de Arsénicos. Fuente Sánchez et. al. [3.5]

En el trabajo de referencia se sugiere por primera vez el uso de Análisis de Componentes Principales [3.1,3.3] para la discriminación de los estados de oxidación del arsénico. Se tomaron 10 espectros de las cuatro muestras y la región de interés, la de energías por debajo del pico Raman, fue seleccionada. Todos los espectros fueron normalizados al máximo de intensidad para evitar la variación del haz de sincrotrón incidente. De esta manera, las dos primeras componentes principales mostraron información acerca de las variaciones de segundo orden del espectro (estructura fina). La Fig. 3.7 muestra cómo las dos primeras componentes diferencian las especies de arsénicos bajo consideración. Es decir que RRS pudo discernir eficientemente las diferentes especies de arsénico.

Este trabajo resulta un motivador fundamental para estudiar la factibilidad del uso del Análisis de Componentes Principales para el estudio de la estructura fina de espectros de Dispersión Raman Resonante de Rayos X.

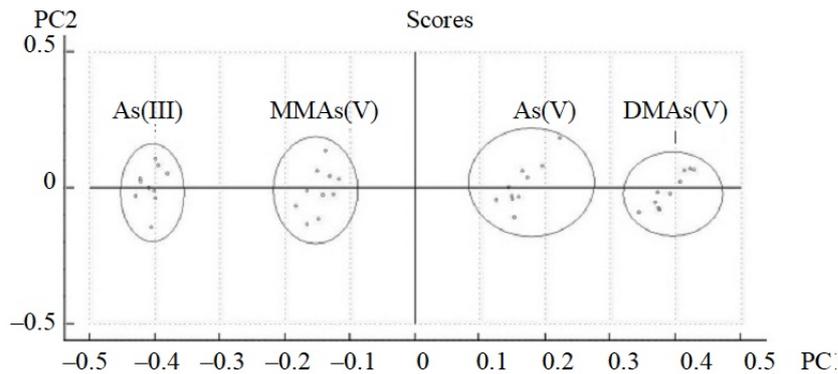


Figura 3.7: Resultados del análisis de componentes principales realizado a 10 espectros de cada una de las cuatro muestras de interés. Primeras dos Componentes Principales. Fuente Sánchez et. al. [3.5]

Bibliografía

- [3.1] G. G. Bortoleto, L. C. M. Pataca, and M. I. M. S. Bueno. *Anal. Chim. Acta*, 539(283), 2005.
- [3.2] W. R. Cullen and K. J. Reimer. *Chemical Review*, 89:713–764, 1989.
- [3.3] R. A. Johnson and D. W. Wichern. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Prentice Hall, Inc., 1992.
- [3.4] J. J. Leani, H. J. Sánchez, M. Valentinuzzi, and C. Pérez. volume 16. *Anal. At. Spectrom.*, 2011.
- [3.5] H. J. Sánchez, J. J. Leani, C. A. Pérez, and R. D. Pérez. Arsenic Speciation by X-Ray Spectroscopy Using Resonant Raman Scattering. *Journal of applied Spectroscopy*, 80(6):920–923, 2013.
- [3.6] H. J. Sánchez, M. C. Valentinuzzi, and C. Pérez. X-ray resonant Raman scattering cross sections of Mn, Fe, Cu and Zn. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(20):4317, 2006.
- [3.7] M. C. Valentinuzzi, H. J. Sánchez, J. Abraham, and C. A. Pérez. *X-Ray Spectrometry*, 37(555), 2008.
- [3.8] Q. Zhang, R. Aliaga-Rossel, and P. Choi. *Meas. sci. technol.* 17, 1, 2006.

Capítulo 4

Análisis de Componentes Principales

4.1. Introducción

La investigación científica es un proceso iterativo de aprendizaje. Cuando se desea explicar algún fenómeno físico o social, se plantea una hipótesis. Luego se intenta verificar o refutar experimentalmente juntando datos y analizándolos. El análisis de los datos tomados a través de experimentación (u observación) nos brindará una explicación modificada del fenómeno en consideración, para así replantear nuestras hipótesis y reiniciar el proceso. A medida que se va aprendiendo más acerca del fenómeno, es necesario a veces incorporar nuevas variables (o eliminar variables) en el estudio, y debido a la complejidad de la mayoría de los fenómenos estudiados en la física, es que es necesario a veces el uso de análisis multivariado.

Una de tantas técnicas multivariadas es el Análisis de Componentes Principales (ACP ó PCA, del inglés *Principal Component Analysis*). Ésta explica la estructura de varianza y covarianza de las variables registradas a través de un número pequeño de combinaciones lineales de éstas. 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 éste, 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 a estas componentes principales de manera tal de representar el mayor porcentaje de la variabilidad total, en la menor cantidad de componentes principales.

4.2. Conceptos Matemáticos-Estadísticos

4.2.1. Definiciones básicas

Para entender al Análisis de Componentes Principales, es necesario entender algunos conceptos básicos que se repasarán 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:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, p. \quad (4.1)$$

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

También es posible calcular la *covarianza* entre la variable i -ésima y la variable k -ésima, σ_{ik} , a partir de:

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)(x_{kj} - \bar{x}_k) \quad i, k = 1, 2, \dots, p \quad (4.2)$$

La covarianza da una idea de la variación conjunta existente entre dos variables. 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 será de valor positivo. En cambio si no existe ninguna relación lineal entre las variables bajo consideración, la covarianza dará cero. A la *Varianza* de la variable i -ésima, σ_i^2 , se la puede pensar como la covarianza de la variable i con sí misma y se puede obtener de la siguiente fórmula:

$$\sigma_i^2 = \sigma_{ii} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (4.3)$$

Si se dispone en un arreglo matricial a todas las covarianzas posibles en un conjunto de p variables, obtenemos la denominada matriz de covarianza Σ :

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1p} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \cdots & \sigma_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{p1} & \sigma_{p2} & \cdots & \sigma_{pp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1p} \\ \sigma_{21} & \sigma_2^2 & \cdots & \sigma_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{p1} & \sigma_{p2} & \cdots & \sigma_p^2 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

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

Por último se define la *correlación* entre la variable i -ésima y la variable k -ésima, r_{ik} como la covarianza estandarizada:

$$\text{Corr}(x_i, x_k) = r_{ik} = \frac{\sigma_{ik}}{\sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{kk}}} \quad i, k = 1, 2, \dots, p \quad (4.5)$$

La correlación lleva a la medida de covarianza estandarizada entre 1 y -1 . Ésta toma valores cercanos a 1 cuando ambas variables bajo consideración aumentan o disminuyen conjuntamente, valores cercanos a -1 cuando una aumenta cuando la otra disminuye y cero si no existe covariación entre las variables analizadas. Si se dispone en un arreglo matricial a todas las correlaciones posibles, se obtiene la denominada matriz de correlación, \mathbf{R} :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1p} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & r_{pp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & r_{12} & \cdots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & \cdots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

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

4.2.2. Obtención de Matrices de Covarianza y Correlación

Es importante entender cómo se obtiene la matriz de covarianza y la matriz de correlación a partir del conjunto de datos que uno desea analizar con ACP debido a que esta técnica opera sobre alguna de estas matrices. La elección de la matriz sobre la cual operará el ACP está en el usuario y depende del tipo de mediciones que se tenga (commensurables o no, de variabilidad

relativa muy distinta o no).

Entonces supongamos que se tienen los n casos y las p variables que caracterizan cada caso. Se puede armar el vector aleatorio $\vec{x}_i = (x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_p})$ del caso i . Si se dispone a cada vector aleatorio dentro de un nuevo vector de la siguiente manera:

$$\mathbf{x}_{n \times p} = \begin{pmatrix} \vec{x}_1 \\ \vec{x}_2 \\ \vdots \\ \vec{x}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{1_1} & x_{1_2} & \cdots & x_{1_p} \\ x_{2_1} & x_{2_2} & \cdots & x_{2_p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n_1} & x_{n_2} & \cdots & x_{n_p} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

es decir a cada caso en una fila y cada variable en cada columna, se obtiene la denominada *matriz de datos*, $\mathbf{x}_{n \times p}$. 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 $\tilde{\mathbf{x}}_{n \times p}$:

$$\tilde{\mathbf{x}}_{n \times p} = \begin{pmatrix} x_{1_1} - \bar{x}_1 & x_{1_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{1_p} - \bar{x}_p \\ x_{2_1} - \bar{x}_1 & x_{2_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{2_p} - \bar{x}_p \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n_1} - \bar{x}_1 & x_{n_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{n_p} - \bar{x}_p \end{pmatrix}_{n \times p} \quad (4.8)$$

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 :

$$\frac{1}{n} \tilde{\mathbf{x}}'_{p \times n} \tilde{\mathbf{x}}_{n \times p} = \Sigma_{p \times p} \quad (4.9)$$

Esto se puede observar en la siguiente cuenta:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{x}}'_{p \times n} \tilde{\mathbf{x}}_{n \times p} &= \begin{pmatrix} x_{1_1} - \bar{x}_1 & x_{1_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{1_p} - \bar{x}_p \\ x_{2_1} - \bar{x}_1 & x_{2_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{2_p} - \bar{x}_p \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n_1} - \bar{x}_1 & x_{n_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{n_p} - \bar{x}_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1_1} - \bar{x}_1 & x_{1_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{1_p} - \bar{x}_p \\ x_{2_1} - \bar{x}_1 & x_{2_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{2_p} - \bar{x}_p \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n_1} - \bar{x}_1 & x_{n_2} - \bar{x}_2 & \cdots & x_{n_p} - \bar{x}_p \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n (x_{i_1} - \bar{x}_1)^2 & \sum_{i=1}^n (x_{i_1} - \bar{x}_1)(x_{i_2} - \bar{x}_2) & \cdots & \sum_{i=1}^n (x_{i_1} - \bar{x}_1)(x_{i_p} - \bar{x}_p) \\ \sum_{i=1}^n (x_{i_2} - \bar{x}_2)(x_{i_1} - \bar{x}_1) & \sum_{i=1}^n (x_{i_2} - \bar{x}_2)^2 & \cdots & \sum_{i=1}^n (x_{i_2} - \bar{x}_2)(x_{i_p} - \bar{x}_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n (x_{i_p} - \bar{x}_p)(x_{i_1} - \bar{x}_1) & \sum_{i=1}^n (x_{i_p} - \bar{x}_p)(x_{i_2} - \bar{x}_2) & \cdots & \sum_{i=1}^n (x_{i_p} - \bar{x}_p)^2 \end{pmatrix} \\ &= n \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1p} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \cdots & \sigma_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{p1} & \sigma_{p2} & \cdots & \sigma_{pp} \end{pmatrix} = n \Sigma_{p \times p} \end{aligned} \quad (4.10)$$

4.3. 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 [4.2]. 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 vendrían a ser entonces los ejes coordenados de este nuevo sistema, el sistema rotado [4.1]. Los ejes nuevos representan las direcciones de máxima varianza y proveen una descripción más simple de la estructura de covarianza.

4.3.1. Fundamentación Algebraica

Sea $\mathbf{X}' = [X_1, X_2, \dots, X_p]$ un vector aleatorio con matriz de covarianza Σ con autovalores $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$.

Ahora considérese un conjunto de combinaciones lineales como el siguiente:

$$\begin{aligned} \vec{z}_1 &= \mathbf{a}'_1 \cdot \mathbf{x} = a_{11}\vec{x}_1 + a_{21}\vec{x}_2 + \dots + a_{p1}\vec{x}_p \\ \vec{z}_2 &= \mathbf{a}'_2 \cdot \mathbf{x} = a_{12}\vec{x}_1 + a_{22}\vec{x}_2 + \dots + a_{p2}\vec{x}_p \\ &\vdots \\ \vec{z}_p &= \mathbf{a}'_p \cdot \mathbf{x} = a_{1p}\vec{x}_1 + a_{2p}\vec{x}_2 + \dots + a_{pp}\vec{x}_p \end{aligned} \quad (4.11)$$

se pueden obtener las varianzas y covarianzas de estas combinaciones lineales de las siguientes definiciones (extraídas de *Johnson* [4.1]):

$$\begin{aligned} Var(\vec{z}_i) &= \mathbf{a}'_i \Sigma \mathbf{a}_i \quad i = 1, 2, \dots, p \\ Cov(\vec{z}_i, \vec{z}_k) &= \mathbf{a}'_i \Sigma \mathbf{a}_k \quad i, k = 1, 2, \dots, p \end{aligned} \quad (4.12)$$

Como ya se había mencionado anteriormente, las componentes principales son las combinaciones lineales no correlacionadas (es decir de covarianza nula) que maximizan la varianza en 4.12.

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 se pedirá que $\mathbf{a}'_1 \mathbf{a}_1 = 1$ para que sea único el vector \mathbf{a}_1 . Por lo tanto definimos:

- Componente Principal 1 (CP1) = Combinación lineal $\vec{z}_1 = \mathbf{a}'_1 \mathbf{x}$ que maximiza $Var(\vec{z}_1)$ sujeto a $\mathbf{a}'_1 \mathbf{a}_1 = 1$.

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

El truco está en elegir a los autovectores $\mathbf{e}_i = (e_{1i}, e_{2i}, \dots, e_{pi})$ de Σ como los vectores de peso para las nuevas combinaciones lineales, es decir en lugar de los \mathbf{a}_i . Si se ordenan 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:

$$\vec{z}_i = \mathbf{e}'_i \mathbf{x} = e_{1i} \vec{x}_1 + e_{2i} \vec{x}_2 + \dots + e_{pi} \vec{x}_p \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (4.13)$$

Al hacer esto quedan automáticamente [4.1]:

$$\begin{aligned} Var(\vec{z}_i) &= \mathbf{e}'_i \Sigma \mathbf{e}_i = \lambda_i & i = 1, 2, \dots, p \\ Cov(\vec{z}_i, \vec{z}_k) &= \mathbf{e}'_i \Sigma \mathbf{e}_k = 0 & i \neq k \end{aligned} \quad (4.14)$$

Como se puede ver de esto, las componentes principales están descorrelacionadas y tienen varianza igual a los autovalores de Σ , los cuales se habían ordenado de mayor a menor.

La demostración de esta elección para los vectores de peso es la que sigue. Lo que se busca es el máximo de la varianza de la combinación lineal z , que se denomina λ (además de normalizarla para que sea única):

$$\lambda = \frac{Var(z)}{\|\mathbf{a}\|^2} = \frac{\mathbf{a}' \Sigma \mathbf{a}}{\mathbf{a}' \mathbf{a}} \quad (4.15)$$

Resolver esta ecuación para λ es equivalente a buscar los autovalores de la matriz de covarianza (premultiplique 4.15 por \mathbf{a} y pase todo para el mismo miembro):

$$(\Sigma - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{a} = 0 \quad (4.16)$$

De esta manera el autovector \mathbf{a}_1 normalizado, correspondiente al autovalor más grande de la matriz de covarianza λ_1 , es el vector de coeficientes en $\vec{z}_1 = \mathbf{a}_1\mathbf{x}$; el autovector \mathbf{a}_2 normalizado, correspondiente al segundo autovalor más grande λ_2 , es el vector de coeficientes en $\vec{z}_2 = \mathbf{a}_2\mathbf{x}$; y así sucesivamente hasta el autovector \mathbf{a}_p normalizado, correspondiente al p -ésimo autovalor (el más pequeño) λ_p , que será el vector de coeficientes en $\vec{z}_p = \mathbf{a}_p\mathbf{x}$.

Cabe destacar que si algunos λ_i son iguales, la elección correspondiente de coeficientes, y por lo tanto los Z_i , no son únicos.

Como la suma de los autovalores da la varianza total del nuevo set de variables artificiales Z_i , se puede pensar que la proporción de la varianza total explicada por la componente k -ésima es:

$$\frac{\lambda_k}{\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p}. \quad (4.17)$$

En el caso en el que la mayor parte de la varianza total es atribuída 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.

Para cerrar la interpretación algebraica se comenta que este análisis se puede hacer exactamente igual sobre la matriz de correlaciones. De este modo, es equivalente a trabajar con la matriz de covarianzas de los datos previamente estandarizados. Nuevamente, está en la elección del operador si desea realizar este análisis sobre la matriz de covarianza o de correlación.

4.3.2. 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.

4.4. Otras Técnicas Multivariadas

4.4.1. Clasificación No Supervisada. Análisis de Conglomerado

Entre las demás técnicas de análisis multivariado se encuentra el análisis de conglomerados o clúster que también fue utilizado a los fines de este trabajo. 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. Así *clustering* es un término genérico que se puede aplicar a la idea de agrupar casos en base al perfil de observaciones de múltiples variables registradas sobre cada caso.

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 agrupar los objetos, es justamente este agrupamiento el objetivo del análisis. La definición de los clústers emerge enteramente del el análisis.

Hay numerosos algoritmos de clúster basados en matrices de distancia, los cuales se clasifican en jerárquicos y no-jerárquicos. En los primeros, los resultados 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. La información sobre el número de grupos subyacentes es extraída luego de identificar las principales ramificaciones del árbol.

Los distintos métodos de clúster jerárquico se diferencian por la función

usada para la elección del par de clústers a mezclar en cada paso del algoritmo. Un procedimiento general de aglomeración de clústers jerárquico es el método de Ward de mínima varianza donde se amalgaman clusters basándose en la suma de cuadrados dentro del grupo como función objetivo.

4.4.2. Clasificación Supervisada. Análisis Discriminante Lineal

Existe también una gran variedad de técnicas estadísticas y algoritmos matemáticos que pueden aplicarse para predecir la clase o grupo al cual pertenece, o en el que se puede clasificar, una muestra en función de su perfil de variables. Entre ellos existen algoritmos, como el análisis discriminante, los árboles de clasificación y otros catalogados bajo el nombre genérico de aprendizaje automático en los que se siguen pasos básicos similares. Primero, se seleccionan las variables con mayor potencialidad para diferenciar muestras con clasificación conocida. Éstas usualmente son variables con diferencias significativas entre grupos de muestras clasificadas a priori sin ambigüedad en las clases de interés. Luego, con los valores de estas variables se evalúa una función específica en muestras para las cuales se desconoce la clasificación.

El Análisis Discriminante Lineal es un método estadístico para construir un clasificador con potencialidad para discernir (discriminar) entre clases de objetos definidas *a priori*. Durante el Análisis Discriminante Lineal se desarrolla una función de clasificación que maximiza el cociente entre la variabilidad-entre-clases y la variabilidad-dentro-clase. La función discriminante, también denominada eje canónico, es una combinación lineal de todas las variables originales que mide la distancia estadística entre una observación y cada clase. Usando esta función junto a una regla de asignación (por ejemplo, asignar la observación al grupo cuyo centroide o punto medio se encuentra a menor distancia) es posible clasificar un nuevo objeto en una de las clases identificadas a priori del análisis.

Bibliografía

- [4.1] R. A. Johnson and D. W. Wichern. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Prentice Hall, Inc., 1992.
- [4.2] 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 flour laboratory reference material for inorganic analysis. *Microchemical Journal*, 95(2):222 – 226, 2010.

Capítulo 5

Actividad Experimental

5.1. Diseño Experimental

Se diseñaron cuatro condiciones experimentales en función del tipo de elemento que constituye la muestra (cromo o cobre) y el proceso utilizado para obtener compuestos con distintos estados de oxidación dentro de la misma muestra. Los procesos involucrados fueron dos:

1. oxidación *in situ* de una muestra pura mediante la modificación de la temperatura durante la irradiación.
2. oxidación previa a la irradiación (en forma de dos monocapas de espesor nanométrico superpuestas) de óxidos con distintos estados de oxidación del metal de transición (multicapa).

Para cada una de las cuatro condiciones experimentales se obtuvieron repetidos espectros, ya sea para distintos momentos de tiempo en el caso de la oxidación *in situ* o para distintas profundidades logradas a través de la modificación del ángulo de incidencia sobre la multicapa de óxidos.

5.2. Preparación de las Muestras

La preparación de las muestras se llevó a cabo en la Facultad de Matemática Astronomía y Física (Fa.M.A.F.) de la Universidad Nacional de Córdoba (U.N.C). Las muestras fueron preparadas sobre *wafers* de silicio de aproximadamente $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ de área. Las resultantes fueron las siguientes:

1. Nanocapa de Cu de $(19,6 \pm 0,1)$ nm de espesor.
2. Nanocapa de Cr de $(20,0 \pm 0,1)$ nm de espesor.

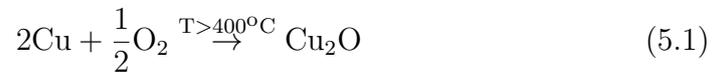
3. Multicapa formada por dos capas: Una inferior de óxido de cobre (I) (Cu_2O) de $(19,8 \pm 0,1)$ nm de espesor y otra superior de óxido de cobre (II) (CuO) de $(19,9 \pm 0,1)$ nm.
4. multicapa formada por dos capas: Una inferior de óxido de cromo (II) (CrO) de $(20,0 \pm 0,1)$ nm de espesor y otra superior de óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) de $(20,0 \pm 0,1)$ nm.

Los depósitos de las nanocapas sobre los *wafers* de silicio, tanto las de cobre como las de cromo, se realizaron vía *sputtering* en el Laboratorio de Microscopía y Análisis de Rayos X (LaMARX) de la FaMAF. Los errores que se presentan para el espesor de las capas son los asignados por el proceso de *sputtering*. Sin embargo el espesor real de la capa se ve afectado por los procesos de difusión en las interfases, por lo tanto el espesor real de la capa presenta una incerteza mayor la cual será determinada al analizar los datos de las mediciones a realizar.

El proceso de *sputtering* consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie [5.8]. En este proceso se produce vapor del material del electrodo (en estos casos de cobre o de cromo), el cual es utilizado para la deposición de películas sobre el *wafer* de silicio.

Se depositó una capa de 19,8 nm de Cu puro (pureza $> 99,9\%$) sobre un *wafer* de Si y otra de 19,9 nm de Cr puro (pureza $> 99,9\%$) sobre otro *wafer* para la preparación de las muestras 1 y 2.

Para realizar la muestra 3, se depositó la primera capa de Cu puro y se realizó un tratamiento térmico a 600°C por 2 horas, permitiendo que se oxidara como Cu_2O .



Luego se realizó el segundo depósito de Cu puro y se dejó oxidar a temperatura ambiente por 72 horas oxidándose a CuO de la siguiente manera:



Para realizar la muestra 4, se depositó vía *sputtering* una capa de Cr puro (pureza $> 99,9\%$) de 20,0 nm sobre el *wafer* y se sumergió en agua destilada durante 24hs, formándose así una capa de CrO a través de la reacción:



Luego se depositó otra capa de Cr puro de 20 nm de espesor sobre la muestra 4. Ésta se oxidó a CrO y luego fue tratada a 100°C en un horno tubular durante 12 horas aproximadamente, permitiendo que se produzca la siguiente reacción:



5.3. Mediciones

Las mediciones fueron realizadas en la estación de Fluorescencia de Rayos X de la línea *D09B – XRF* [5.5] en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil [5.6]. La fuente de luz sincrotrón de este laboratorio funciona normalmente a una energía nominal de 1,37 GeV con una corriente máxima de 250 mA en el modo multi-paquete, emitiendo fotones con una energía crítica de 2,08 KeV. Esta línea está equipada con un monocromador de doble cristal tipo 'channel-cut' de Si(111) de aproximadamente 3 eV @ 10 KeV de resolución de energía. El haz fue colimado a través de *slits* ortogonales a un tamaño de 7 mm × 0,5 mm y monitoreado con cámaras de ionización, resultando en un flujo sobre la muestra de aproximadamente 10⁸ fotones por segundo @ 10 KeV. El sistema de detección fue del tipo dispersivo en energía y se utilizó un detector de estado sólido Ultra-LEGe con una ventana de Be de 8 μm con una resolución en energía de 140 eV para la línea Mn – Kα. El procesamiento de pulsos se realizó a través de un amplificador rápido con conformación triangular de pulsos y el espectro fue procesado y colectado con un MCA 8K. Todas las mediciones realizadas en este trabajo se llevaron a cabo en atmósfera de aire. Todas las muestras fueron irradiadas en geometría de reflexión total en el plano de la órbita de los electrones a fin de minimizar los efectos de dispersión Compton y dispersión coherente [5.3]. Las muestras fueron ubicadas sobre un portamuestras que permite un posicionamiento en las coordenadas x, y, z y θ respecto del plano de la órbita con una precisión de 0,0001° para las rotaciones y 1 μm.

5.3.1. Muestras de cobre

Para comenzar las mediciones de Cu, se realizó en primera instancia una medición de la intensidad del pico fluorescente en función del ángulo del portamuestras con la finalidad de calibrar el ángulo de incidencia. Se ajustó la

energía incidente a 8984 eV justo por encima del borde de absorción del Cu (8979 eV) para optimizar la producción fluorescente. Cada medición consistió en determinar la intensidad de la línea $K\alpha$ del cobre de la muestra de cobre puro (muestra 1) al ser irradiada por el haz a un determinado ángulo fijo durante 10 segundos. De esta manera se midieron 60 espectros modificando el ángulo en $0,0267^\circ$ para cada espectro nuevo. El barrido angular realizado permitió obtener el ángulo crítico a través de la comparación con la curva teórica de reflectividad [5.7].

Una vez realizada la calibración angular, se midieron todos los espectros Raman referidos al cobre, por lo cual se ajustó la energía incidente a 8964 eV, esta vez unos cuantos eV por debajo del borde de absorción del cobre, logrando de manera óptima la producción de RRS.

Para comenzar estas mediciones se irradió nuevamente a la muestra 1, pero esta vez en contacto con un dispositivo para elevar la temperatura aproximadamente a 400°C , permitiendo que la muestra se oxide *in situ*. Cada espectro consistió en la medición de la producción Raman durante 3 segundos de exposición al haz, manteniendo el ángulo de reflexión total externa constante en $0,3200^\circ$. De esta manera se midieron 30 espectros continuamente en el tiempo.

Aprovechando que el monocromador estaba fijado a la energía de excitación del cobre, se irradió la muestra 3 (multicapa de cobre) en RT. Esta vez se modificó el ángulo de reflexión total externa 15 veces de a $0,0679^\circ$, repitiendo 10 veces la medición para cada ángulo, obteniendo un total de 150 espectros. El tiempo de exposición de la muestra al haz fue de 300s.

5.3.2. Muestras de cromo

Para las muestras de cromo se realizó un procedimiento similar al de las muestras de cobre. Para maximizar la producción de RRS, se ajustó la energía del haz a 5971 eV, pocos eV por debajo del borde de absorción del cobre (5989 eV).

A continuación se expuso la muestra de cromo puro al haz monocromático en contacto con el dispositivo para elevar la temperatura a unos 400°C aproximadamente, permitiendo que la muestra se oxide. Se midieron 20 espectros, cada uno con 2 segundos de exposición al haz y manteniendo el ángulo de RT constante en $0,5000^\circ$.

Finalmente se irradió la muestra 4 (multicapa de cromo) fijando el ángulo de incidencia en $0,3280^\circ$, donde ocurría reflexión total. Luego se fue modificando el ángulo de a $0,0433^\circ$. De esta manera se tomaron 100 espectros, cada uno con un tiempo de exposición al haz de 300 s.

5.4. Análisis Estadístico

En esta sección se explican los pasos seguidos en lo que fue el preprocesamiento de los datos obtenidos de las mediciones a fin de exponer con claridad lo realizado para una mejor comprensión del capítulo de los resultados. Para el tratamiento de los espectros, preprocesamiento de los datos y el análisis estadístico se utilizaron varios programas específicos tales como InfoStat [5.1], Mathcad [5.2], Origin 8 [5.4].

Los espectros de las cuatro condiciones experimentales fueron preprocesados para identificar el pico Raman. Para ello se seleccionaron los canales correspondientes al pico de interés, identificándolos mediante el análisis del espectro promedio de cada condición experimental. Los canales utilizados abarcan energías hasta aquella donde se produce el máximo del pico Raman en el espectro promedio y por encima de energías no identificables en relación al pico o ya pertenecientes a otro pico distinto al Raman. Luego se normalizaron las mediciones de cada espectro dividiendo las lecturas de cada canal respecto al máximo del pico Raman de cada espectro.

Así, para la muestra 1 se seleccionaron las energías entre 7807 eV y 8075 eV en cada uno de los 30 espectros, para la muestra 2 entre 4769 eV y 5358 eV en los 20 espectros, para la muestra 3 las energías entre 7714 eV y 8075 eV de 150 espectros y para la muestra 4 las energías entre 4770 eV y 5358 eV en 100 espectros (Las figuras de las regiones en análisis se encuentran en el siguiente capítulo).

En los casos de oxidación *in situ*, los espectros fueron sometidos a análisis de clúster jerárquico mediante el algoritmo de conglomeración de Ward [5.9] y utilizando distancia euclídea para cuantificar las diferencias entre pares de espectros, identificando tantos clústers como estados de oxidación eran esperados en función del experimento. La visualización de los espectros también se realizó en el espacio de las dos primeras componentes principales de un ACP realizado sobre la matriz de correlación entre energías (datos estanda-

rizados); las observaciones se diferenciaron en el plano del ACP en función a su pertenencia a uno u otro de los clusters de espectros previamente definidos.

En los casos multicapa se visualizaron los espectros en el espacio de las dos primeras componentes principales de un ACP realizado también sobre la matriz de correlación entre energías. En estos casos las observaciones se diferenciaron en el plano del ACP (con distintos colores) en función de la pertenencia a una u otra capa de la multicapa, de acuerdo a la profundidad de penetración del haz estimada previamente. Basado en el autovector de la primera componente principal se eligieron las primeras 10 energías de mayor peso. Éstas fueron combinadas, a través de un análisis discriminante lineal para conformar una variable sintética (eje canónico 1) con potencialidad para discriminar entre los clusters que sugieren distintos estados de oxidación.

Bibliografía

- [5.1] J. A. Di Rienzo, F. Casanoves, M. G. Balzarini, L. Gonzalez, M. Tablada, and C. W. Robledo. InfoStat, 2011.
- [5.2] Mathsoft Engineering and Education Inc. www.ptc.com/products/mathcad/.
- [5.3] A. L. Hanson. The Calculation of Scattering Cross Sections for Polarized X-Rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section*, 243:583–598, 1986.
- [5.4] OriginLab. Origin.
- [5.5] C. A. Pérez, M. Radke, H. J. Sánchez, H. Tolentino, R. T. Neuenschwander, W. Barg, M. Rubio, M. I. Silveira Bueno, I. M. Raimundo, and J. R. Rohwedder. *X-Ray Spectrometry*, 28(320), 1999.
- [5.6] A. R. D. Rodrigues, R. H. A. Farias, M. J. Ferreira, G. S. Franco, L. C. Janhnel, L. Lin, A. C. Lira, R. T. Neuneschwander, C. Pardine, F. Rafael, A. Rosa, C. Scorzato, C. E. T. Goncalves da Silva, A. Romeu da Silva, P. F. Tavares, D. Wisinvesky, and A. Craievich. Vancouver, 1997. Proc. Part. Accelar. Conf. "PAC97".
- [5.7] H. J. Sánchez and C. A. Pérez. Study of Copper Surface Oxidation by Grazing Angle X-Ray Excitation. *Spectrochimica Acta B*, 65:466–470, 2010.
- [5.8] O. Sánchez. Instituto de Ciencia de MAteriales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2013.
- [5.9] Jr. J. H. Ward. Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function. *Journal of the American Statistical Association*, 58:236–244, 1963.

Capítulo 6

Resultados y Discusiones

6.1. Resultados

6.1.1. Cobre - Oxidación *in situ*

En la Fig. 6.1 se presentan los 30 espectros obtenidos con la muestra de cobre puro que fue oxidada a medida que avanzó el tiempo desde el inicio de la radiación sincrotrón debido al contacto con la fuente de calor.

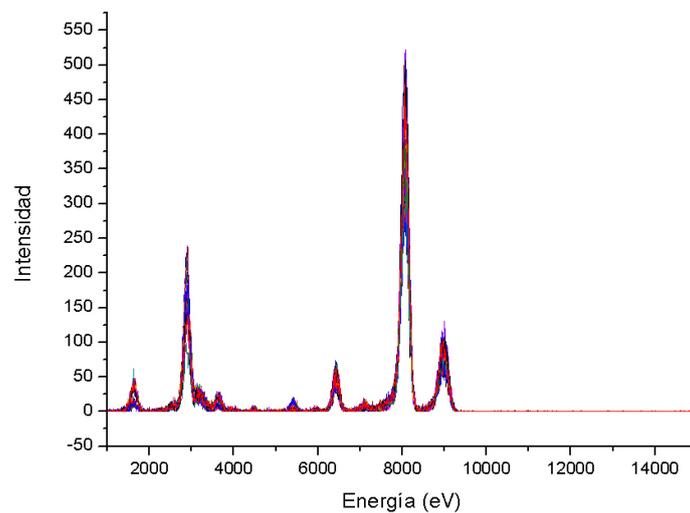


Figura 6.1: Espectros de muestra pura de Cu oxidada *in situ* leídos por el detector de la línea *D09B – XRF*.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los datos corresponden a las cuentas de fotones directamente leídas para cada energía en el eje y y a todas las energías medidas por el detector en el eje x . En la Fig. 6.2 se presenta la sección correspondiente al pico Raman para todos los espectros, en la escala de los datos normalizados por la lectura máxima de cada uno de ellos.

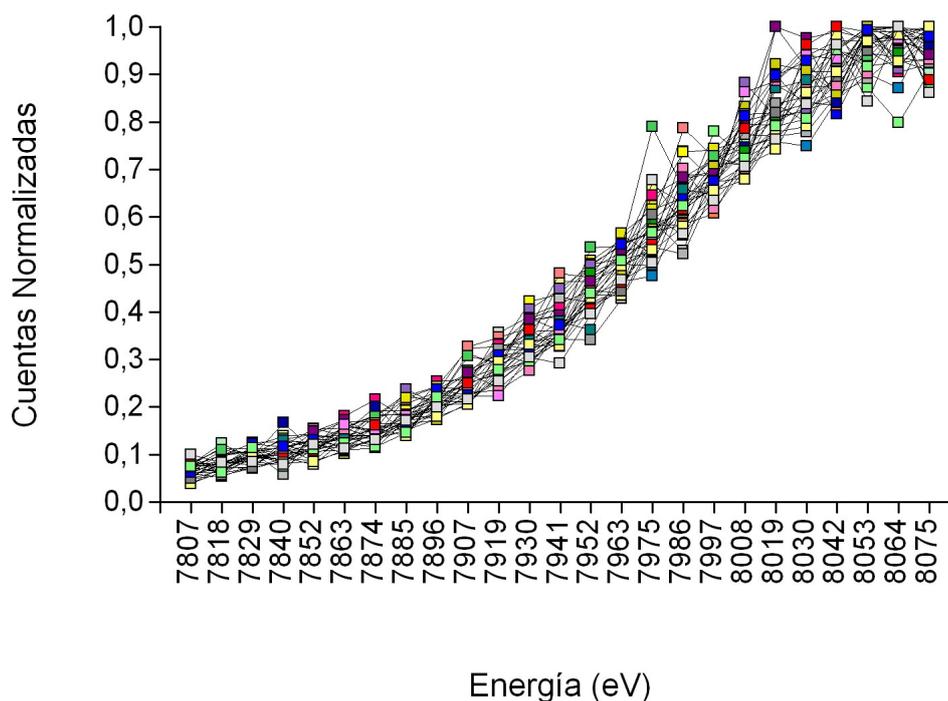


Figura 6.2: Lecturas en la cola del pico Raman de muestra pura de Cu oxidados *in situ*.

En la Tabla 6.1 se presentan las lecturas promedios y los coeficientes de variación calculados para cada una de las energías. Estos estadísticos muestran que las energías más alejadas del máximo del pico son las que muestran mayor variabilidad relativa entre espectros. Las medias se van incrementando con la energía a consecuencia del modelo de base exponencial que subyace en la cola del pico RRS.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla 6.1: Media y Coeficiente de Variación (CV) calculados para cada canal de energía de la zona por debajo del máximo del pico Raman.

Energía	Media	CV	Energía	Media	CV
7807	0,07	22,56	7952	0,44	9,88
7818	0,08	23,05	7963	0,50	7,88
7829	0,10	15,48	7975	0,58	10,71
7840	0,11	21,61	7986	0,63	9,54
7852	0,12	16,82	7997	0,69	5,77
7863	0,14	15,41	8008	0,76	6,98
7874	0,15	16,61	8019	0,83	7,96
7885	0,18	14,87	8030	0,87	6,93
7896	0,21	10,02	8042	0,91	6,11
7907	0,25	13,84	8053	0,96	4,57
7919	0,29	11,51	8064	0,96	4,99
7930	0,34	11,15	8075	0,96	4,52
7941	0,38	11,70			

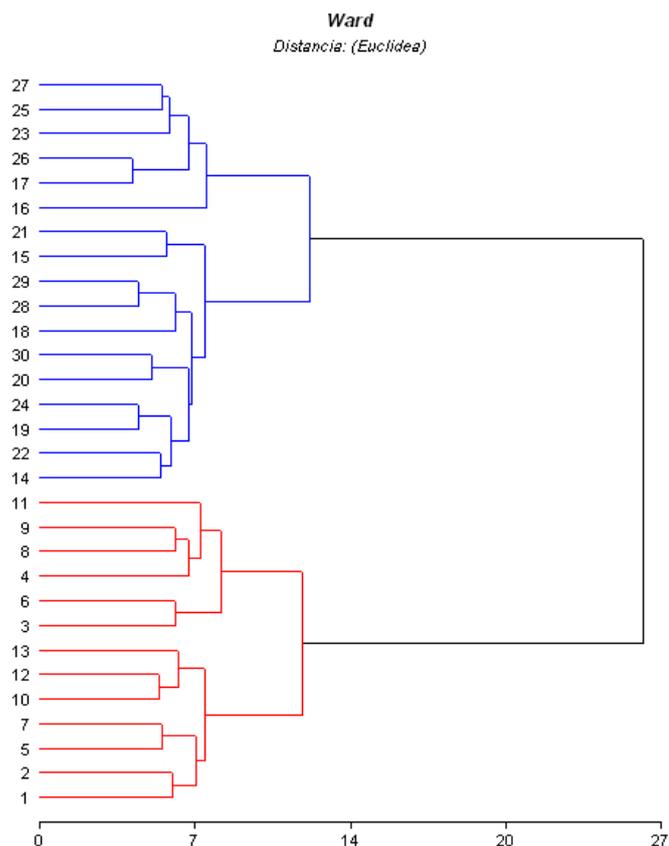


Figura 6.3: Agrupamiento de 30 espectros según la distancia euclídea calculada para las energías de la cola del pico Raman. Los colores indican los dos clusters más distintos.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Fig. 6.3 se presenta el dendrograma obtenido a partir del algoritmo de clúster jerárquico, donde se evidencia un agrupamiento de las muestras en dos grupos. En uno de ellos se encuentran los 13 primeros espectros medidos desde el inicio de la radiación. Dado que la numeración de los espectros se realizó secuencialmente a medida que avanzaba el tiempo de exposición de la muestra a la fuente de calor, los resultados sugieren que los 13 primeros espectros, sin sustancial diferencia entre ellos, pertenecen al grupo de espectros no oxidados, mientras que los espectros restantes, que muestran poca variabilidad intragrupo corresponderían al estado oxidado.

En la Fig. 6.4 se visualizan los 30 espectros en el plano de las dos primeras componentes principales de un ACP realizado al set de datos. En la Tabla 6.2 se presentan los primeros 15 autovalores (varianzas) obtenidos mediante el ACP. Se puede observar que la visualización de los espectros en un espacio de 9 dimensiones explica el 80% de la variabilidad total. Sin embargo, aún cuando los dos primeros ejes sólo explican un 39% de la variabilidad total, el plano que conforman es suficiente para diferenciar los dos grupos de espectros sugeridos por el análisis de clústers (Fig. 6.4).

Tabla 6.2: Primeros 15 autovalores λ obtenidos del ACP aplicado a la muestra de Cu oxidada *in situ*.

λ	Valor	Proporción	Prop. Acumulada
1	7,65	0,29	0,29
2	2,59	0,10	0,39
3	2,01	0,08	0,47
4	1,75	0,07	0,54
5	1,61	0,06	0,60
6	1,48	0,06	0,66
7	1,33	0,05	0,71
8	1,24	0,05	0,76
9	1,05	0,04	0,80
10	0,98	0,04	0,83
11	0,82	0,03	0,87
12	0,69	0,03	0,89
13	0,59	0,02	0,92
14	0,58	0,02	0,94
15	0,37	0,01	0,95

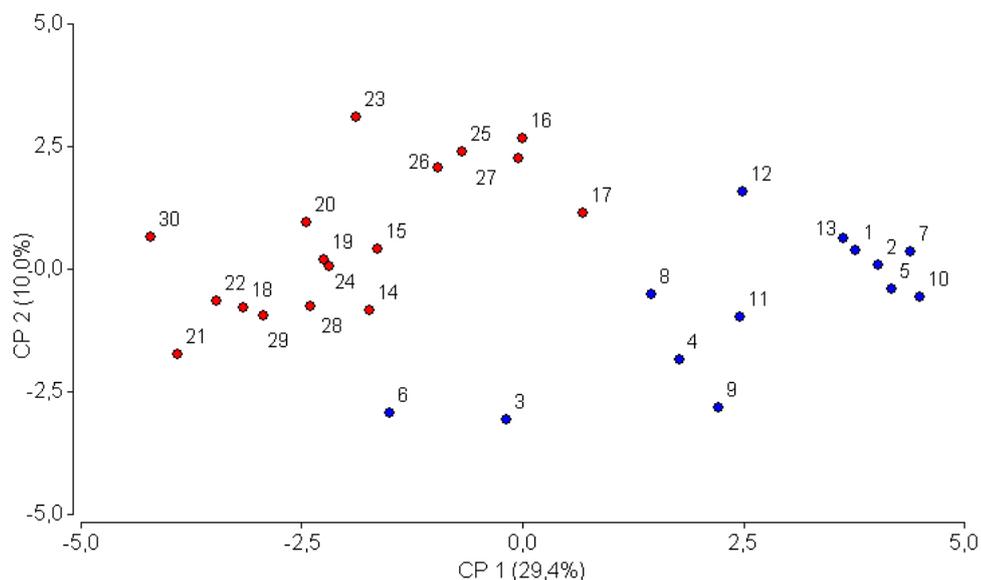


Figura 6.4: Visualización de la variabilidad de los espectros en el plano de las dos primeras componentes principales del Análisis de Componentes Principales realizado a partir de las energías de la cola del pico RRS. Los espectros fueron coloreados en función del cluster al que pertenecen. Los números en los espectros ordenan secuencialmente según el avance temporal.

La diferenciación de los dos grupos de espectros sugeridos por el análisis de clústers (Fig. 1.4) en este plano (espacio reducido) refuerza la existencia de los mismos en el espacio de las energías de la cola del pico Raman.

6.1.2. Cobre - Multicapa

A partir de los 150 espectros (Fig. 6.5) obtenidos al irradiar el compuesto multicapa en 15 profundidades diferentes y 10 veces para cada una de éstas, se confeccionaron 15 espectros promedios asociados cada uno a un ángulo incidente y por lo tanto a una profundidad de penetración diferente (Fig. 6.6). Se observa variabilidad en las intensidades máximas de cada espectro, creciendo el pico en intensidad con la profundidad de penetración del haz.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

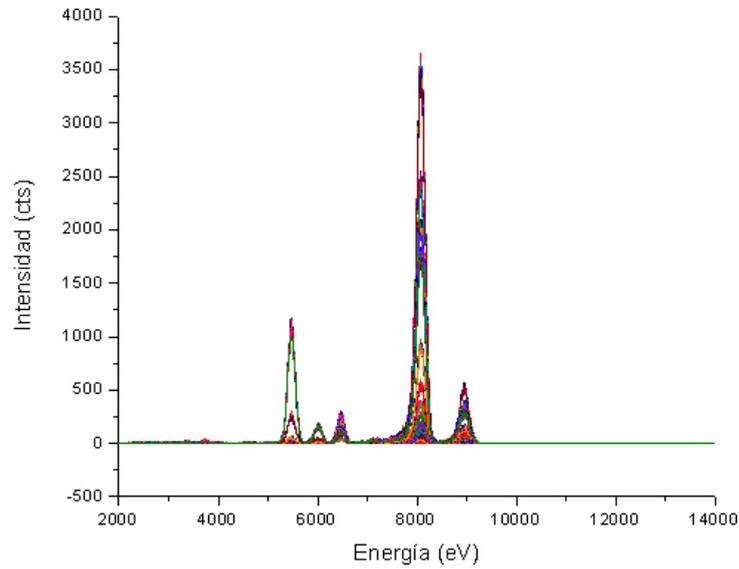


Figura 6.5: Espectros obtenidos al irradiar la muestra compuesta de dos nanocapas de óxidos en distintos estados (multicapa).

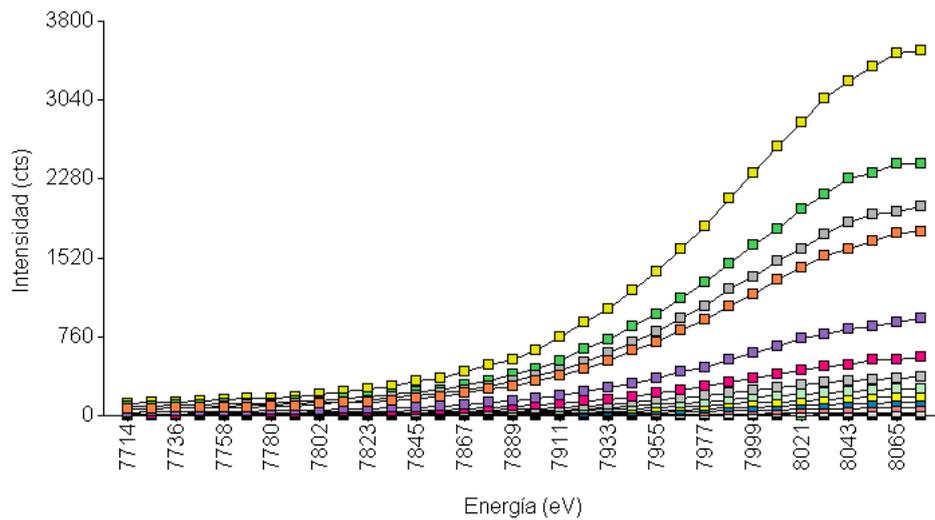


Figura 6.6: Región de energías de la cola del pico Raman del multilcapa de cobre utilizada en el análisis.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los coeficientes de variación (CV) de las energías normalizadas muestran alta variabilidad entre espectros (Tabla 6.3). Los primeros 2 espectros son los que registraron la menor cantidad de cuentas y por esto presentan mayor variabilidad en la escala de las energías normalizadas (Fig. 6.7).

Tabla 6.3: Media y Coeficiente de Variación (CV) calculados para cada canal de energía de la zona por debajo del máximo del pico Raman. Multicapa de cobre.

Energía	Media	CV	Energía	Media	CV	Energía	Media	CV
7714	0,04	42,85	7845	0,09	15,94	7977	0,50	5,67
7725	0,05	52,41	7856	0,10	12,91	7988	0,58	7,09
7736	0,05	58,10	7867	0,11	21,92	7999	0,63	13,85
7747	0,04	30,17	7878	0,13	19,45	8010	0,73	6,44
7758	0,05	34,63	7889	0,15	16,34	8021	0,78	12,12
7769	0,05	19,64	7900	0,19	23,25	8032	0,83	10,69
7780	0,05	15,31	7911	0,20	18,46	8043	0,86	11,64
7791	0,06	49,34	7922	0,24	14,48	8054	0,92	6,97
7802	0,07	45,27	7933	0,30	16,67	8065	0,95	6,58
7813	0,07	12,74	7944	0,34	14,82	8076	0,97	5,78
7823	0,08	24,02	7955	0,39	7,98			
7834	0,08	44,63	7966	0,44	10,20			

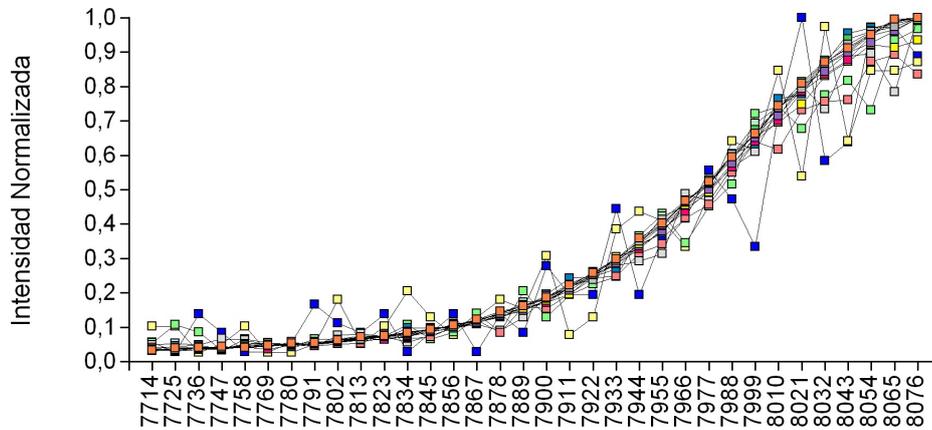


Figura 6.7: Región de energías de la cola del pico Raman del multicapa de cobre, normalizada al máximo del pico. En azul se grafica el primer espectro (menor profundidad de penetración y por lo tanto menor ángulo incidente) y en amarillo el segundo espectro (siguiente ángulo incidente). Se observa alta variabilidad en los mismos.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A través de la ecuación 1.4 se obtuvo la correspondencia entre el ángulo incidente (en grados) y la profundidad de penetración de la RS (en nm). Los resultados sugieren que los 5 primeros espectros fueron medidos incorrectamente, debido a que el ángulo incidente es negativo, es decir se irradió por debajo a la muestra, haciendo a estos casos inservibles. Consecuentemente los espectros restantes corresponden a mediciones realizadas dentro del multicapa.

En la Fig. 6.8 se muestra el ordenamiento de los espectros en el espacio de las dos primeras componentes principales del ACP realizado sobre la matriz de intensidades normalizadas para cada energía. Los espectros 1 y 2 no fueron tenidos en cuenta en este análisis debido a la baja lectura de cuentas. La variabilidad en este plano representa 67,6 % de la variabilidad total (Tabla 6.4). Este análisis muestra que los espectros se encuentran distribuidos en dos partes, asociados a las mediciones que fueron realizadas correctamente y a las que no. Hasta el quinto espectro la CP1 presenta valores negativos oponiéndose a los valores de los restantes espectros sobre este eje. La Tabla 6.5 muestra las constantes de las combinaciones lineales de las dos primeras componentes principales.

Tabla 6.4: Autovalores distintos de cero correspondientes al ACP aplicado a la muestra multicapa de *Cu*.

λ	Valor	Proporción	Prop. Acumulada
1	14,47	0,426	0,426
2	8,51	0,250	0,676
3	5,92	0,174	0,850
4	1,57	0,046	0,897
5	1,05	0,031	0,928
6	1,01	0,030	0,958
7	0,53	0,016	0,974
8	0,48	0,014	0,988
9	0,18	0,006	0,994
10	0,09	0,003	0,996
11	0,08	0,003	0,999
12	0,03	0,001	1,000

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla 6.5: Primeros dos autovectores a_1 y a_2 correspondiente a los pesos de las primeras dos componentes principales.

Variabes	a_1	a_2	Variabes	a_1	a_2
7714	-0,227	-0,058	7900	0,240	-0,026
7725	-0,234	0,105	7911	0,160	0,035
7736	-0,223	0,125	7922	0,196	-0,094
7747	0,043	-0,221	7933	0,214	0,052
7758	-0,185	-0,031	7944	-0,010	0,320
7769	-0,040	0,147	7955	-0,005	0,311
7780	0,047	-0,203	7966	0,234	-0,099
7791	-0,085	0,300	7977	0,228	0,163
7802	-0,012	-0,008	7988	0,242	0,076
7813	-0,032	0,087	7999	-0,106	0,259
7823	-0,104	-0,082	8010	0,070	0,218
7834	-0,078	0,281	8021	0,239	-0,034
7845	0,236	0,107	8032	0,191	0,223
7856	0,185	-0,065	8043	0,204	0,146
7867	-0,186	0,183	8054	0,259	-0,010
7878	0,221	0,169	8065	0,109	0,269
7889	-0,161	0,229	8076	0,127	0,173

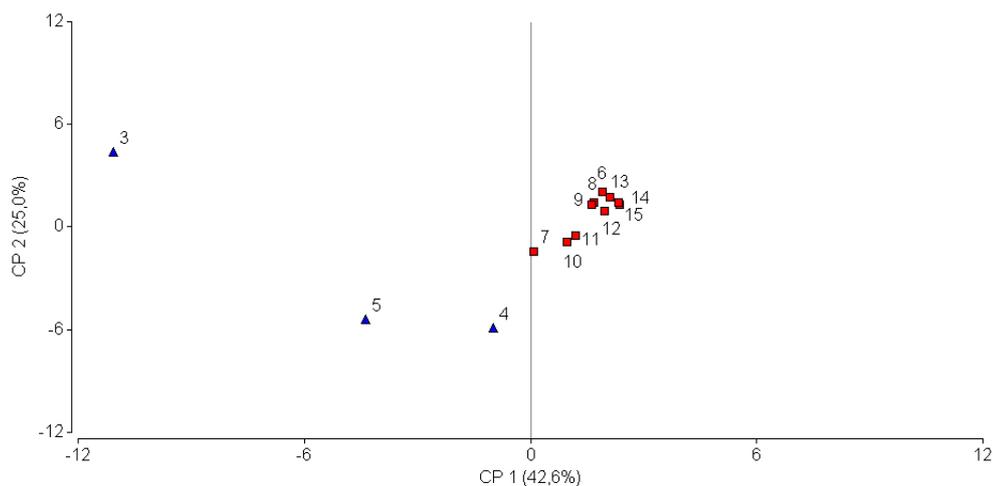


Figura 6.8: Visualización de la variabilidad de 13 espectros en el plano de las dos primeras componentes principales del Análisis de Componentes Principales realizado a partir de las energías de la cola del pico RRS. Dos grupos de espectros fueron identificados. Los números en los espectros ordenan secuencialmente según ángulo de incidencia decreciente.

Dejando de lado los casos inservibles, el ACP no logra discernir dos estados de oxidación distintos en los restantes 10 espectros promedios. Es decir, el ACP indica la existencia de un solo óxido presente en la muestra.

6.1.3. Cromo - Oxidación *in situ*

En la Fig. 6.9 se presentan los 20 espectros medidos continuamente en el tiempo durante la oxidación de la muestra de Cr puro, lograda *in situ* mediante el contacto con una fuente de calor externa. Los datos corresponden a las cuentas de fotones de distintas energías que registró el detector durante la irradiación.

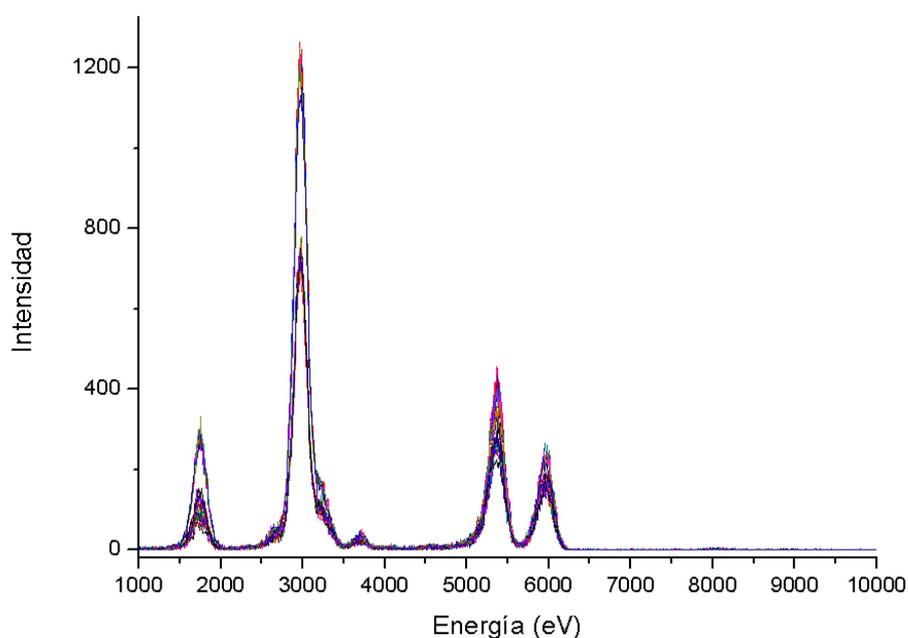


Figura 6.9: Espectros de muestra de Cr oxidada *insitu* sin pre-procesamiento y sin normalizar.

En la Fig. 6.10 se presentan las energías del pico RRS por debajo del máximo del mismo. En ésta se grafican 21 espectros. Cada uno de éstos representa la medición realizada para un determinado intervalo de tiempo.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

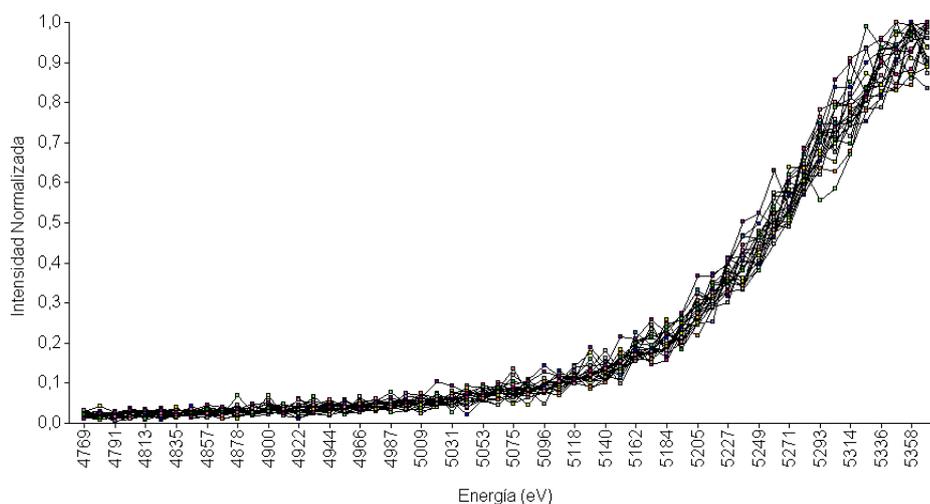


Figura 6.10: Zona de energías por debajo del máximo del pico Raman de muestra de Cr oxidada *in situ*.

Tabla 6.6: Media y Coeficiente de Variación (CV) para cada canal de energía de la zona de interés para la muestra de Cr oxidada *in situ*.

Energía	Media	CV	Energía	Media	CV
4769	0,02	33,00	5075	0,08	18,54
4780	0,02	35,32	5086	0,08	18,54
4791	0,02	40,73	5096	0,09	22,29
4802	0,02	39,15	5107	0,10	16,05
4813	0,02	35,19	5118	0,11	10,37
4824	0,02	33,31	5129	0,13	20,50
4835	0,02	29,98	5140	0,13	15,44
4846	0,03	30,39	5151	0,15	18,12
4857	0,03	29,29	5162	0,18	10,52
4868	0,03	33,22	5173	0,19	15,31
4878	0,03	37,55	5184	0,21	14,29
4889	0,03	30,52	5195	0,23	11,91
4900	0,04	28,58	5205	0,28	12,21
4911	0,03	24,82	5216	0,31	9,32
4922	0,03	37,36	5227	0,37	8,58
4933	0,04	28,93	5238	0,40	12,58
4944	0,04	27,11	5249	0,44	9,70
4955	0,04	24,10	5260	0,51	8,83
4966	0,04	24,62	5271	0,55	7,95
4977	0,05	19,58	5282	0,62	5,59
4987	0,05	19,58	5293	0,62	5,59
4998	0,05	21,99	5304	0,73	9,20
5009	0,05	27,23	5314	0,78	8,21
5020	0,06	25,16	5325	0,84	6,98
5031	0,06	24,29	5336	0,88	6,37
5042	0,06	28,34	5347	0,91	5,84
5053	0,07	17,59	5358	0,94	5,66
5064	0,08	19,63	5369	0,95	6,56

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Tabla 6.6 se presentan las lecturas promedios y los coeficientes de variación (CV) calculados para cada canal de energía. Se puede observar alta variabilidad relativa entre espectros para la mayoría de los canales. Las medias van incrementando con la energía como es de esperarse debido a la forma del espectro en la región bajo consideración.

El dendograma del análisis de conglomerados (Fig. 6.11) no evidencia la conformación de dos grupos con ordenamiento temporal de los espectros. La distancia a la que se unen todos los espectros y se conforman los grupos son relativamente altas. Estos resultados sugieren que la alta variabilidad observada entre estos espectros no es variabilidad entre grupos.

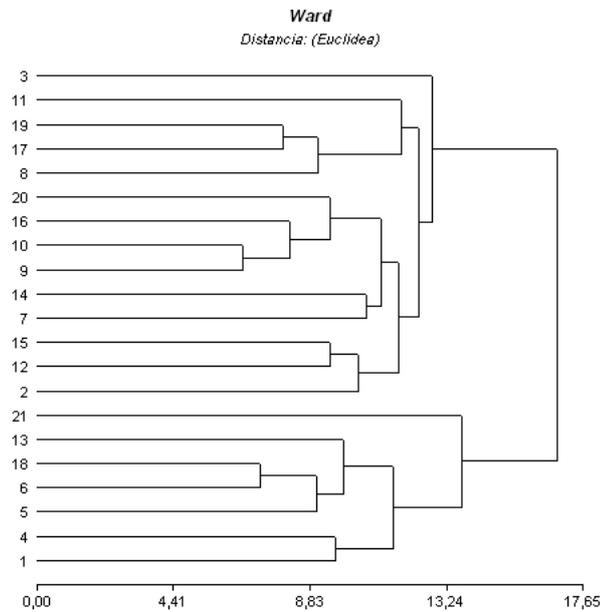


Figura 6.11: Agrupamiento de 21 espectros según la distancia euclídea calculada para las energías de la cola del pico Raman de la muestra de Cr oxidada *in situ*.

Tampoco se observan dos grupos de espectros, como se esperaba bajo el supuesto de dos estados de oxidación, en ningún plano conformado por ejes del Análisis de Componentes Principales realizado sobre los datos de estos espectros. En la Fig. 6.12 se muestra el plano CP1-CP2, coincidiendo con la información reportada por el análisis de conglomerados, no se logran diferenciar los grupos hipotetizados.

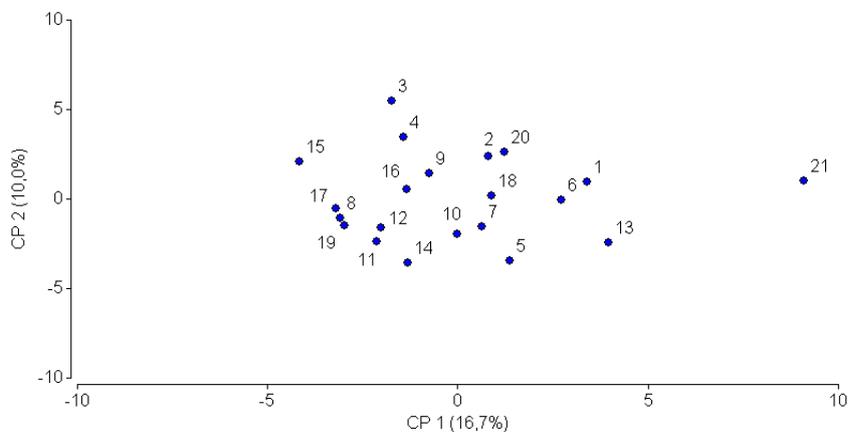


Figura 6.12: Visualización de la variabilidad de los espectros en el plano CP1-CP2 del ACP realizado sobre las energías de la cola del pico RRS. Los números en los espectros ordenan secuencialmente según el avance temporal.

6.1.4. Cromo - Multicapa

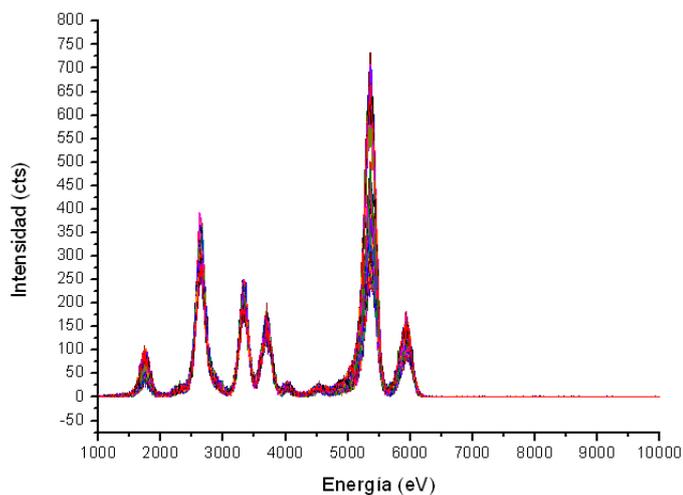


Figura 6.13: Espectros obtenidos al irradiar la muestra compuesta de dos nanocapas de Cr con distinto estado de oxidación (multicapa).

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A partir de los 100 espectros (Fig. 6.13) obtenidos al irradiar el compuesto multicapa de cromo en 10 profundidades distintas y 10 veces para cada una de éstas, se confeccionaron 10 espectros promedios asociados cada uno a un ángulo incidente diferente (Fig. 6.14).

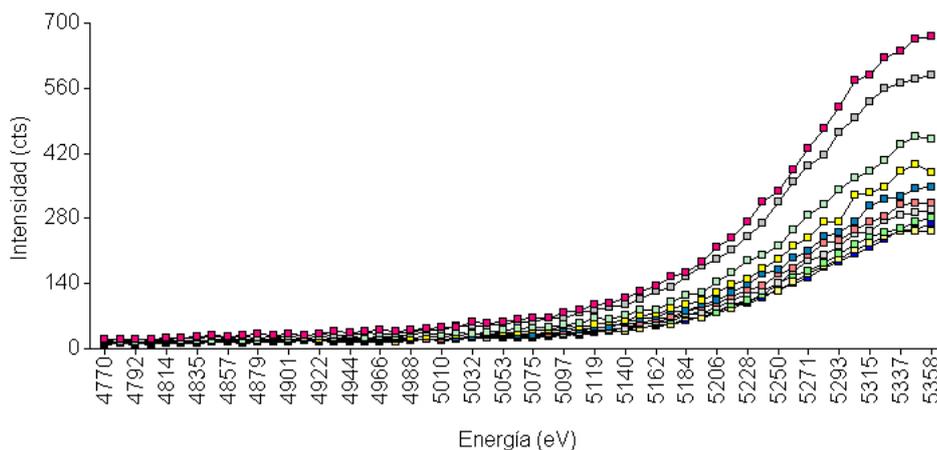


Figura 6.14: Región de energías de la cola del pico Raman del multicapa de cromo.

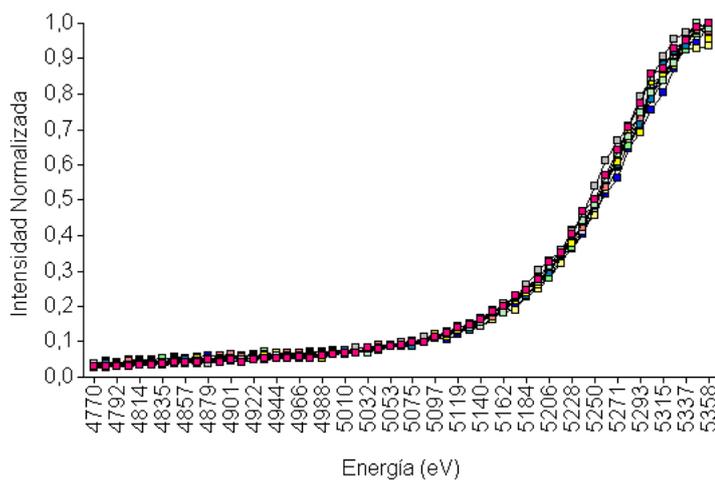


Figura 6.15: Región de energías normalizadas de la cola del pico Raman del multicapa de cromo.

Los coeficientes de variación (CV) de las energías normalizadas muestran

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

baja variabilidad entre espectros (Tabla 6.7 y Fig. 6.15). Los CV más altos se observaron para las energías más bajas de la región en estudio.

Tabla 6.7: Medias y Coeficientes de Variación (CV) para cada canal energético de la cola del pico RRS en la muestra Cr multicapa.

Variable	Media	CV	Variable	Media	CV	Variable	Media	CV
4770	0,03	12,20	4977	0,06	11,26	5184	0,25	4,86
4781	0,04	17,56	4988	0,06	7,68	5195	0,27	5,55
4792	0,04	11,49	4999	0,07	6,73	5206	0,30	5,30
4803	0,04	18,28	5010	0,07	5,15	5217	0,35	3,26
4814	0,04	9,98	5021	0,08	8,10	5228	0,39	4,72
4824	0,04	10,92	5032	0,08	5,75	5239	0,43	5,37
4835	0,04	10,74	5042	0,08	5,72	5250	0,49	4,50
4846	0,05	13,26	5053	0,09	2,30	5260	0,56	4,73
4857	0,05	10,32	5064	0,09	5,66	5271	0,62	4,78
48,68	0,05	13,08	5075	0,10	6,60	5282	0,68	3,48
4879	0,05	13,07	5086	0,10	5,31	5293	0,73	4,50
4890	0,05	10,74	5097	0,12	3,93	5304	0,81	3,86
4901	0,05	11,30	5108	0,12	5,91	5315	0,85	3,35
4912	0,05	12,11	5119	0,13	4,83	5326	0,90	2,90
4922	0,06	8,33	5130	0,14	4,89	5337	0,95	1,82
4933	0,06	10,79	5140	0,16	5,39	5348	0,98	2,43
4944	0,06	8,49	5151	0,18	4,63	5358	0,99	2,31
4955	0,06	9,84	5162	0,19	4,58			
4966	0,06	7,61	5173	0,22	6,09			

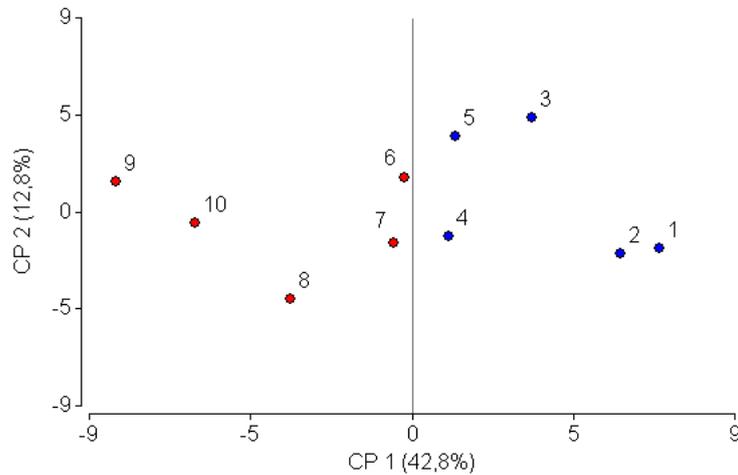


Figura 6.16: Visualización de la variabilidad de 10 espectros en el plano de las dos primeras componentes principales del Análisis de Componentes Principales realizado a partir de las energías de la cola del pico RRS. Dos grupos de espectros fueron identificados. Los números en los espectros ordenan secuencialmente según ángulo de incidencia creciente.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se calculó teóricamente la profundidad de penetración del haz para cada ángulo incidente. Esto permitió la división de los espectros en dos grupos: los primeros 5 espectros correspondientes a la capa superior de Cr_2O_3 y los restantes 5 espectros correspondientes a la capa inferior de CrO . Una vez establecida la suposición teórica se realizó un ACP sobre las energías de interés y se graficaron los espectros en el plano de las primeras dos componentes principales, coloreándolos según la clasificación obtenida a partir de la profundidad de penetración (Fig. 6.16).

Los signos de las constantes de la combinación lineal que constituye la CP1 cambian para distintos rangos de energías, según pertenezcan a la zona de bajas energías o a la zona próxima al máximo del pico (Tabla 6.8). Dado que esta componente permite la diferenciación de los espectros provenientes de las distintas nanocapas, se concluye que las regiones que caracterizan a cada estado de oxidación son disjuntas. El primer autovector muestra que los espectros del CrO presentaron mayores lecturas en el rango de energías (4770 – 5042) eV, mientras que los del Cr_2O_3 se diferenciaron por mayores lecturas en el rango (5053 – 5358) eV.

Tabla 6.8: Autovectores correspondientes al ACP aplicado a la muestra multicapa de Cr.

Variables	a_1	a_2	Variables	a_1	a_2	Variables	a_1	a_2
4770	0,161	-0,002	4966	0,036	0,159	5173	-0,169	0,106
4781	0,187	0,068	4977	0,108	0,233	5184	-0,109	0,128
4792	0,136	0,011	4988	0,062	0,094	5195	-0,151	0,219
4803	0,139	0,053	4999	0,097	-0,060	5206	-0,189	-0,078
4814	0,174	0,008	5010	0,059	0,191	5217	-0,151	-0,004
4824	0,128	0,225	5021	0,038	0,012	5228	-0,176	-0,053
4835	0,131	0,257	5032	0,031	0,150	5239	-0,177	-0,009
4846	0,150	0,035	5042	0,091	0,222	5250	-0,157	0,189
4857	0,190	0,090	5053	-0,112	0,249	5260	-0,179	0,088
4868	0,113	0,055	5064	-0,071	-0,003	5271	-0,185	0,030
4879	0,170	0,067	5075	-0,080	-0,170	5282	-0,170	0,091
4890	0,158	0,096	5086	-0,105	0,032	5293	-0,168	0,062
4901	0,158	0,182	5108	-0,136	0,119	5304	-0,170	-0,007
4912	0,174	0,005	5119	-0,123	0,119	5315	-0,151	0,195
4922	0,168	-0,103	5130	-0,455	0,071	5326	-0,158	0,104
4933	0,124	0,225	5140	-0,065	0,252	5337	-0,128	-0,054
4944	0,106	-0,025	5151	-0,093	0,132	5348	-0,157	0,030
4955	0,091	0,198	5162	-0,122	0,219	5358	-0,070	0,120

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Tabla 6.9 se presentan los primeros autovalores distintos de cero del ACP realizado sobre el conjunto de espectros de la muestra multicapa de Cr. En ésta se puede observar que las primeras dos componentes principales explican el 55% de la variabilidad total existente en el conjunto de espectros, y esta variabilidad es suficiente para discernir el estado de oxidación.

Tabla 6.9: Autovalores distintos de cero correspondientes al ACP aplicado a la muestra multicapa de Cr.

λ	Valor	Proporción	Prop. Acumulada
1	23,524	0,428	0,428
2	7,022	0,128	0,555
3	5,480	0,100	0,655
4	4,802	0,087	0,742
5	4,116	0,075	0,817
6	3,193	0,058	0,875
7	2,901	0,053	0,928
8	2,408	0,044	0,972
9	1,55	0,028	1,000

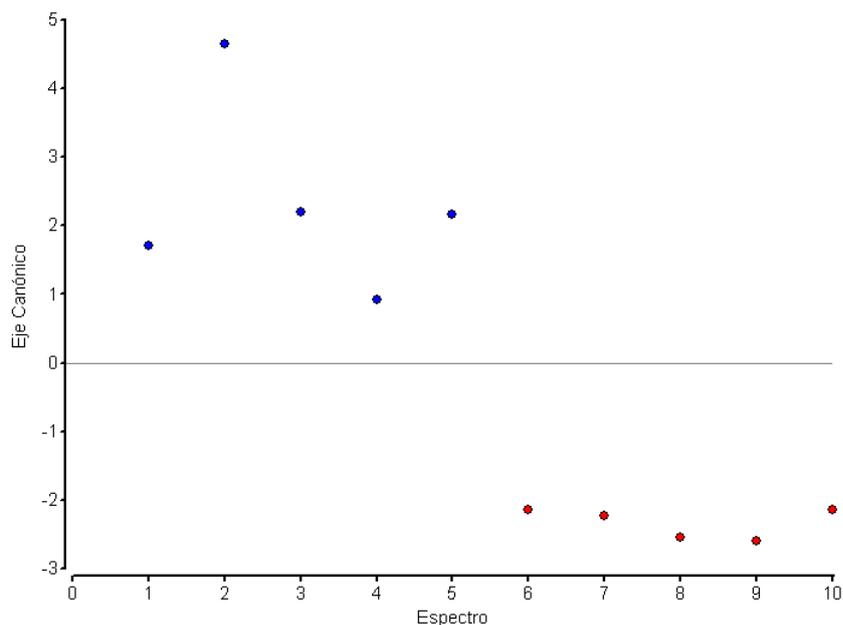


Figura 6.17: Valores de los espectros sobre el eje canónico obtenido al realizar el análisis discriminante con las energías seleccionadas.

Finalmente se realizó un análisis discriminante lineal usando como variables las energías 4781, 4814, 4857, 4922, 5206, 5228, 5260, 5271, 5293 y 5326

que fueron aquellas de mayor peso en la CP1. Para este análisis se utilizaron los 10 espectros promedios. El criterio de agrupamiento definido *a priori* para el análisis discriminante fue la nanocapa (inferior o superior) a la que pertenece cada espectro según la profundidad de penetración. En la Fig. 6.17 se muestra un nuevo ordenamiento resultante del análisis discriminante sobre el eje canónico 1 donde los espectros se discriminan de acuerdo al estado de oxidación con una tasa de error de clasificación del 0%.

6.2. Discusiones

6.2.1. Cobre - Oxidación *in situ*

Revisando los resultados obtenidos del análisis multivariado realizado sobre el conjunto de espectros de la muestra de cobre oxidada *in situ*, se concluye que se disciernen dos estados de oxidación a partir de un determinado instante temporal (entre el espectro 13 y el 14, correspondiente en la escala temporal a 39 segundos de irradiación y de exposición a la fuente de calor). A pesar de que la idea principal de este experimento era observar un cambio gradual en los espectros a medida que la muestra se oxidaba, no se observa este cambio sino más bien se observa un cambio drástico entre los 13 primeros espectros y los siguientes 14, lo que permite la distinción de dos estados de oxidación. Es decir, la muestra cambió su estado de oxidación durante la medición y tanto el análisis de conglomerados como el análisis de componentes principales indicaron este hecho y además indicaron que el cambio fue brusco. Similares comportamientos fueron observados en estudios de oxidación superficial de cobre mediante Análisis de Onda Estacionaria por Reflexión Total [6.2].

Si se analiza la Fig. 6.4 correspondiente al ACP en cuestión, se logran discernir dos regiones distintas en el plano de las primeras dos componentes principales, una (azul) correspondiente al cobre puro y la otra (roja) correspondiente al cobre oxidado. Los resultados cualitativos obtenidos por esta técnica no permiten, en principio, saber cual es el estado de oxidación en el que terminó la muestra. Sin embargo, al elevar la temperatura del cobre puro por encima de 400 °C en atmósfera de aire, se oxida a óxido de cobre (I) (Cu_2O) [6.1]. Esto permite identificar a la región formada por los puntos de cobre oxidado (roja) con el Cu_2O . Como perspectiva futura se plantea la medición de espectros de óxido de cobre (I) y evaluar los espectros en las combinaciones lineales del ACP realizado y ver si caen dentro de la región

delimitada y esperada.

Más allá del desarrollo del experimento y los procesos involucrados, el ACP permitió establecer componentes principales que disciernen al cobre puro del óxido de cobre (I) a partir de los canales de la zona de bajas energías del pico Raman, avalando los objetivos de este trabajo.

6.2.2. Cobre Multicapa

Este experimento mostró resultados no esperados. Una de las preguntas más problemáticas que se plantearon al planificar este trabajo fue ¿Qué sucederá en la interfase entre ambas capas de óxidos? Al ensamblar la muestra multicapa, la segunda capa de cobre se colocó vía sputtering sobre la capa de Cu_2O ($\text{Cu}(I)$). Luego se intentó oxidar esta capa superficial a CuO ($\text{Cu}(II)$) al dejarla al aire libre. Se sabe que con el transcurso del tiempo compuestos del tipo $\text{Cu}(I)$ degradan a óxidos del tipo $\text{Cu}(II)$ [6.1]. Al ser prolongado el tiempo que la muestra estuvo en contacto con la atmósfera, es muy probable que la capa de Cu_2O haya cambiado a CuO , siendo imposible discernir distintos tipos de estados de oxidación en un análisis de profundidad. El ACP aplicado al conjunto de espectros del multicapa justamente indica que no existen cambios en el estado de oxidación a distintas profundidades. Es decir, al ser todos los espectros similares entre sí no los logra separar en grupos. Este resultado mostraría que el Análisis de Componentes Principales como técnica para determinar los estados de oxidación a partir del pico RRS está evidenciando la transición del Cu_2O al CuO y por lo tanto la existencia de una capa uniforme. Un estudio complementario sobre la muestra multicapa de cobre permitiría determinar si se encuentra completamente oxidada tipo $\text{Cu}(II)$ o si realmente se diferenciaron las dos capas.

Se debería notar que los resultados obtenidos en el caso anterior y su correspondiente discusión avalan fuertemente la conclusión derivada de los resultados del ACP aplicado en este caso.

6.2.3. Cromo Oxidación *in situ*

En esta experiencia no se logró observar y determinar temporalmente el cambio en estado de oxidación de la muestra. En este caso el análisis multivariado realizado sobre estos espectros (Figs. 6.11 y 6.12) evidencia un comportamiento anómalo. En particular, existieron problemas al medir

los espectros debido a que durante del experimento, la fuente de calor se apagó repentinamente, impidiendo proseguir con las mediciones. Por lo tanto se tuvo que reiniciar la experiencia con otra fuente de calor distinta. Dado que por cuestiones experimentales únicamente se ensambló una muestra para cada experimento, fue obligatorio utilizar la misma para el segundo intento. Durante la experiencia no se consideró relevante este inconveniente. Sin embargo, resulta posible que la muestra ya haya estado en el estado de oxidación al cual se intentaba llegar mediante la fuente de calor durante todo el segundo intento. Además, las muestras fueron trasladadas desde Córdoba (Argentina) hasta Campinas (Brasil) en un recipiente común, el cual no controló la atmósfera interna, sino que expuso las muestras a la atmósfera terrestre. El cromo se oxida fácilmente al encontrarse en contacto con el aire y por lo tanto puede haberse oxidado completamente.

El desarrollo de la experiencia (la inestabilidad de la fuente de calor, la exposición de la muestra a la atmósfera antes de la medición, entre otros factores) y los resultados concluyentes obtenidos en la experiencia del cobre oxidado *in situ* avalan las conclusiones obtenidas del Análisis de Componentes Principales en este caso.

6.2.4. Cromo Multicapa

Los resultados más importantes a la finalidad de este trabajo son los que se observan en esta experiencia. A través del ACP aplicado a los espectros de la multicapa de cromo se logró encontrar el plano CP1-CP2 en el cual se separan los distintos estados de oxidación (Fig. 6.16). Es más, la componente principal 1 es la variable ficticia necesaria y suficiente para la discriminación de los estados de oxidación existentes en la multicapa de cromo. Debido al cálculo de la profundidad de penetración a partir de los ángulos de reflexión total utilizados, se pudieron identificar a los primeros 5 espectros con la capa de óxido de cromo (III) (capa superior) y a los siguientes 5 espectros con la capa de óxido de cromo (II) (capa inferior). La CP1 da valores negativos para todos los espectros del óxido de cromo (III) y positivo para los del tipo óxido de cromo (II). Cabe destacar que se analizó una muestra de $(40,0 \pm 0,2)$ nm de espesor, en la que coexistían dos estados de oxidación, y a través del análisis multivariado de los espectros RRS obtenidos en condición de reflexión total se pudieron discernir los mismos.

Ya que se conocían los supuestos estados de oxidación de los distintos espectros antes de realizar la experiencia se realizó un análisis discriminante

lineal, el cual discriminó con 0% de error a los estados de oxidación, formando así una variable nueva a partir de la combinación lineal de los valores de los canales energéticos del pico Raman, la cual se llamó canónico 1, que da valores positivos para óxido de cromo (III) y negativa para óxido de cromo (II) (Fig. 6.17).

Bibliografía

- [6.1] N. N. Greenwood and A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Oxford, 2 edition, 1997.
- [6.2] H. J. Sánchez and C. A. Pérez. Study of copper surface oxidation by grazing angle x-ray excitation. *Spechtrochemica Acta B*, 65:466–470, 2010.

Capítulo 7

Conclusiones

En este trabajo se demostró la potencialidad del uso de técnicas del análisis multivariado en el estudio de espectros de Dispersión Raman Resonante de Rayos X. Se logró analizar, mediante un análisis de componentes principales y un análisis discriminante lineal (ambos realizados sobre los canales energéticos de la cola del pico Raman) la variabilidad existente entre espectros tomados a distintas profundidades de una muestra con estados de oxidación distintos de cromo (cromo (II) y cromo(III)), lo que permitió la discriminación de los distintos óxidos a distintas profundidades nanométricas. También se logró identificar, en una muestra de cobre puro oxidada *in situ* durante la irradiación, el tiempo en el que sucedió la oxidación y el estado de oxidación en el que terminó la muestra a través de un análisis de conglomerados y un análisis de componentes principales (ambos realizados sobre la región energías por debajo del máximo del pico Raman). Por último, los análisis de componentes principales realizados sobre los espectros de RRS de la muestra multicapa de cobre y la de cobre oxidado *in situ* dieron indicios de las complicaciones existentes durante el desarrollo experimental, sirviendo de alerta para la identificación de problemas en las mediciones.

Como perspectiva futura se espera extender la idea de este trabajo y establecer la metodología como método rutinario para el análisis de materiales biológicos, geológicos, industriales, entre otros.