

**ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA LOCAL Y ESTUDIO DE LOS POSIBLES MECANISMOS
QUE DAN ORIGEN A LA EXPANSIÓN TÉRMICA NEGATIVA EN ZrW_2O_8
A PARTIR DE DATOS DE EXAFS**

ADRIANA ISABEL FIGUEROA GARCÍA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2008**

**ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA LOCAL Y ESTUDIO DE LOS POSIBLES MECANISMOS
QUE DAN ORIGEN A LA EXPANSIÓN TÉRMICA NEGATIVA EN ZrW_2O_8
A PARTIR DE DATOS DE EXAFS**

ADRIANA ISABEL FIGUEROA GARCÍA

Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de Ingeniera Física

Director

LUIS FERNANDO ECHEVERRI, Ms. C.

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2008**

Nota de Aceptación

Presidente del Jurado
Luis Fernando Echeverri, Ms.C
Profesor del Departamento de Física

Jurado
Sonia Gaona Jurado, Ph.D.
Profesora del Departamento de Física

Jurado
Gilberto Bolaños Pantoja, Ph.D.
Profesor del Departamento de Física

Popayán, 11 de julio de 2008

AGRADECIMIENTOS

Al LNLS, al CNPq y al personal del Laboratorio, en especial a Gustavo Azevedo, Ph.D. por darme la oportunidad de participar en el programa de Becas de Verano y por permitirme conocer las posibilidades de los estudios con radiación sincrotrón.

Al profesor Luis Fernando Echeverri, por toda su colaboración en el desarrollo de este trabajo y por su confianza. A los profesores Luz Elena Bolivar, Servio Tulio Pérez y Hernando Caicedo, por su ayuda, apoyo y confianza que me sirvieron para la consecución de la Beca en el LNLS y al desarrollo de la primera parte de este trabajo. En general, a todos los profesores del departamento de Física, por todo su apoyo a lo largo de mi carrera.

A mis papás y toda mi familia porque todo lo que soy y he logrado hasta ahora ha sido por y para ellos. Gracias por su apoyo incondicional.

A mis amigos más cercanos, por ser parte de mis triunfos, por estar siempre ahí, por sus críticas y su apoyo.

A Daniel Dorado por su gran ayuda en la diagramación de este documento y la realización de la presentación. Gracias por estar conmigo.

CONTENIDO

RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN	14
1. EXPANSIÓN TÉRMICA NEGATIVA	17
1.1 TIPOS DE EXPANSIÓN TÉRMICA	18
1.2 MECANISMOS TERMODINÁMICOS	19
1.3 MECANISMOS VIBRACIONALES	21
2. TUNGSTATO DE ZIRCONIO	29
2.1 ESTUDIOS PRELIMINARES SOBRE ZrW_2O_8	31
2.2 POTENCIAL EMPÍRICO PARA EL ZrW_2O_8	32
2.3 APLICACIONES TECNOLÓGICAS PARA EL ZrW_2O_8	33
3. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X	35
3.1 MEDIDAS DE XAFS	39
3.2 TEORÍA Y ECUACIÓN DE EXAFS	46
3.3 FACTOR DE DEBYE – WALLER Y DESORDEN EN EXAFS	52
3.4 ESPARCIMIENTO MÚLTIPLE	55

3.5	DATOS DE EXAFS Y PARÁMETROS DEL POTENCIAL EFECTIVO	56
3.6	MEJORAS COMPUTACIONALES PARA ANÁLISIS DE EXAFS.....	59
3.7	PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS DE EXAFS	60
4.	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE MEDIDAS DE XAFS	66
4.1	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	66
4.2	ADECUACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS EN LA LINEA DE LUZ	67
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
5.1	ESPECTROS OBTENIDOS	71
5.1.1	Ajuste y análisis de los espectros.....	81
5.2	PARÁMETROS ESTRUCTURALES REFINADOS.	84
5.2.1	Distancias Interatómicas.....	84
5.2.2	Factor de Debye – Waller.....	87
5.3	EXTRACCIÓN DEL POTENCIAL.....	95
6.	CONCLUSIONES	99
7.	TRABAJOS FUTUROS.....	102
	REFERENCIAS.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación de la expansión térmica lineal en un sólido.	17
Figura 1.2. Diagrama del potencial anarmónico de pares de la forma $U(x) = k\frac{x^2}{2} - b\frac{x^3}{3}$	22
Figura 1.3. Diagrama de las longitudes real y aparente de los enlaces en una molécula. ...	23
Figura 1.4. Desplazamientos vibracionales entre dos átomos a lo largo de la dirección internuclear (a) y perpendicular a ella (b).	24
Figura 1.5. Libración de un enlace de longitud fija R, entre los átomos A y B.....	26
Figura 1.6. Modelo de modos de unidades rígidas (RUMs) [3].	27
Figura 2.1. Estructura cristalina cúbica del $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$	30
Figura 3.1. Representación del proceso de absorción del fotón de rayos X [14].	35
Figura 3.2. Diagrama esquemático de los niveles de energía de un átomo que absorbe la energía del fotón de rayos – X incidente.	37
Figura 3.3. Diagrama general de un acelerador sincrotrón donde se aprecian el cañón de electrones (1), el LINAC o acelerador lineal (2), el booster (3), el anillo de almacenamiento (4) y la línea de luz (5) con sus respectivas partes: la cabina óptica (5a), la cabina experimental (5b) y la estación de control y trabajo (5c).....	41
Figura 3.4. Diagrama de un montaje típico de XAFS [14].	43

Figura 3.5. Ilustración del mecanismo de absorción de un fotón por parte de una muestra de grosor t , obedeciendo la ley de Beer–Lambert.	44
Figura 3.6. Uno de los espectros de XAFS obtenidos para el tungstato de zirconio a 20K en el borde $W L_{III}$	45
Figura 3.7. Modulación de la absorción de rayos X y generación de las oscilaciones de EXAFS [20].	48
Figura 3.8. Esquema de los diferentes caminos por los que puede ser esparcido un fotoelectrón que sale del átomo central en un cristal, por el proceso de esparcimiento múltiple.	56
Figura 3.9. (a)Función aislada de EXAFS $\chi(k)$ para el ZrW_2O_8 , medida en el borde $W L_{III}$ a 20K.(b)Función de EXAFS $\chi(k)$, multiplicada por k^2	62
Figura 3.10. Magnitud de la transformada de Fourier de la función de EXAFS $\chi(k)$ para ZrW_2O_8 representada en la Figura 3.9.	63
Figura 4.1. Fotografía del montaje en la línea de luz usando un criostato para bajar la temperatura de la muestra de ZrW_2O_8	68
Figura 4.2 (a)Fotografía del horno usado para incrementar la temperatura de la muestra de ZrW_2O_8 . (b)Diagrama esquemático del horno y sus partes.	70
Figura 5.1 Espectros obtenidos para el borde K del Zr a diferentes temperaturas. (a) $\mu(E)$ vs. E ,(b) $\chi(k)$ vs. k y (c) Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R	73
Figura 5.2 Espectros obtenidos para el borde L_{III} del W para la muestra en membrana a diferentes temperaturas. (a) $\mu(E)$ vs. E ,(b) $\chi(k)$ vs. k y (c) Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R	75

Figura 5.3 Espectros obtenidos para el borde L_{III} del W para la muestra en Nitruro de Boro a altas temperaturas. (a) $\mu(E)$ vs. E , (b) $\chi(k)$ vs. k y (c) Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R	76
Figura 5.4 Espectros obtenidos para el borde L_{III} del W para la muestra en Nitruro de Boro a bajas temperaturas. (a) $\mu(E)$ vs. E , (b) $\chi(k)$ vs. k y (c) Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R	78
Figura 5.5. Espectros seleccionados de la Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R para el borde L_{III} del W.	79
Figura 5.6. Espectros seleccionados de la Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R para el borde K del Zr.	80
Figura 5.7. Ajuste convencional realizado a los datos del espacio en R correspondientes a las medidas en el borde L_{III} del W a 20K.	83
Figura 5.8. Ajuste realizado para extraer los parámetros del potencial en los datos del espacio de R correspondientes a las medidas en el borde L_{III} del W a 20K.	84
Figura 5.9. Comparación de los resultados de la distancia $Zr - O$, R_0 , obtenidos con el potencial teórico y con los datos de los espectros de XAFS.	85
Figura 5.10. Comparación de los resultados de la distancia $W - O$, R_0 , obtenidos con el potencial teórico y con los datos de los espectros de XAFS.	85
Figura 5.11. Comparación del factor de Debye – Waller, σ^2 , obtenido de los datos de EXAFS y aquellos calculados a partir del potencial de Mittal [13] para el enlace $W - O$, (a) antes y (b) después de la temperatura de transición del material. El ajuste de los datos con el modelo de Einstein correlacionado se muestra en la curva en rojo.	90

Figura 5.12. Comparación del factor de Debye – Waller, σ^2 , obtenido de los datos de EXAFS y aquellos calculados a partir del potencial de Mittal [13] para el enlace Zr – O.....90

Figura 5.13. Gráfica de los valores de σ^2 (Factor de Debye – Waller) para el enlace W – Zr, obtenidos a partir de los datos de EXAFS.93

Figura 5.14. Representación de la vibración térmica del enlace Zr – O – W de acuerdo a los resultados y al modelo de RUM's. (a) Posición del enlace en la estructura cristalina del ZrW_2O_8 . (b) Vibración del enlace para una temperatura T_1 . (c) Vibración del enlace para una temperatura $T_2 > T_1$94

Figura 5.15. Gráfica de los potenciales efectivos extraídos de los ajustes de los datos de EXAFS.....97

Figura 5.16. Comparación entre el potencial promedio extraído de los datos de EXAFS y el potencial de W – O calculado por Mittal y colaboradores [13].....97

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1 Listado de temperaturas usadas en las mediciones de los espectros de XAFS para el ZrW_2O_8 , tanto en membrana como en pastillas de Nitruro de Boro para los bordes K del Zr y L_{III} del W.....	68
Tabla 5.1. Listado de caminos de esparcimiento múltiple empleados en el ajuste de los datos del borde L_{III} del W.	82
Tabla 5.2. Valores de las masas reducidas calculadas para los diferentes enlaces estudiados dentro de la estructura del ZrW_2O_8	88
Tabla 5.3. Valores de las temperaturas de Einstein obtenidos del ajuste de la ecuación (5.2) a los resultados de σ^2 de los datos de EXAFS, para cada uno de los enlaces analizados en el ZrW_2O_8	88
Tabla 5.4. Parámetros del potencial efectivo $\psi(r) = \frac{1}{2} ar^2 + br^3 + cr^4$, extraídos de los datos de EXAFS para algunas temperaturas y sus respectivos errores.	96

RESUMEN

El tungstato de zirconio, ZrW_2O_8 , es considerado uno de los compuestos modelo para el estudio de la expansión térmica negativa (NTE, por sus siglas en inglés – *negative thermal expansion*) en sólidos debido a que presenta este fenómeno en un amplio rango de temperaturas, desde un valor cercano a los 0.5K hasta su temperatura de descomposición, 1050K. Además, ningún otro material ha mostrado presentar este fenómeno de expansión térmica negativa sobre un rango de temperatura tan amplio. Los procesos que dan origen a tal comportamiento en este compuesto no están aún bien definidos y han generado controversia dentro de la comunidad científica. Este trabajo de investigación buscaba tener un mayor entendimiento de los mecanismos que dan origen a este fenómeno en el ZrW_2O_8 por medio de un estudio de la estructura local del material, obtenida a partir de medidas de absorción de rayos X en modo de transmisión para el ZrW_2O_8 , en los bordes de energía K del Zr y L_{III} del W, por medio de la técnica XAFS (por sus siglas en inglés, *X-ray Absorption Fine Structure*) en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Campinas, SP, Brasil, a diversas temperaturas desde 20K hasta 973K. El estudio y análisis de los factores estructurales del compuesto por medio de los datos medidos permitió encontrar valores para los factores de Debye–Waller y las distancias interatómicas de los enlaces W–O, Zr–O y W–Zr, además de encontrar una primera aproximación a la forma del potencial efectivo para el compuesto e identificar cómo se acomodan las vibraciones de los átomos conforme aumenta la temperatura y así verificar los mecanismos que dan pie a la expansión térmica negativa en el compuesto. Entender estos mecanismos en el ZrW_2O_8 es muy importante ya que sus propiedades de NTE lo hacen potencialmente útil en el desarrollo de compuestos con propiedades térmicas

adaptables requerimientos específicos, por ejemplo, ajustando el coeficiente de expansión térmica total de un compuesto a un valor determinado, como cero, de tal forma que se obtengan sistemas que resistan incrementos de temperatura sin perder su forma original.

INTRODUCCIÓN

A pesar de que muchas sustancias se expanden con el calor, existe una gran variedad de compuestos que presentan el efecto contrario de contracción al aumentar su temperatura. Probablemente el ejemplo más familiar de esta expansión térmica negativa (NTE, por sus siglas en inglés – *negative thermal expansion*) en la vida diaria es el aumento de la densidad del agua líquida entre 0 y 4°C [1]. Sin embargo, dentro de los materiales que presentan este fenómeno, quizá más notable y de referencia para los demás materiales sea el Tungstato de Zirconio, ZrW_2O_8 , pues sus propiedades de contracción térmica hacen que este sea considerado uno de los compuestos modelo para el estudio de la expansión térmica negativa en sólidos. El ZrW_2O_8 presenta el fenómeno de NTE en un amplio rango de temperaturas, desde un valor cercano a los 0.5K hasta su temperatura de descomposición, 1050K, y ningún otro material ha mostrado presentar este fenómeno sobre un rango de temperatura tan amplio [2].

Se han realizado diferentes tipos de análisis experimental para encontrar los mecanismos responsables de la NTE en el ZrW_2O_8 , lo que ha dado lugar a diferentes modelos, hipótesis e interpretaciones, junto con una gran controversia acerca de la causa real de este comportamiento [1-3]. Dentro de estos estudios se encuentran medidas de calor específico y de densidad de estados fonónicos, espectroscopía de absorción de rayos X, difracción de neutrones y de rayos X y medidas de esparcimiento de neutrones [3]. Además, estudios de este tipo en diversos materiales son importantes para la solución de problemas tecnológicos específicos. La expansión térmica negativa del ZrW_2O_8 lo hace potencialmente útil en el desarrollo de compuestos con propiedades térmicas adaptables a diferentes requerimientos. Por ejemplo, se puede ajustar el coeficiente de expansión

térmica total de un compuesto a un valor determinado, como cero, de tal forma que se obtengan sistemas que resistan incrementos de temperatura sin perder su forma original. Adicionalmente, desde el punto de vista científico, es importante entender el comportamiento de los materiales que se contraen con el calor porque este tipo de fenómeno contradice el concepto intuitivo que los átomos necesitan mayor espacio conforme las amplitudes de vibración se incrementan.

La NTE en el tungstato de zirconio se ha relacionado con la topología inusual de su estructura, la cual exhibe un gran número de modos de unidades rígidas, RUMs (por sus siglas en inglés – *Rigid Unit Modes*), que pueden describirse como libraciones de sus poliedros de ZrO_6 y WO_4 y que a su vez no se distorsionan internamente con estos movimientos.

En este documento se presenta un estudio y análisis de la estructura local de este material para lograr un mayor entendimiento de los mecanismos que dan origen a la contracción térmica en el ZrW_2O_8 . La posible estructura local de compuesto se obtuvo a partir de medidas de absorción de rayos X realizadas en modo de transmisión para el ZrW_2O_8 , en los bordes de energía K del Zr y L_{III} del W, por medio de la técnica XAFS (por sus siglas en inglés – *X-ray absorption fine structure*) en la línea de luz DO4B–XAFS–1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Campinas, SP, Brasil, a diversas temperaturas desde 20K hasta 973K.

El análisis de datos de espectroscopía de absorción de rayos X por medio de la técnica EXAFS (por sus siglas en inglés – *Extended X-ray absorption fine structure*) permite tener conocimiento de mayor profundidad de la estructura local del material, de tal forma que es posible observar cómo se distribuyen los átomos alrededor del átomo que absorbe la radiación. Además, puesto que las medidas de EXAFS para el compuesto ZrW_2O_8 fueron realizadas bajo variaciones de la temperatura, en un rango desde 20K hasta 973K fue posible observar los cambios que sufren los parámetros estructurales del material con la

temperatura, como distancias interatómicas entre primeros vecinos y factores de Debye – Waller (indicador del nivel de desorden dentro de la estructura) para diferentes enlaces.

De acuerdo con los diferentes ajustes realizados a los espectros, se obtuvieron algunos resultados que aportan al mejor entendimiento de la estructura local del material. De un ajuste convencional de la ecuación de EXAFS a los datos medidos, se extrajeron las distancias interatómicas y los factores de Debye – Waller para los enlaces W-O, Zr – O, W – Zr y su dependencia con la temperatura. Estos parámetros mostraron que las vibraciones térmicas en el material se acomodan por oscilaciones transversales de los átomos de oxígeno que ligan los átomos de Zr y W, lo que corresponde al modelo de RUMs definido para el compuesto.

A partir de un segundo ajuste de la ecuación de EXAFS a los datos, por medio del método de cumulantes, se obtuvo una primera aproximación al potencial efectivo que gobierna las vibraciones en el compuesto para el enlace W-O. Las características del potencial extraído son igualmente consistentes con el modelo de RUMs.

Estos resultados aportan al mayor entendimiento de los mecanismos de vibración en el ZrW_2O_8 y del fenómeno de NTE, así como a la ampliación de las posibilidades de creación de composites con este compuesto y sus aplicaciones tecnológicas.

La distribución del presente escrito es la siguiente. En el primer capítulo se da una descripción de la NTE, mostrando algunas teorías para explicar este comportamiento en sólidos. El segundo capítulo describe la estructura del tungstato de zirconio, sus propiedades y algunas aplicaciones tecnológicas que han sido proyectadas para este compuesto. El tercer capítulo define la técnica experimental de XAFS, mostrando su funcionamiento, parte de su teoría, análisis y procesamiento de los datos. Los siguientes capítulos presentan una descripción del trabajo realizado, donde se detalla el proceso de medidas de XAFS para el ZrW_2O_8 a diferentes temperaturas, los resultados obtenidos y su respectiva discusión y las conclusiones y trabajos futuros relacionados con este trabajo.

1. EXPANSIÓN TÉRMICA NEGATIVA

La expansión térmica en sólidos se refiere al cambio en las dimensiones de un material cuando su temperatura varía a presión constante. Estas variaciones pueden ser de aumento o disminución de su tamaño conforme el material es calentado.

De acuerdo con la teoría termodinámica, para un cuerpo cualquiera se pueden definir coeficientes de expansión térmica lineal, superficial o volumétrica, dependiendo si se está analizando la variación en las dimensiones del material en una, dos o tres direcciones, respectivamente. La Figura 1.1 ilustra el cambio de un cuerpo de longitud inicial l_0 hacia una longitud l debido una variación de temperatura ΔT , parámetros relacionados por la ecuación $l = l_0(1 + \alpha\Delta T)$, donde α representa el coeficiente de expansión térmica lineal del material, que indica el grado de deformación lineal que sufre el cuerpo bajo el cambio de temperatura.

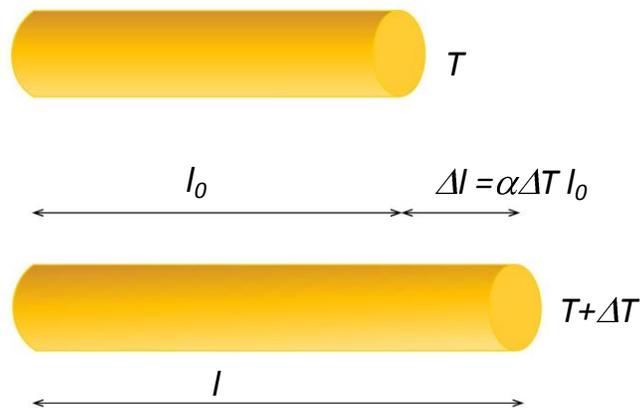


Figura 1.1. Representación de la expansión térmica lineal en un sólido.

La generalización para tres dimensiones se puede realizar a partir de una dimensión, teniendo en cuenta cada dirección del sólido por separado o simplemente definiendo un coeficiente de expansión volumétrica, β , que se relaciona con el cambio de volumen (de V_0 a V) bajo una variación de temperatura, ΔT , por medio de la ecuación $V = V_0(1 + \beta\Delta T)$. Para el caso particular en que la variación de las dimensiones del sólido es en la misma proporción en las tres direcciones, $\beta = 3\alpha$.

Existen diferentes tipos de expansión térmica en un cuerpo de acuerdo con los valores de α y β en el material. La descripción de cada tipo de expansión se detalla en la siguiente sección.

1.1 TIPOS DE EXPANSIÓN TÉRMICA

Para la clasificación de la expansión térmica en sólidos se pueden tomar diferentes parámetros, como por ejemplo, clasificar de acuerdo al valor de α o comparando los coeficientes de expansión en cada dirección cristalográfica del material.

Teniendo en cuenta el valor o signo del coeficiente térmico del material, la expansión térmica se clasifica como

- **Expansión Térmica Positiva, PTE (por sus siglas en inglés – *Positive Thermal Expansion*):** se define para aquel caso en que los coeficientes de expansión térmica, lineal o volumétrica, son positivos, es decir, mayores que cero ($\alpha, \beta > 0$). Esto se traduce en una dilatación del material con un aumento de la temperatura.
- **Expansión Térmica Negativa, NTE (por sus siglas en inglés – *Negative Thermal Expansion*):** se define para algunos materiales cuyos coeficientes de expansión térmica son menores que cero ($\alpha, \beta < 0$), reflejándose en una contracción del material con la temperatura.

Por otra parte, si se tienen en cuenta los valores de los coeficientes de expansión térmica en cada dirección cristalográfica del material, la clasificación es la siguiente:

- **Expansión Térmica Isotrópica:** Es aquel caso en que el sólido se dilata (o contrae) en todas las direcciones cristalográficas del material por igual, es decir, el valor del coeficiente de expansión paralelo a uno de los ejes cristalográficos, $\alpha_{||}$, es igual al valor del coeficiente de expansión en la dirección perpendicular este, α_{\perp} , ($\alpha_{\perp} = \alpha_{||}$), tal como ocurre en materiales cúbicos o amorfos. Este es el caso en que $\beta = 3\alpha$. [2]
- **Expansión Térmica Anisotrópica:** La anisotropía en la expansión térmica se da cuando el material se dilata o contrae en diferente proporción para cada dirección cristalográfica ($\alpha_{\perp} \neq \alpha_{||}$). Por ejemplo, el sólido puede contraerse en la dirección de uno de sus ejes y dilatarse en la dirección perpendicular a este.[1,2]

Los procesos y propiedades físicas involucrados en los mecanismos que dan origen a la expansión térmica en sólidos, se pueden explicar a partir de efectos termodinámicos y de vibraciones locales, como se mostrará en la sección 1.2. Esta discusión se enfocará más en la explicación de la expansión térmica negativa, ya que fue el proceso de interés del presente trabajo.

1.2 MECANISMOS TERMODINÁMICOS¹

El coeficiente de expansión térmica volumétrica para cualquier sustancia se define como

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.1)$$

¹ Toda esta sección se describe a partir de la referencia [1]

con V , T y P representando volumen, temperatura y presión, respectivamente. Esta relación lleva directamente a la ecuación que relaciona V , V_0 y β , de la sección anterior. Como se comentó, β puede ser positivo o negativo, lo que origina PTE y NTE; sin embargo, para los gases el coeficiente de expansión térmica volumétrica siempre es positivo, por lo que la NTE debe podría tener origen en las interacciones entre las partículas. Si se aplican ciertas transformaciones termodinámicas, a través de tratamientos matemáticos que incluyen las relaciones de Maxwell, β se puede expresar como

$$\beta = \chi_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.2)$$

que muestra la expansión térmica como la respuesta elástica a la presión inducida térmicamente y donde χ_T representa la compresibilidad isotérmica definida como

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ es el coeficiente de presión térmica.}$$

A su vez, recordando que $C_V = \frac{dU}{dT}$, U siendo la energía interna y T la temperatura, la ecuación (1.2) puede reescribirse en términos de C_V como

$$\beta = \chi_T \left(\frac{C_V}{V} \right) \gamma \quad (1.3)$$

donde $\frac{C_V}{V}$ corresponde a la capacidad calórica por unidad de volumen e indica cuánta energía gana el material durante un aumento de temperatura dado y

$$\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial U/V} \right)_V = - \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right)_S, S \text{ siendo la entropía, corresponde a la función termodinámica de}$$

Grüneisen que es adimensional y determina la efectividad de dicha energía para cambiar la presión.

Debido a que los términos χ_T , C_V y V , en la ecuación (1.2), son siempre positivos, el signo de la función de Grüneisen determina si la expansión es positiva o negativa. Además, esta función encapsula información dada por las medidas de expansión térmica.

1.3 MECANISMOS VIBRACIONALES²

Las vibraciones en la red (fonones) juegan un papel importante en la expansión térmica, excepto para algunos materiales a muy bajas temperaturas. Normalmente, una buena aproximación es considerar que las vibraciones de un sólido de N átomos está gobernado por un potencial que corresponde a una función $3N$ -dimensional de los desplazamientos atómicos en cada eje, que para algunos casos es dado por una aproximación Born-Oppenheimer (un potencial de muchos cuerpos) aunque muchas veces potenciales efectivos de pares entre átomos vecinos son dominantes y son la base para muchos trabajos teóricos.

La expansión térmica en sólidos se explica con base en que la forma del potencial efectivo, que describe la interacción neta entre un átomo y toda la estructura es anarmónico. Una forma de explicar este fenómeno es suponer un potencial unidimensional para describir el movimiento de los átomos en cada dirección del espacio, de la forma que muestra la Figura 1.2 y que se puede escribir como $U(x) = k\frac{x^2}{2} - b\frac{x^3}{3}$, donde 'k' representa la constante de fuerza del enlace entre los átomos y 'b' es el término de anarmonía del potencial. Con este modelo, cada átomo vibra alrededor de su

² La mayoría de esta sección se describe a partir de la referencia [1]. Otras referencias necesarias se especifican dentro de la sección.

posición de equilibrio, R_0 , pero la distancia entre estas posiciones medias aumenta con la temperatura.

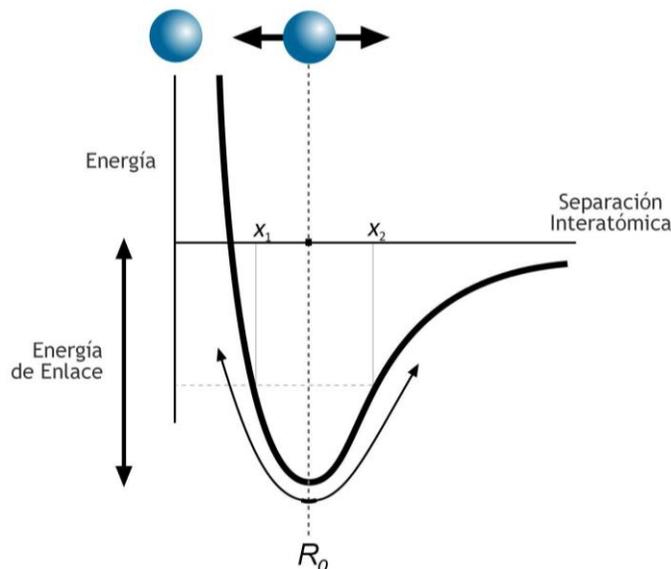


Figura 1.2. Diagrama del potencial anarmónico de pares de la forma $U(x) = k \frac{x^2}{2} - b \frac{x^3}{3}$.

Sin embargo, para este modelo, se debe realizar una distinción entre lo que sería una longitud de enlace “aparente” y una “real”. La longitud de enlace aparente, como aquella obtenida por medidas de difracción de rayos X o neutrones, es la distancia entre las posiciones medias entre los átomos ($|\langle x_1 \rangle - \langle x_2 \rangle|$), con $x_{1,2}$ siendo la posición de cada átomo como se muestra en la Figura 1.2), relacionada con la expansión térmica de todo el volumen. Por otra parte, la longitud de enlace real, como la dada por las distribuciones radiales obtenidas de absorción de rayos X en estructura fina, es la distancia media entre los átomos ($\langle |x_1 - x_2| \rangle$). Estas dos longitudes de enlace entre dos átomos, A y B, se pueden visualizar en la Figura 1.3.

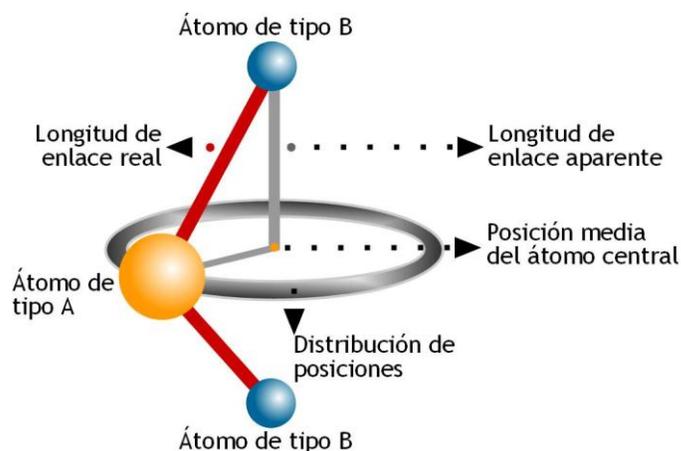


Figura 1.3. Diagrama de las longitudes real y aparente de los enlaces en una molécula.

La longitud de enlace aparente siempre es menor que la longitud de enlace real debido a la contribución de las componentes perpendiculares del movimiento relativo de los dos átomos. A pesar del aumento de la longitud del enlace real con la temperatura, se puede dar una NTE.

Los efectos vibracionales pueden ser discutidos en primera instancia a partir de una aproximación cuasi-armónica, consistente en un término anarmónico descrito por la dependencia de las frecuencias de vibración de la red cristalina con el volumen. Estos efectos pueden ser descritos por los dos mecanismos de vibración existentes a escala atómica, a partir de los cuales se puede determinar si la expansión térmica es positiva o negativa: la vibración de los átomos a lo largo del enlace y la vibración de ellos en forma transversal al enlace. Estos dos mecanismos se pueden observar en la Figura 1.4.

Debido a la asimetría del potencial, el primer movimiento (Figura 1.4a) es producido por una fuerza media repulsiva que tiende a incrementar la distancia media del enlace entre el par atómico de tal forma que contribuye a la expansión térmica positiva. En contraste, el segundo movimiento (Figura 1.4b), donde la distancia entre las posiciones medias de los átomos permanece constante, un movimiento relativo transversal al enlace

incrementa la distancia promedio en el tiempo entre los átomos; la respuesta elástica a este incremento, a presión constante, es reducir el volumen del cristal disminuyendo la distancia entre las posiciones medias entre los dos átomos. Se produce entonces una fuerza media atractiva o fuerza restauradora en el enlace.

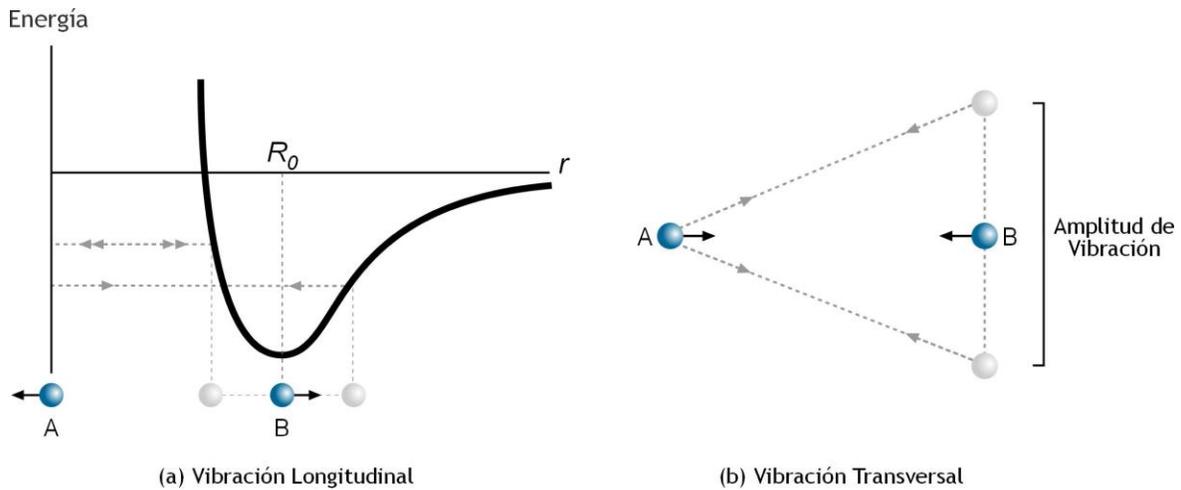


Figura 1.4. Desplazamientos vibracionales entre dos átomos a lo largo de la dirección internuclear (a) y perpendicular a ella (b).

Es importante analizar qué tipo de estructuras cristalinas favorecen un tipo de mecanismo vibracional más que otro. Ambos procesos se observan en la mayoría de cristales simples, cuya simetría permite únicamente un parámetro de distancia, es decir, solo se tiene en cuenta la distancia entre átomos vecinos más cercanos. Estos mecanismos ocurren simultáneamente en el cristal, aunque, como ya se comentó anteriormente, con efectos opuestos [4].

De acuerdo con algunos autores [1], al estudiar la elasticidad y expansión térmica para algunos materiales, las estructuras que facilitarían las vibraciones transversales y que, por ende, favorecen la expansión térmica negativa, serían aquellos cristales con estructuras abiertas, es decir, de baja coordinación, más que aquellos con empaquetamiento compacto. Esto tiene su razón de ser en que las vibraciones de los átomos en estado

excitado deben tener pocas o nulas componentes a lo largo del enlace, lo que no resulta fácil para estructuras cerradas, pero sí para aquellas de baja coordinación.

Estas consideraciones se aplican directamente a modelos en que las fuerzas centrales (de dos cuerpos) entre los átomos más cercanos son dominantes, aunque fuerzas adicionales son necesarias para que las estructuras abiertas sean estables, debido a fuerzas no centrales de corto rango o por interacciones entre átomos más lejanos. En estructuras simples, tales fuerzas reducirían el efecto de la vibración transversal porque hacen que los átomos se resistan a vibrar en esta dirección, aumentan su frecuencia y disminuyen su amplitud. Así, la NTE estará favorecida cuando estas fuerzas sean pequeñas, incluso aún cuando su valor sea suficiente para estabilizar la estructura. Por tanto, si un material posee una NTE pronunciada indica que está muy cerca a la inestabilidad estructural y esto es lo que ha llevado a estudios que relacionan el fenómeno de amorfización por presión que sufren algunos materiales con NTE [5].

En cristales con estructuras más complejas hay una fuerte competencia entre los dos mecanismos vibracionales que contribuyen a la expansión térmica, por lo que la interpretación de este fenómeno es mucho más fácil cuando alguno de los dos mecanismos es dominante. Por ejemplo, enlaces entre algunos pares de átomos pueden ser tan fuertes que son efectivamente rígidos, de tal forma que el movimiento relativo a lo largo de la dirección del enlace es prohibido, así que no hay aportes de vibraciones longitudinales. Sin embargo, sí existe movimiento relativo transversal al enlace cuando este realiza libraciones. La Figura 1.5 muestra un enlace rígido de longitud R , librando alrededor de la dirección Ox .

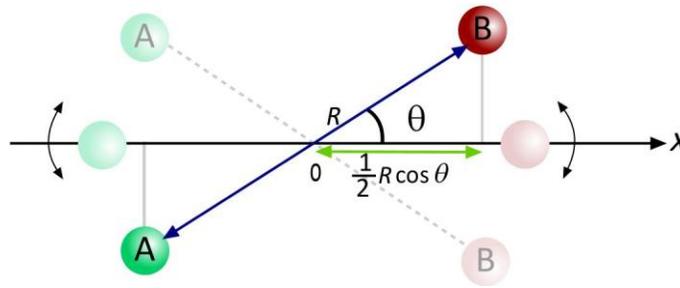


Figura 1.5. Libración de un enlace de longitud fija R , entre los átomos A y B.

Aunque la longitud real del enlace, R , es fija, la longitud aparente del mismo está reducida por un factor $(\frac{1}{2} R \cos\theta)$ que depende del ángulo θ entre la dirección Ox y la dirección a lo largo del enlace, de tal forma que se reduce conforme la amplitud libracional aumenta con la temperatura. Se ha conocido que este mecanismo es responsable por la expansión térmica negativa en algunos polímeros cristalinos y recientemente la teoría se ha extendido a materiales con estructuras cristalinas que pueden ser representadas por poliedros, que consisten de grupos de átomos más o menos rígidos, normalmente tetraedros u octaedros.

Como resultado, enlaces entre pares atómicos y estructuras cristalinas que favorezcan las vibraciones transversales más que las longitudinales contribuyen a NTE. Por ejemplo, los **enlaces iónicos** son enlaces rígidos que no presentan tendencia a vibraciones longitudinales pero que, dependiendo de la estructura cristalina, podrían presentar mayor posibilidad de vibrar en forma transversal. Asimismo, **estructuras cristalinas abiertas y representaciones de redes cristalinas con poliedros**, contribuyen a NTE debido a que estas distribuciones brindan mayor libertad a movimientos transversales [1,3].

Muchos estudios en estructuras cristalinas han demostrado que arreglos en los cuales se interconectan tetraedros y octaedros por los átomos situados en sus vértices, adaptan vibraciones de baja frecuencia de estos poliedros que involucran libraciones cooperativas de unidades rígidas y que a su vez pueden dar origen a expansión negativa. Además,

debido a que las unidades rígidas vecinas están conectadas a través de un único átomo compartido en el enlace, existen mayores posibilidades que las orientaciones medias cambien con la temperatura, aportando un mecanismo adicional para la expansión térmica, pues la distancia promedio entre los centros de los poliedros va disminuyendo conforme aumenta la temperatura. El movimiento hacia adelante y atrás descrito por estos poliedros se puede observar en la Figura 1.6 y da origen a una contracción térmica.

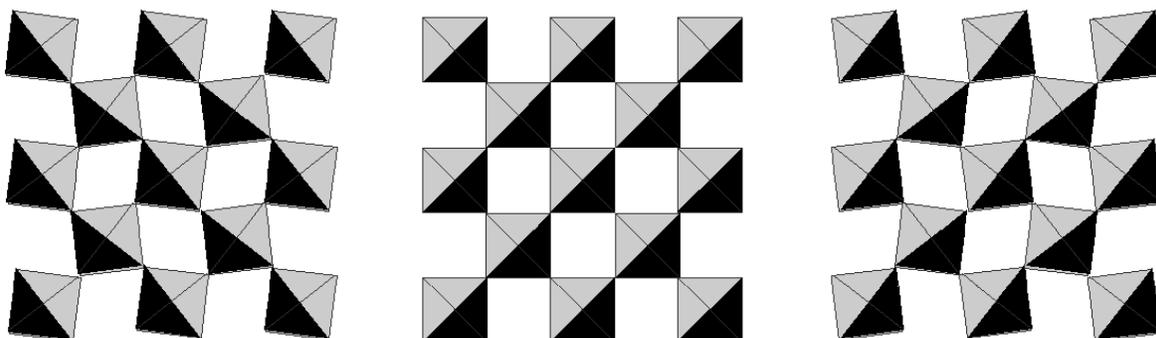


Figura 1.6. Modelo de modos de unidades rígidas (RUMs) [3].

Un modelo significativo desarrollado para estudiar estructuras de poliedros, especialmente en óxidos, se basa en mostrar que muchos de estos materiales están conformados por poliedros más o menos rígidos (SiO_4 , WO_4 , ZrO_6 , etc.) unidos por sus esquinas por oxígenos compartidos [6]. Las vibraciones transversales de amplitud considerable de los oxígenos pueden ocurrir únicamente a través de libraciones acopladas de los tetraedros y octaedros que conforman la estructura. A tales vibraciones se les ha denominado Modos de Unidades Rígidas – RUMs (por sus siglas en inglés - *Rigid Unit Modes*), que no involucran cambios en las distancias y ángulos de los enlaces dentro de las unidades rígidas, así que tienen amplitudes grandes y bajas frecuencias.

Esta aproximación ha sido desarrollada extensamente por Martin Dove y colaboradores [6] de la Universidad de Cambridge y está íntimamente relacionada con la teoría estándar de Grüneisen. Un análisis detallado es necesario para identificar si un tipo de estructura puede ser modelada por medio de RUMs y de qué tipo específico de estructura se trata.

Algunos materiales no presentan exactamente RUMs sino muchas vibraciones que involucran libraciones de los enlaces con pequeñas distorsiones de los poliedros, a lo que se le llama Modos de Unidades Cuasi – Rígidas – QRUMs (por sus siglas en inglés – *Quasi Rigid Unit Modes*) y también pueden generar expansión térmica negativa.

Inicialmente el análisis de RUMs fue desarrollado para entender las transiciones de fase en minerales de silicatos de aluminio, cuya estructura contenía tetraedros unidos por los vértices. Posteriormente se aplicó este modelo a diferentes minerales con estructuras cristalinas que pueden ser descritas por una serie de poliedros interconectados entre sí, como en el caso del ZrW_2O_8 .

2. TUNGSTATO DE ZIRCONIO

El cristal de ZrW_2O_8 es cúbico bajo condiciones normales y es el ejemplo mejor conocido de amplia **expansión térmica negativa isotrópica** que persiste sobre un amplio rango de temperatura. Se puede obtener a partir de los óxidos de ZrO_2 y WO_3 por medio de un proceso de síntesis que se desarrolla a altas temperaturas, calentando estos precursores hasta unos 1470K, dejándolo un cierto periodo a esta temperatura, entre 2 y 4 horas y, posteriormente, enfriándola hasta temperatura ambiente por un proceso conocido como *quenching*. Este tratamiento térmico permite al material ser termodinámicamente estable en un rango de temperaturas que va desde las más bajas, cerca de los 0.5K, hasta al rededor de 1050K [2,3,7]. Sin este proceso, el compuesto resultaría ser estable únicamente a altas temperaturas, aproximadamente entre 1380K y 1500K. Otros procesos de síntesis se pueden estudiar con detalle en las referencias [8-12].

La estructura del ZrW_2O_8 , a temperatura ambiente, es cúbica centrada en las caras, con baja simetría, así que resulta ser descentrada en todo el cuerpo. Su parámetro de red es de 9.1575 Å y contiene 44 átomos por celda unitaria [2,13]. Está formada por tetraedros de WO_4 y octaedros de ZrO_6 unidos entre ellos por los vértices por átomos de oxígeno como puentes, de tal forma que cada unidad de ZrO_6 , ubicada en el origen de cada celda, comparte sus esquinas con 6 unidades de WO_4 diferentes, mientras que cada unidad de WO_4 comparte solo tres de sus esquinas con unidades de ZrO_6 . El oxígeno remanente de cada tetraedro de WO_4 tiene entonces una coordinación simple. Esta estructura se puede detallar en la Figura 2.1.

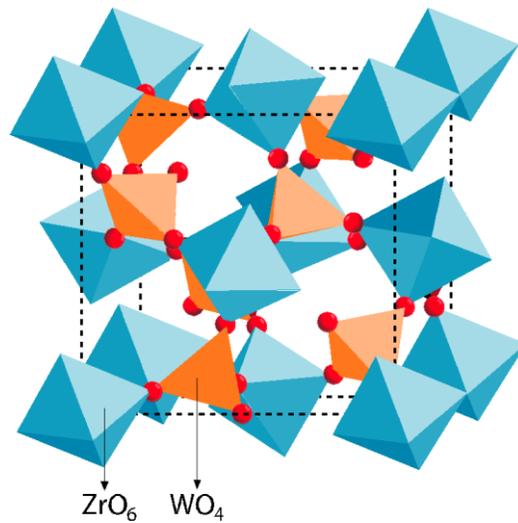


Figura 2.1. Estructura cristalina cúbica del α - ZrW_2O_8

Desde bajas temperaturas hasta cerca de los 370 K, el material se encuentra en una fase conocida como α - ZrW_2O_8 . Conforme su temperatura aumenta, el material sufre una lenta transición de fase de segundo orden, hacia una estructura desordenada llamada β - ZrW_2O_8 , aun cúbica pero centrada, donde el oxígeno terminal de los tetraedros WO_4 puede migrar hacia otro tetraedro revirtiendo la dirección en la que apunta uno de estos tetraedros. Asimismo, este material sufre una transición de fase inducida por una presión de cerca de 2 kbars, a temperatura ambiente, hacia una fase γ - ZrW_2O_8 , con simetría ortorómbica y donde el oxígeno remanente se mueve hacia una posición totalmente nueva [2]. A este último fenómeno se le conoce como amorfización por presión, que ya fue introducido en la sección 1.3 donde se discutió una posible relación entre este proceso y NTE [5].

Otras características del material que se pueden listar es que resulta ser aislante eléctrico a temperatura ambiente, aunque presenta cierta conductividad iónica después de su transición de fase. La magnitud de su conductividad es similar a la del dióxido de zirconio estable en estas mismas temperaturas (después de 370K). El material es insoluble en agua, no reacciona con HCl_{aq} y se descompone en NaOH_{aq} [2].

El coeficiente de expansión térmica volumétrica para este compuesto en todas sus fases siempre es negativo. Para su fase α -ZrW₂O₈, por encima de 50K y hasta alrededor de 350K, el coeficiente es de $\beta \approx -8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, siendo este su valor más negativo. Posterior a su transición de fase, entre 350K y 400K, la expansión es de $\beta \approx -4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, reduciendo su magnitud (menos negativa) debido tal vez a que la estructura desordenada reduce el número de RUMs y QRUMs. De forma similar, el coeficiente de expansión térmica para la fase γ -ZrW₂O₈ es negativo, con un valor de $\beta \approx -1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1,2].

2.1 ESTUDIOS PRELIMINARES SOBRE ZrW₂O₈

El tungstato de Zirconio, ZrW₂O₈, se sintetizó por primera vez en 1959 y sus propiedades de expansión térmica negativa fueron descubiertas alrededor de 1968 por Martinek y Hummel [7,9]. Sin embargo, no fue sino hasta abril de 1996 que Arthur Sleight y colaboradores de la Universidad Estatal de Oregon encontraron que este compuesto posee expansión térmica negativa (NTE) sobre todo su rango de temperatura, desde 2K hasta su temperatura de descomposición cerca de los 1050K [3].

A partir de esta fecha (1996), se han desarrollado muchos estudios acerca del fenómeno de NTE en este compuesto, intentando describir y modelar su comportamiento a nivel estructural. Actualmente existen muchas ideas en la literatura, algunas de ellas han sido investigadas a fondo por diferentes técnicas de análisis como dinámica de redes cuasi-armónicas, espectroscopía Raman y de alta presión y absorción de rayos X en estructura fina [1-7,9-12]. De acuerdo con estos análisis, algunos autores atribuyen el fenómeno de NTE en el compuesto a los mecanismos de RUMs, aunque otros autores argumentan una cierta contradicción con respecto a estos.

La mayoría de los modelos reconocen que la existencia de enlaces interatómicos fuertes son los principales responsables de estos mecanismos. La idea original describe que existen vibraciones transversales de los oxígenos en la unión Zr-O-W que, junto con el

hecho de que la longitud de los enlaces Zr-O y W-O tiene una dependencia débil con la temperatura, acercaría los átomos de Zr y W. Pryde y colaboradores [6] argumentan que este modelo debe extenderse para tomar en cuenta los movimientos correlacionados de los poliedros estructurales: rotaciones de los enlaces Zr-O y W-O deben estar acompañadas por rotaciones y translaciones de los poliedros ZrO_6 y WO_4 como si estos fuesen cuerpos rígidos, de acuerdo con el modelo y análisis de RUMs.

Sin embargo, está claro que la existencia de un oxígeno no enlazado a otro poliedro en cada una de las unidades de WO_4 aumenta la flexibilidad de la estructura y diferencia este compuesto de otros con características de contracción térmica similares y estructuras análogas como el ZrV_2O_7 . Análisis teóricos revelan familias de RUMs y QRUMs de grandes amplitudes y bajas frecuencias que se corroboraron con análisis de *scattering* inelástico de neutrones, calor específico y otros tipos de medidas [10,11,13].

2.2 POTENCIAL EMPÍRICO PARA EL ZrW_2O_8 ³

Mittal y colaboradores determinaron la forma de un potencial interatómico semiempírico para el Tungstato de Zirconio por medio de cálculos de dinámica de redes, el cual consiste de términos de tipo Coulombiano y de Born-Mayer a corto rango y una interacción atractiva de tipo Van Der Waals entre los átomos de oxígeno. Así, el potencial estaría descrito por:

$$V(r) = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{Z(k)Z(k')}{r} \right) + a \exp \left(\frac{-br}{R(k)+R(k')} \right) - \frac{C}{r^6} \quad (2.1)$$

donde r es la separación entre átomos de tipo k y k' , $Z(k)$ y $R(k)$ son la carga empírica y el parámetro del radio del átomo de tipo k , respectivamente, $a=1822$ eV, $b=12.364$ y $C=100$

³ Toda esta sección es tomada de la referencia [13].

eV.Å⁶. El término $\frac{C}{r^6}$ se aplica únicamente entre átomos de oxígeno. También se incluye un potencial covalente entre los átomos de tungsteno y oxígeno que es de la forma

$$V_{cov}(r) = -D \exp\left(\frac{-n(r-r_0)^2}{2r}\right) \quad (2.2)$$

Los parámetros para el ZrW₂O₈ derivados a partir de este potencial son $Z(\text{Zr})=2.2$, $Z(\text{W})=3.3$, $Z(\text{O})=-1.1$, $R(\text{Zr})=1.13 \text{ \AA}$, $R(\text{W})=1.21 \text{ \AA}$, $R(\text{O})=2.045 \text{ \AA}$, $D=5.0 \text{ eV}$, $n=29.4 \text{ \AA}^{-1}$ y $r_0=1.79 \text{ \AA}$.

Los potenciales de las ecuaciones (2.1) y (2.1) reproducen los parámetros estructurales del cristal en la fase cúbica en equilibrio y otras propiedades dinámicas, aunque poco satisfactorias respecto a los resultados experimentales.

2.3 APLICACIONES TECNOLÓGICAS PARA EL ZrW₂O₈

La principal aplicación que se ha planteado para los materiales con NTE como el ZrW₂O₈ es, en general, la de controlar la expansión térmica total en composites, ya sea compensando la expansión térmica positiva de un material o creando estos composites con un coeficiente de expansión térmica determinado. Los composites pueden formarse por uniones metal/óxido con NTE, polímero/óxido con NTE u óxido/óxido con NTE [2].

Son muchas las situaciones en que es necesario controlar la expansión térmica de algún dispositivo o material. Por ejemplo, en circuitos electrónicos existe la necesidad que la expansión térmica de la tarjeta del circuito impreso y de los disipadores de calor corresponda con la expansión térmica del silicio. Así, composites fabricados con epoxi/ZrW₂O₈ y Cu/ZrW₂O₈ están siendo investigados para esta aplicación. Existe también un fuerte interés en el uso de ZrW₂O₈ en composites para restauraciones dentales debido a que es necesario que estos componentes se acoplen con la expansión térmica del diente [2].

Asimismo, composites con expansión térmica nula serían de bastante utilidad para el desarrollo de mejores instrumentos en diversas configuraciones, por ejemplo, en instrumentos de electrónica de alto poder, óptica espacial, metrología, dispositivos de medidas de precisión donde las tolerancias, posiciones y/o forma de los componentes estructurales son críticas [12]. En muchas de estas aplicaciones es necesario que el material, además de tener un coeficiente de expansión térmica bajo o nulo, presente alguna otra propiedad mecánica o térmica adicional, como alta conductividad térmica, resistencia mecánica, conductividad eléctrica, entre otros. Por esta razón, los composites que están siendo desarrollados son construidos con una matriz que presente una propiedad de interés depositando materiales con NTE, como el ZrW_2O_8 .

Una de las aplicaciones que ya se encuentra en un estado de avance mayor es la de la utilización del ZrW_2O_8 en rejillas de Bragg para fibra óptica (FBG, por sus siglas en inglés, Fiber Bragg Grating), que se aplican comúnmente en varios componentes para realizar multiplexado de división de longitud de onda densa (DWDM, por sus siglas en inglés, *Dense Wavelength Division Multiplexing*). Un ejemplo es una fuente láser estabilizadora de FBG y varios dispositivos de DWDM usados en multiplexores, de-multiplexores y multiplexores ópticos de add-drop (OADM, por sus siglas en inglés, *Optical Add-Drop Multiplexer*). El problema que existe en sus actuales aplicaciones es que el incremento en la temperatura ambiente puede afectar el desempeño de la FBG, ya que depende del índice de refracción y el periodo de la rejilla para determinar la frecuencia central de la luz reflejada, parámetros que tienden a cambiar con la temperatura. Como consecuencia, un cambio en estos parámetros del dispositivo causa un incremento de la longitud de onda de la fibra óptica y la pérdida de su precisión. Por tanto, el desarrollo de FBG con ZrW_2O_8 puede compensar este efecto térmico y evitar la pérdida de precisión en el dispositivo [8].

3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X

La absorción de rayos X en estructura fina (XAFS, por sus siglas en inglés, *X-ray Absorption Fine Structure*) se refiere en detalle a cómo un átomo central absorbe rayos X con energías cercanas a niveles energéticos próximos a su núcleo. Las energías de los rayos X están entre 500 eV a 500 keV (longitudes de onda de 25 Å a 0.25 Å) en cuyo rango la luz es absorbida por la materia a través del efecto fotoeléctrico. En este proceso, un fotón de rayos X es absorbido por un electrón en un nivel interno fuertemente ligado de un átomo (como el nivel 1S o 2P) [14]. La Figura 3.1 muestra un esquema simplificado de la absorción de un fotón de rayos X.

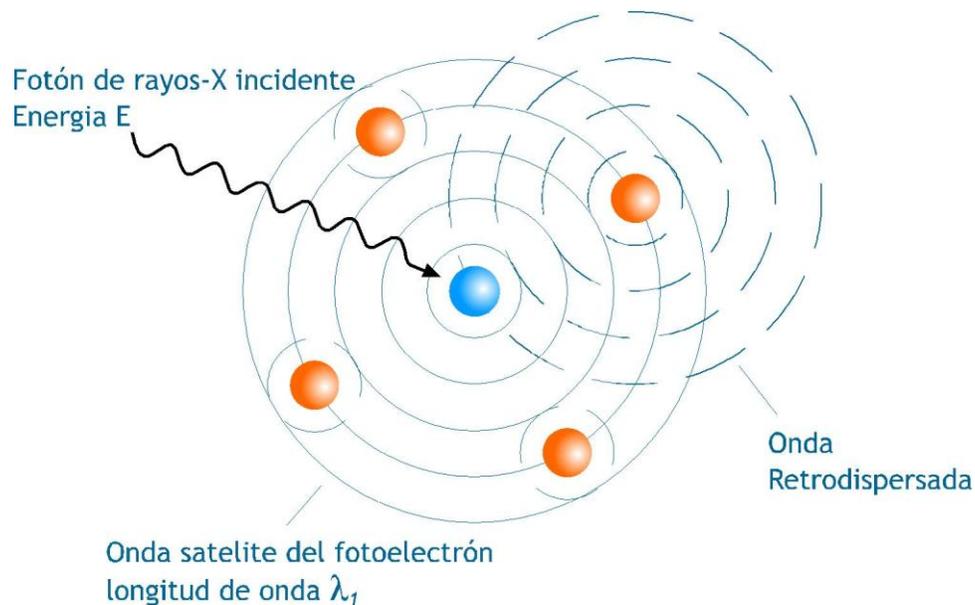


Figura 3.1. Representación del proceso de absorción del fotón de rayos X [14].

En este proceso un fotón de rayos X incide sobre el átomo central⁴ y desaparece. Para que un nivel electrónico cercano al núcleo participe en el mecanismo de absorción, la energía de ligación del electrón en ese nivel debe ser menor que la energía del fotón incidente, sin embargo, dependiendo de la energía del fotón, diferentes procesos pueden ocurrir. Si el nivel de energía de cierto electrón en el átomo central es igual a la energía del fotón de rayos X, existe un pico de absorción bien definido, llamado **borde de absorción**, correspondiente a la emisión de un fotoelectrón a los estados del continuo, por fuera de los estados energéticos donde los electrones están ligados al átomo.

La absorción debida a un nivel interno en un átomo recae en la existencia de un estado disponible para el fotoelectrón: un estado con la energía y momento angular exactos. Si no hay un estado disponible no habrá absorción desde ese nivel interno. No obstante, para energías menores que aquella del borde, existe absorción debido a que electrones de niveles superiores pueden ser promovidos al continuo, o también existe cierta probabilidad de transición del electrón desde un nivel cercano al núcleo a estados energéticos superiores a su fundamental [15].

Siempre que la energía del fotón de rayos X sea mayor que el nivel de energía en el que se encuentran los electrones más internos del átomo central, un electrón será liberado. Con la absorción de la energía del fotón E , el electrón sufre una transición hacia un estado no ligado en el continuo y por conservación de la energía, adquiere una energía cinética $(E-E_0)$, con E_0 siendo la energía potencial de ionización, es decir, la energía necesaria para liberar un electrón. Este proceso se muestra en la Figura 3.2 donde se visualiza un esquema de la absorción de un fotón y la emisión de un fotoelectrón. También se muestran algunos de los orbitales en los niveles de energía de los electrones más internos del átomo central: 1S, 2S, 2P_{1/2}, y 2P_{3/2} [15].

⁴ A lo largo de esta sección se hará referencia al átomo central como aquel átomo que absorbe el fotón de rayos X

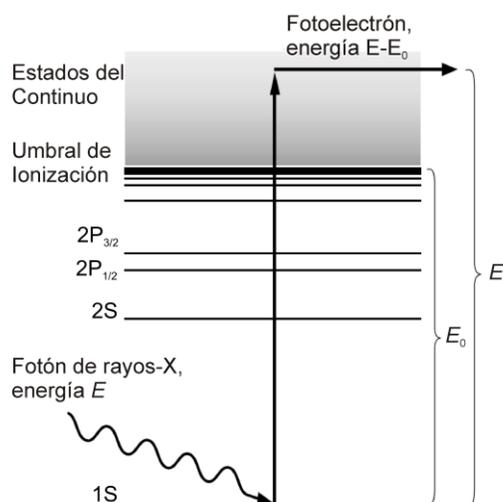


Figura 3.2. Diagrama esquemático de los niveles de energía de un átomo que absorbe la energía del fotón de rayos – X incidente.

El parámetro que mide el grado de absorción de radiación por parte de un átomo se conoce como **coeficiente de absorción** y se denota por μ . XAFS estudia cómo es la variación de este coeficiente como función de la energía que incide sobre el átomo central, dentro de ciertos rangos de interés, específicamente alrededor de un borde de absorción. El coeficiente de absorción que se mide con XAFS es en primera instancia una función suave que depende de parámetros atómicos, como la masa atómica A y número atómico Z , de la densidad de la muestra ρ y de la energía del fotón de rayos X que incide sobre el átomo, E , y está dado por la siguiente relación:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (3.1)$$

La fuerte dependencia de μ con Z y E es una propiedad fundamental de los rayos X y es la clave de muchas de las aplicaciones de la absorción de rayos X. Esta dependencia de parámetros atómicos da como resultado la existencia de un espectro de absorción para cada átomo que absorbe la energía de la radiación. Cada átomo tiene electrones a nivel

interno con energías de ligación muy bien definidas, por tanto las medidas de XAFS se pueden realizar seleccionando el elemento a analizar sintonizando la energía de los rayos X a un borde de absorción apropiado. Las energías de los bordes de absorción varían con el número atómico, pero tanto los niveles K y L_I, L_{II} y L_{III} (correspondientes a los primeros dos niveles de energía electrónicos, 1S y 2S, 2P_{1/2}, y 2P_{3/2}) pueden ser usados en el régimen de los rayos X duros (alrededor de 10 - 500 keV), así como los bordes de los niveles M (tercer nivel de energía electrónico) pueden utilizarse para elementos pesados en el régimen de rayos X suaves, lo que permite a la mayoría de los elementos ser estudiados con XAFS con energías entre 5 y 35 keV [14-15].

Siguiendo a la absorción, se dice que el átomo está en un estado excitado, teniendo vacío uno de los niveles electrónicos cercanos al núcleo y un fotoelectrón. El estado excitado decaerá eventualmente en unos pocos femtosegundos después de la absorción. Existen dos principales mecanismos de decaimiento del estado atómico excitado subsecuente a una absorción:

- Un proceso de fluorescencia de rayos X, en la cual un electrón de energía mayor llena el hueco a nivel interno, liberando un fotón de rayos X con energía bien definida. Las energías de fluorescencia emitidas de esta forma son características del átomo y pueden ser usadas para identificar estos en un cierto sistema y para cuantificar sus concentraciones. Es más probable que ocurran procesos de fluorescencia de rayos X en el régimen de rayos X duros (>2keV).
- El segundo proceso es dado por el efecto Auger en el que el electrón cae de un nivel electrónico mayor y un segundo electrón es emitido hacia el continuo. Este efecto es dominante para bajas energías de absorción de rayos X (<2keV)

Así, cualquiera de estos procesos puede usarse para medir el coeficiente de absorción, μ , aunque el uso de fluorescencia es más común [14-15].

Las variaciones en el coeficiente de absorción también van a depender de ciertas interacciones del fotoelectrón emitido por el átomo que absorbió la radiación, con los átomos vecinos a él, pues el fotoelectrón, con su carácter ondulatorio, puede sufrir esparcimiento⁵ por parte de ellos: el fotoelectrón puede esparcirse por los átomos vecinos y regresar al átomo que lo generó, como se observó en la Figura 3.1. Debido a que el coeficiente de absorción depende si existe un estado electrónico disponible (si existe un electrón en la posición del átomo a la energía y momento apropiados), la presencia del fotoelectrón retroesparcido por el átomo vecino altera el coeficiente de absorción, reflejándose en una serie de oscilaciones en el espectro. Los detalles de las oscilaciones dependen fuertemente de la vecindad, es decir, del ambiente local donde se encuentra el átomo debido a la existencia del fotoelectrón retroesparcido [14-15].

3.1 MEDIDAS DE XAFS

Una medida de XAFS es la medida de la dependencia de μ con la energía, siendo que esta última está dentro de los rangos cercanos a la energía de ligación de un nivel energético interno del átomo central. Las energías a las cuales aparecen los bordes de absorción son únicas para cada elemento y esto da la posibilidad de identificar la especie atómica que está absorbiendo la radiación, sintonizando la energía del fotón de rayos X a un borde de absorción apropiado. Sin embargo, para todos los procesos de análisis de XAFS, se requiere de una buena medida de $\mu(E)$, debido a que la absorción de rayos X en estructura fina es una pequeña parte de la absorción total y ciertos errores en la medida del coeficiente de absorción podrían degradar o incluso destruir la medida de XAFS [14-15].

⁵ En este caso y para describir todo el proceso de absorción de XAFS, esparcimiento hace referencia al *scattering* que sufre el fotoelectrón por parte del entorno atómico en el material.

Así, dadas las características y fundamentos en que se basa el funcionamiento de la técnica, las medidas de XAFS son realizadas con fuentes de radiación de rayos X intensas (con energías entre 500 eV a 500 keV) y sintonizables, como es posible de obtener gracias a los aceleradores sincrotrón. Por ejemplo, las pequeñas oscilaciones que se presentan en el espectro debido al entorno donde se encuentra el átomo que absorbe la energía, son perceptibles con precisión y exactitud gracias a la alta estabilidad del flujo de fotones de la radiación sincrotrón.

La energía electromagnética producida en este tipo de dispositivos es debida a la aceleración de electrones en un anillo a velocidades muy altas. Los sincrotrones aumentan la energía cinética de los electrones manteniéndolos en trayectorias circulares y, de acuerdo a la teoría electromagnética, una carga al acelerarse irradia energía. El electrón, debido a los cambios de dirección, emite radiación tangencialmente a su trayectoria circular. Cuando lo que se quiere es un electrón moviéndose a grandes velocidades, esta radiación significa una pérdida de energía. Por ello, cuando se iniciaba el uso de los sincrotrones se consideraba un desperdicio y un impedimento ya que la radiación se aleja del haz de electrones siguiendo una trayectoria rectilínea y tangencial al círculo de los electrones. Las pérdidas de energía por la radiación son a cuenta de la energía invertida y dificultan el proceso de llevar electrones a mayores energías.

Sin embargo, junto a la actitud de considerar al sincrotrón como una fuente de haces de electrones de alta energía empezó a crecer paulatinamente la de considerar la radiación emitida en los cambios de dirección de los electrones como lo más valioso. Así, nació la idea de aprovechar la radiación y, actualmente, hay tantos usuarios de este tipo de laboratorios en el mundo que ahora se construyen sincrotrones con la finalidad primaria de aprovechar la radiación [16].

La radiación sincrotrón tiene características de alta intensidad, brillo y alto flujo de fotones (alrededor de 10^{18} - 10^{20} fotones/s/mm² comparado con el valor de 10^8

fotones/s/mm² de un tubo de rayos X), continuidad (la luz se emite constantemente sin saltos energéticos violentos dentro del rango energético empleado en los experimentos), estable, polarizada y sintonizable (la energía de la radiación es ajustable a valores dentro del rango del espectro electromagnético entre la energía del infrarrojo, alrededor de 10meV, hasta los rayos gamma, cerca de 1MeV) [16-17]. La Figura 3.3 muestra un diagrama general de un acelerador sincrotrón.

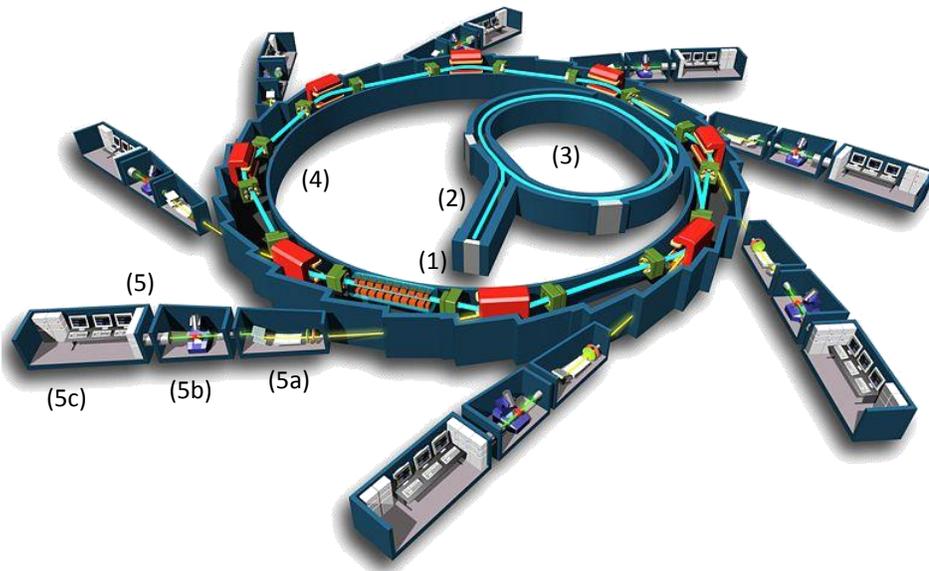


Figura 3.3. Diagrama general de un acelerador sincrotrón donde se aprecian el cañón de electrones (1), el LINAC o acelerador lineal (2), el booster (3), el anillo de almacenamiento (4) y la línea de luz (5) con sus respectivas partes: la cabina óptica (5a), la cabina experimental (5b) y la estación de control y trabajo (5c)⁶.

La luz sincrotrón comienza con un cañón de electrones (1), donde un cátodo produce electrones libres que son enviados a través de un orificio por un campo eléctrico de alta potencia. Este haz de electrones es dirigido hacia un acelerador lineal o LINAC – *Linear Accelerator* – (2), donde microondas y ondas de radio de alta energía cortan el haz en

⁶ Copyright © Chaix & Morel et associés, imagen usada con permiso de los autores.

pulsos y le dan mayor velocidad. El LINAC alimenta un anillo booster (3) que usa campos magnéticos para forzar a los electrones a viajar dentro de un círculo. Allí, ondas de radio son usadas para añadir aún más velocidad al haz, donde alcanzan una energía entre 1.5 GeV y 2.9 GeV, suficiente para producir radiación sincrotrón en el rango desde el infrarrojo, alrededor de 10 meV, hasta rayos X duros, cerca de 200 keV. A continuación el booster introduce el haz de electrones a un anillo de almacenamiento (4): un tubo con forma de dona que mantiene los electrones al vacío, libre de aire y otro tipo de átomos que pudiesen desviar el haz. Electroimanes controlados, con alta precisión, por computador curvan el haz para mantenerlo en su trayectoria circular, donde se incluyen cuadrupolos y sextupolos que focalizan el haz de electrones y lo mantienen absolutamente exacto y en su camino correcto [16-17].

La luz sincrotrón se produce cuando estos electroimanes desvían los electrones. Para aprovechar esta radiación es dirigida hacia una estación experimental o línea de luz (5) donde una serie de equipamientos electrónicos y ópticos la recogen y la llevan directamente hacia la muestra para que interactúe con ella y, dependiendo del mecanismo como se realice esta interacción, sea analizada por diversas técnicas de análisis experimental, como XAFS.

Cada línea de luz tiene una cabina óptica (5a), una cabina experimental (5b) y una estación de control y trabajo (5c). Una serie de instrumentos en la cabina óptica filtran, intensifican o manipulan la luz en cada estación para obtener las características correctas para cada tipo de experimento. La cabina experimental contiene el mecanismo de apoyo y el ambiente para el estudio de las muestras. Finalmente, la cabina de control permite a los investigadores recolectar los datos de los detectores y controlar los experimentos [16-17].

Un diagrama esquemático de una línea de luz para experimentos de XAFS se muestra en la Figura 3.4. La banda de energía de la radiación electromagnética correspondiente a los

rayos X, proveniente de un acelerador sincrotrón es dirigida hacia un monocromador, sea de doble cristal o channel-cut, ambos comúnmente fabricados de silicio, alineado un cierto ángulo θ con respecto al haz incidente. La red del cristal difracta los rayos X incidentes sobre él y solamente ciertas longitudes de onda λ_i específicas de esta radiación pueden satisfacer la condición de espacimiento de Bragg: $n\lambda_i = 2d\sin\theta$, con n siendo un entero positivo y d la distancia interplanar del cristal. Solo rayos X con energía $E_n = nhc/\lambda_i$, (c es la velocidad de la luz en el vacío y h la constante de Planck) pueden ser reflejados por el cristal y por lo tanto ser difractados, de tal forma que cambiando la orientación del cristal con respecto al haz incidente se puede realizar un barrido de longitud de onda de la radiación y por ende de su energía. Posteriormente, el haz monocromático pasa a través de una cámara de ionización que monitorea la intensidad I_0 del haz incidente absorbiendo un parte de ella, normalmente entre 50 - 90 % de la intensidad del haz. El haz remanente pasa entonces a través de la muestra y la medida de la absorción de la radiación se puede realizar por dos formas diferentes: transmisión y por procesos de decaimiento como fluorescencia [14-15].

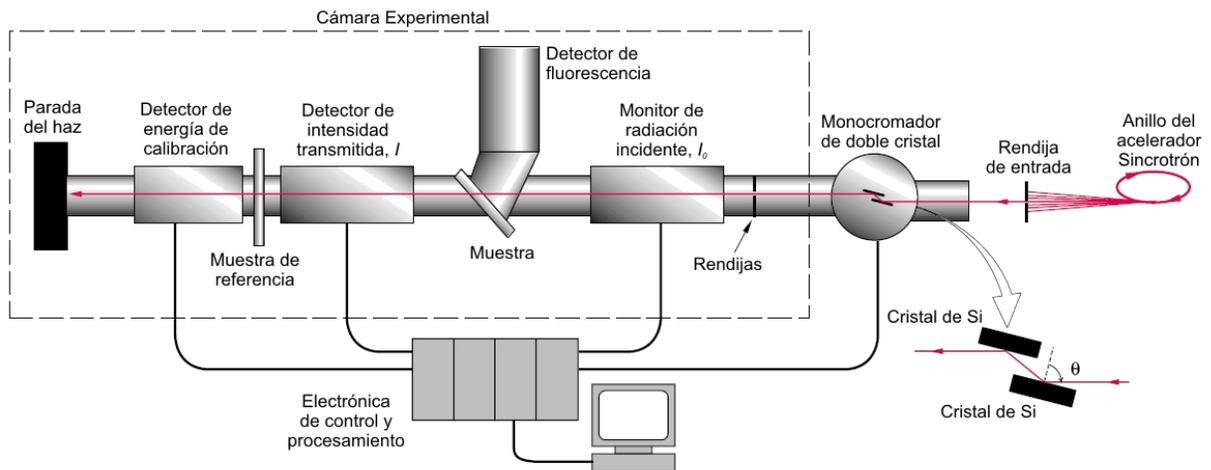


Figura 3.4. Diagrama de un montaje típico de XAFS [14].

A seguir se detallará el proceso de medida en modo de transmisión ya que fue el proceso empleado en la realización de este trabajo.

Para medidas en transmisión, un detector localizado detrás de la muestra, generalmente una cámara de ionización, registra la intensidad I del haz transmitido. De esta forma, para calcular la absorbancia de la muestra, se utiliza la ley de Beer-Lambert de la siguiente ecuación

$$I = I_0 e^{-\mu(E)t} \quad (3.2)$$

donde I e I_0 representan las intensidades del haz de rayos X registradas antes y después de pasar por la muestra, $\mu(E)$ es el coeficiente de absorción del material que depende de la energía de la radiación incidente, E , y t es el grosor de la muestra, parámetros que se representan en la Figura 3.5.

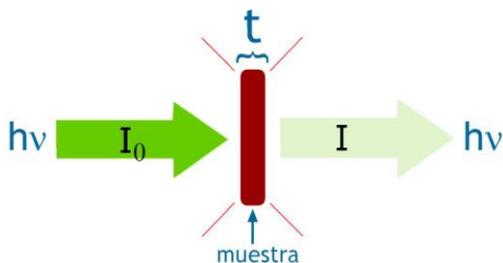


Figura 3.5. Ilustración del mecanismo de absorción de un fotón por parte de una muestra de grosor t , obedeciendo la ley de Beer–Lambert.

Por último, la muestra de referencia al final del montaje sirve para resolver imprecisión en la toma de los espectros, de tal forma que se registra una medida por transmisión sobre una muestra que contenga idealmente solo el tipo de átomo que está siendo medido (aquel cuyo salto de absorción se encuentra en el rango energético para el que se está tomando el espectro), para el cual se obtiene igualmente un espectro de absorción siguiendo la ley de Beer-Lambert y finalmente se compara con los espectros de la muestra de estudio como proceso de calibración [15].

Al medir I e I_0 en la muestra de estudio por procesos de transmisión se puede obtener, a partir de la ley de Beer-Lambert, una relación del coeficiente de absorción de la muestra como función de la energía del haz incidente así

$$\mu(E) = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.3)$$

de donde se obtendrá un espectro de absorción de la muestra. Un espectro típico de absorción de la energía se puede observar en la Figura 3.6 donde se identifican el salto de absorción y las dos regiones en las que se puede dividir el espectro: la región cercana al borde (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure), generalmente entre ± 50 eV alrededor del borde de absorción principal y la región extendida (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) que va desde 50 eV hasta 2000 eV por encima del borde de absorción. En esta figura también se identifican la función de fondo μ_0 , el salto de absorción medido a la energía de umbral E_0 , $\Delta\mu_0$ y las líneas pre y post-borde, parámetros que se describen en la sección 3.2 y 3.7 [15].

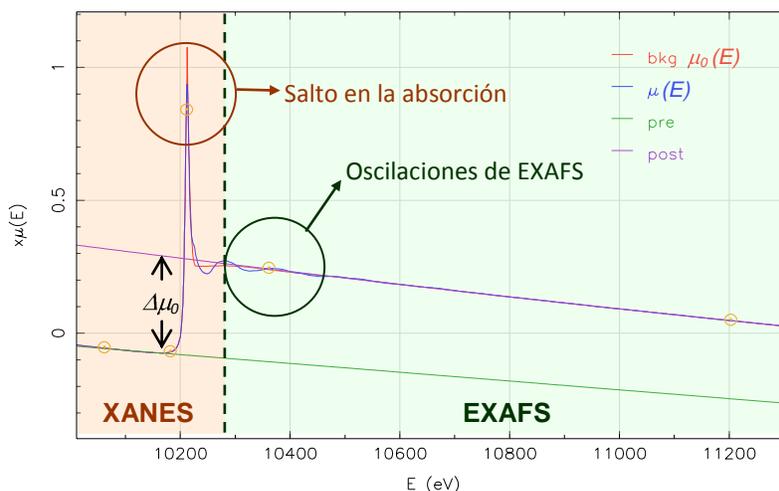


Figura 3.6. Uno de los espectros de XAFS obtenidos para el tungstato de zirconio a 20K en el borde W L_{III}

La descripción física de las dos regiones es básicamente la misma pero algunas aproximaciones y límites permiten interpretar el espectro extendido en una forma más cuantitativa que el espectro cercano al borde y esto se debe a que para la región de EXAFS existe una ecuación que parametriza lo observado en el espectro de absorción dentro de esta región, cosa que no existe para XANES. De un análisis de la señal de EXAFS obtenida en un espectro de absorción de rayos X puede extraerse cierta información estructural cuantitativa acerca de la estructura local del material, como distancias entre átomos vecinos, desorden térmico y estructural y parámetros relacionados con mecanismos vibracionales.

En la región de EXAFS, el espectro tiene numerosas pequeñas oscilaciones, que, como ya se introdujo anteriormente, se deben a la disposición de la vecindad del átomo que absorbe la radiación y a que esta afecta la probabilidad de absorción del fotón por el átomo central. La vecindad de los átomos afecta poco el estado final de los fotoelectrones ya que la energía cinética de estos es grande comparada con la energía de interacción con los átomos vecinos, que resulta ser del orden de los 3eV. Para modelar este comportamiento se puede utilizar la teoría de perturbaciones para construir una teoría sobre la física que involucra EXAFS [14-15].

3.2 TEORÍA Y ECUACIÓN DE EXAFS⁷

Más de 70 años han pasado desde que el fenómeno de EXAFS fue observado por primera vez y se ha llevado todo ese tiempo en entender con precisión y detalle qué información estructural puede ser extraída a partir de ella y en desarrollar una teoría cuantitativa. Los primeros progresos fueron impedidos por limitaciones experimentales de las fuentes de rayos X disponibles, además las interpretaciones teóricas no resultaban ser lo

⁷ Esta sección se ha tomado a partir de las referencias [15],[18] y [19]

suficientemente claras en ese tiempo, lo cual no es sorprendente pues un tratamiento completo depende de muchos detalles complicados de estructura atómica y molecular, esparcimiento electrón-átomo de alta energía, procesos de muchos electrones, estructura vibracional y desorden. En efecto, mucha de esta física solo ha sido revelada en los últimos 30 años y una teoría cuantitativa completa no fue desarrollada sino hasta la década pasada.

En los primeros estudios de la técnica, el origen preciso de EXAFS resultaba controversial. Inicialmente, debido a la alta difracción que sufren los electrones por la red cristalina, se interpretaron las oscilaciones de EXAFS en los cristales como un efecto de la densidad de estados, teoría que fue llamada de largo alcance. Sin embargo, la estructura muy fina presente en la densidad de estados debida al esparcimiento de Bragg de largo alcance es generalmente mucho más detallada de lo requerido para explicar EXAFS y por tanto, la búsqueda de un acuerdo entre los picos de EXAFS y las predicciones dadas por la teoría de largo alcance resultaron ser insatisfactorios.

Posteriormente se presentó una teoría alternativa para pequeñas moléculas basada en la influencia de los átomos vecinos en el elemento de matriz dentro de la regla de oro de Fermi, lo que constituye una teoría de corto alcance. Así, la estructura oscilatoria de EXAFS es atribuida a esta influencia.

Este tipo de teoría es la usada con más frecuencia para explicar el origen de EXAFS, aunque posteriormente se concluyó que ambas teorías pueden reconciliarse al introducir un tratamiento apropiado. Para una descripción detallada de la historia de la teoría de EXAFS véase la referencia [19].

La teoría de corto alcance refleja la naturaleza ondulatoria mecánico-cuántica del estado del fotoelectrón excitado final, es decir, que las oscilaciones en el espectro de XAFS son interpretadas como un fenómeno de interferencia cuántica. Para los electrones de los niveles interiores del átomo, que se encuentran altamente localizados, el elemento de la

matriz de transición es proporcional a la probabilidad $|\psi_k(r)|^2$ de que el fotoelectrón sea encontrado en el átomo donde el fotón es absorbido. La onda total ψ_k puede ser expresada en términos de una onda saliente emitida por el átomo central, más otras ondas que entran al mismo al ser retroesparcidas por los átomos vecinos. El fotoelectrón saliente puede verse como una onda cuántica que se propaga por todo el sólido, similar al efecto que sufre el agua en un estanque cuando se le lanza una roca y se crea una onda esférica sobre su superficie y a su vez esta onda se refleja sobre algunos obstáculos en el estanque y regresa hacia el punto del impacto de la roca. Así, otros átomos reflejarán la onda del electrón hacia el átomo de donde salió originalmente. Para una onda reflejada en forma recta por una capa de átomos vecinos, la diferencia de fases entre las componentes de las ondas es aproximadamente $2kR$, donde R es la distancia a la capa de átomos y $k \sim 1/\lambda$ es el número de onda del fotoelectrón, λ siendo la longitud de onda de De Broglie. Así, λ disminuye conforme la energía aumenta y la modulación en μ surge de interferencias constructivas y destructivas alternantes entre estas componentes, a medida que la energía del fotón varía. Este proceso de modulación se puede observar en la Figura 3.7.

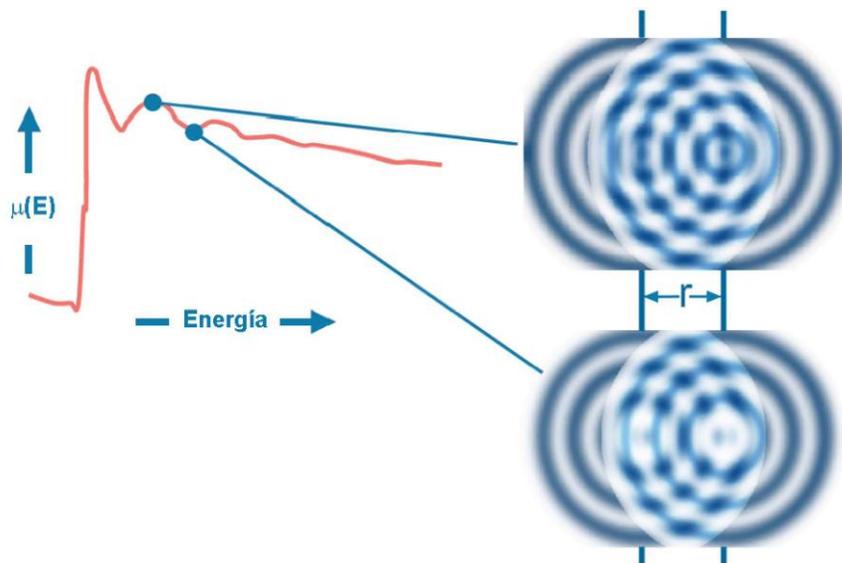


Figura 3.7. Modulación de la absorción de rayos X y generación de las oscilaciones de EXAFS [20].

La cantidad de interferencia también depende de la intensidad con que se refleje el fotoelectrón por parte de los átomos vecinos (amplitud de retroesparcimiento) y del número de puntos de esparcimiento.

Esta teoría de corto alcance enuncia cómo la absorción de rayos X, $\mu(E)$ está gobernada por la regla de oro de Fermi, en términos de un producto entre un elemento de matriz de transición, $\left| \langle i | H_{int} | f \rangle \right|^2$, y la densidad de estados de los niveles de energía disponibles, $\rho(E)$, así:

$$\mu(E) \propto \left| \langle i | H_{int} | f \rangle \right|^2 \rho(E) \quad (3.4)$$

donde $|i\rangle$ representa el estado inicial (un rayo X, un electrón en un nivel cercano al núcleo y ningún fotoelectrón), $|f\rangle$ es el estado final (no rayo X, un hueco en un nivel cercano al núcleo del átomo y un fotoelectrón) y H_{int} es el término de interacción. Se puede expandir $|f\rangle$ en dos partes, una correspondiente al átomo solo (sin entorno), $|f_0\rangle$ y otra correspondiente al efecto de los átomos vecinos, $|\Delta f\rangle$ como

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle \quad (3.5)$$

Se puede asignar un $\mu_0 = \left| \langle i | H_{int} | f_0 \rangle \right|^2$ como la absorción del átomo solo, que depende únicamente de este, como si no existiera un entorno atómico a su alrededor.

Para el entorno atómico se puede definir entonces una **función de EXAFS de estructura fina**, $\chi(E)$. Esta función se relaciona con el coeficiente de absorción del átomo central como

$$\mu(E) = \mu_0(1 + \chi(E)) \quad (3.6)$$

y

$$\chi(E) \propto \langle i | H_{\text{int}} | \Delta f \rangle \quad (3.7)$$

El término (3.7) puede ser trabajado a partir de integrales, teniendo en cuenta que el H_{int} se reduce a un término proporcional a e^{ikr} , con k siendo la magnitud del vector de onda del fotoelectrón, además, el estado inicial es un nivel nuclear altamente ligado que se puede aproximar a una función Delta y el cambio en el estado final es simplemente la función de onda del fotoelectrón esparcido, $\psi_{\text{scatt}}(r)$. Después de una completa ampliación de la teoría de EXAFS y de algunas aproximaciones y estructuraciones [14-15, 19], se puede obtener una **ecuación para EXAFS** que se expresa como

$$\chi(k) = \sum_R S_0^2 N_R \frac{|f(k)|}{kR^2} \text{sen}(2kR + 2\delta_c + \phi) e^{-\frac{2R}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma^2 k^2} \quad (3.8)$$

donde R representa las distancias interatómicas, N_R es el número de coordinación (o número de puntos de esparcimiento equivalentes), σ^2 es el cuadrado del desplazamiento relativo promedio (MSRD – por sus siglas en inglés, *Mean Square Relative Displacement*), que resulta ser dependiente de la temperatura y que también incluye efectos debidos a desorden estructural. Adicionalmente, $f(k) = |f(k)|e^{i\varphi(k)}$ incluye propiedades de esparcimiento del átomo vecino siendo $f(k)$ la amplitud de esparcimiento y $\varphi(k)$ el cambio de fase del fotoelectrón esparcido al llegar de nuevo al átomo central. Estos factores dependen del número atómico Z del átomo vecino, lo que hace a EXAFS sensible a la especie atómica del entorno para el átomo que absorbe la radiación. δ_c es el cambio de fase de la onda parcial del estado final en el átomo central y $\lambda(k)$ es el camino libre medio en el proceso de XAFS, que corresponde a qué tan lejos viaja normalmente el fotoelectrón antes de ser esparcido inelásticamente y antes que el hueco nuclear sea llenado. El camino libre medio es típicamente de 5 Å a 30 Å y tiene dependencia significativa y universal con k . S_0^2 es un factor de amplitud total correspondiente a un

efecto de muchos cuerpos debido a la relajación del sistema en respuesta a la creación del hueco en el nivel interno. Aunque S_0^2 depende débilmente de la energía, normalmente se aproxima como una constante.

De acuerdo con esta ecuación, las oscilaciones en el espectro de XAFS pueden ser usadas para obtener información cuantitativa de la estructura local cerca del átomo central, ya que tiene involucrada información acerca de las distancias interatómicas entre primeros vecinos, números de coordinación y fluctuaciones en las distancias de los enlaces. Por tanto, la fórmula (3.8) provee una parametrización conveniente para ajustar datos experimentales de EXAFS a la estructura local atómica alrededor de un átomo central.

La dependencia de la estructura oscilatoria con las distancias interatómicas y la energía, se reflejan claramente en el término $\sin(2kR)$. El decaimiento de la onda debido al camino libre medio o a un tiempo de vida finito del fotoelectrón (incluyendo el tiempo de vida del hueco en el nivel atómico interno) está incluido en el término exponencial $e^{-2R/\lambda}$. Este factor explica el relativo corto rango (generalmente de unas decenas de angstroms o un tiempo de vida inverso de unos pocos eV) en un material examinado por un experimento de EXAFS y tiene relación con que la onda original saliente del fotoelectrón excitado va desvaneciéndose conforme se aleja del átomo central hasta que llega a ser muy débil como para ser reflejada por átomos muy distantes. Las ondas reflejadas que regresan al átomo central también sufren este tipo de extinción. La fuerza o intensidad de las ondas de interferencia reflejadas depende del tipo y número de átomos vecinos y está representada en (3.8) por la amplitud de retroesparcimiento $|f(k)|$ y por tanto es primariamente responsable por la magnitud de la señal de EXAFS. Otros factores, llamados los factores de onda esférica $1/kR^2$ y términos de camino libre medio, son secundarios pero importantes para el comportamiento cuantitativo de la amplitud de EXAFS. El factor de fase $\varphi = \arg f(k)$ refleja la naturaleza ondulatoria mecano-cuántica del retroesparcimiento.

Una contribución mayor a la fase total está dada por el cambio de fase δ_c en el átomo central ya que el fotoelectrón ve dos veces el potencial creado por este átomo. Estos cambios de fase se tienen en cuenta para la corrección en la diferencia entre las distancias interatómicas medidas y geométricas, que son típicamente de unas cuantas decenas de angstrom y deben ser corregidas ya sea por referencias teóricas o experimentales estándar.

3.3 FACTOR DE DEBYE – WALLER Y DESORDEN EN EXAFS⁸

El factor de Debye – Waller está dado en buena aproximación por $e^{-2\sigma^2 k^2}$ en la ecuación de EXAFS (3.8) y es un factor que aparece debido a los efectos térmicos que causan un movimiento de los átomos en el cristal alrededor de su posición de equilibrio. Por tanto, este factor representa los efectos de desorden en la amplitud de la señal de EXAFS. En este factor, σ^2 corresponde al desplazamiento cuadrado medio relativo (MSRD, por sus siglas en inglés – *Mean Square Relative Displacement*) entre el átomo central y el átomo vecino. Este leve movimiento hace desvanecer el marcado patrón de interferencia del término $\sin(2kR)$, rápidamente variable y que se observaría si los átomos estuviesen inmóviles. Los efectos del desorden estructural son similares y brindan una contribución positiva a σ^2 . Este efecto del factor de Debye – Waller es más pronunciado cuando la longitud de onda del fotoelectrón es más corta y, por tanto, corta la señal de EXAFS en una energía suficientemente larga, por encima de $k \sim 1/\sigma$, lo que es típicamente del orden de 10 \AA^{-1} . Así, el factor de Debye – Waller es esencial en EXAFS pero es frecuentemente despreciable en XANES, donde $\sigma^2 k^2 \ll 1$. Además, debido a que σ^2 generalmente aumenta con la temperatura T (las vibraciones son más grandes a altas temperaturas), la

⁸ Esta sección es basada en las referencias [19] y [21]

señal de EXAFS tiende a “disiparse” para altas temperaturas, siendo confinado a regiones cortas y sucesivas de baja energía.

La peculiar sensibilidad del MSRD a la correlación del movimiento vibracional en un cristal fue reconocida en los primeros inicios de la teoría de EXAFS, sugiriendo el uso de esta técnica para probar algunas relaciones entre las señales medidas y cálculos *ab-initio* o modelos teóricos. En una forma más general, la dependencia con la temperatura del MSRD provee una medida de la constante efectiva de fuerza elástica del enlace entre el átomo central y el átomo vecino y puede emplearse para estudiar la resistencia de los enlaces químicos. Adicionalmente, se mostró una mejora en las potencialidades de EXAFS con respecto a la aplicación del análisis del factor de Debye – Waller al introducir el método por expansión en cumulantes [21], lo que permite, en principio, distinguir y cuantificar las contribuciones anarmónicas al MSRD, llevando a una comparación más precisa con cálculos teóricos basados en aproximaciones armónicas. Una breve descripción del método por cumulantes se dará en la sección 3.5.

A pesar de estas consideraciones y los desarrollos realizados para introducir los efectos de desorden térmico y estructural y contribuciones de esparcimiento múltiple en el análisis de EXAFS, solo ocasionalmente se ha usado esta técnica para estudiar las propiedades vibracionales en sólidos.

El desorden térmico esparce las posiciones atómicas de los cristales en distribuciones tridimensionales cuyas aproximaciones armónicas están descritas por elipsoides térmicos Gaussianos. El tiempo de muestreo de un fotoelectrón de EXAFS ($\sim 10^{-16}$ s) es mucho menor que el periodo de vibración atómico ($\sim 10^{-13}$ s), así que un experimento de este tipo mide una distribución canónica unidimensional de distancias interatómicas instantáneas, $\rho(R)$, para cada capa de coordinación del átomo central. Esta distribución también incluye desorden estructural, de sitio y composicional.

Con estos parámetros de la función de distribución y aproximaciones de esparcimiento simple y de onda plana, la función de EXAFS normalizada para una capa de coordinación en un cristal sin orientación preferencial se expresa generalmente como

$$\chi(k) = S_0^2 \frac{N}{k} \operatorname{Im} \left[f(k, \pi) e^{-2i\phi} \int_0^\infty \rho(R) \frac{e^{-\frac{2R}{\lambda(k)}}}{R^2} e^{-2ikR} dR \right] \quad (3.9)$$

donde N es el número de coordinación, $f(k, \pi)$ es la amplitud compleja de retroesparcimiento, ϕ es el corrimiento en la fase en el átomo central, S_0^2 , factor de amplitud total, y λ , camino libre medio, donde estos dos últimos toman en cuenta efectos inelásticos intrínsecos (excitaciones en respuesta a la creación del hueco en el nivel electrónico interno) y extrínsecos (pérdidas en la propagación del fotoelectrón), respectivamente. Todos los factores dependientes de R hacen referencia a la distribución efectiva de distancias como

$$P(R, \lambda) = \rho(R) \frac{e^{-\frac{2R}{\lambda(k)}}}{R^2} \quad (3.10)$$

El problema básico del análisis de EXAFS es el ajuste de datos en (3.9) para obtener $\rho(R)$, a partir de una señal experimental de EXAFS, $\chi(k)$, o por lo menos sus principales parámetros estadísticos, como su valor medio y varianza. Estos últimos parámetros están relacionados con los llamados ‘cumulantes’, que se discutirán en la sección 3.5.

La introducción de pérdidas inelásticas y el factor de Debye-Waller fueron cruciales para el éxito de la teoría de corto alcance de XAFS. Además, en la representación de EXAFS dada por la ecuación (3.8), se mostró que la transformada de Fourier de XAFS con respecto a k corresponde a una función de distribución radial efectiva, con sus picos cerca de las distancias a los primeros vecinos.

Se han desarrollado otros adelantos en la técnica con tratamientos más acertados del fenómeno de esparcimiento del fotoelectrón cuando se mueve dentro del material. Por ejemplo, tomar en cuenta efectos de la curvatura de la función de onda del fotoelectrón, que en un principio se suponía como una onda plana, debido a que a grandes distancias, la curvatura de una onda esférica disminuye y se acerca cada vez más a una onda plana. A esta primera aproximación se le conoce como aproximación de onda plana y fue usada originalmente para llegar de una ecuación simple a la ecuación (3.8), cuya amplitud de esparcimiento $f(k)$ corresponde a la de una onda plana. Aunque la aproximación de onda plana también simplifica los cálculos, sus resultados generales contienen errores significativos tanto en la fase como en la amplitud.

A bajas energías o distancias cortas, donde la curvatura es más pronunciada, esta última aproximación no es acertada y, por ende, se construyó una teoría completa que incluía términos de múltiple esparcimiento que puede derivarse de la ecuación de EXAFS estándar, pero cambiando el término de amplitud $f(k)$ de una onda plana, por una amplitud de esparcimiento efectiva $f_{eff}(k,R)$. Esta corrección resulta importante para todas las energías en XAFS e introduce una aproximación de onda esférica asintótica que incorpora ampliamente los principales efectos de curvatura en la onda en la retroesparcimiento.

3.4 ESPARCIMIENTO MÚLTIPLE⁹.

Una debilidad evidente en la teoría fenomenológica de EXAFS es el hecho de tomar en cuenta solamente la reflexión del fotoelectrón por parte de los átomos vecinos directamente hacia el átomo central, llamada esparcimiento simple. En una forma más general, los átomos pueden reflejar el fotoelectrón hacia otros átomos y estos a su vez

⁹ Esta sección se describe a partir de la referencia [19]

hacia otros más, antes de regresar al átomo central. Es necesario tener en cuenta tal esparcimiento múltiple para un cálculo preciso del coeficiente de absorción de la mayoría de los materiales. En la Figura 3.8 se puede observar un diagrama de algunos caminos de esparcimiento múltiple en un material cristalino. Estos caminos están enumerados de acuerdo a su complejidad y longitud.

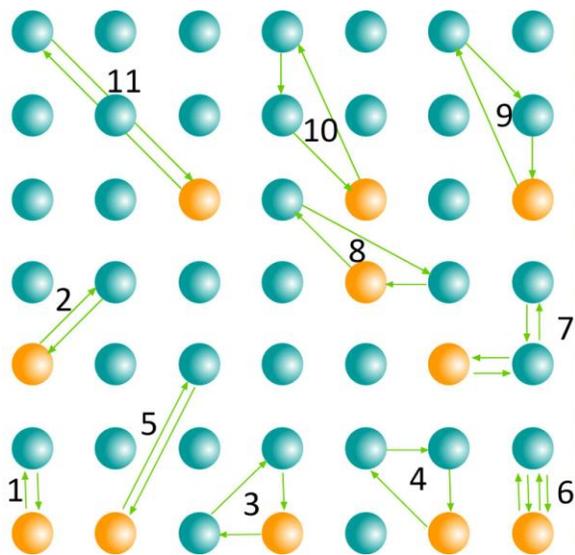


Figura 3.8. Esquema de los diferentes caminos por los que puede ser esparcido un fotoelectrón que sale del átomo central en un cristal, por el proceso de esparcimiento múltiple.

3.5 DATOS DE EXAFS Y PARÁMETROS DEL POTENCIAL EFECTIVO¹⁰

En la forma más general, se puede reescribir la ecuación de EXAFS como la parte imaginaria de una transformada de Fourier de una función de distribución radial para los vecinos cercanos $\rho(R)$, como en la ecuación (3.9). Esta expresión funciona para una

¹⁰ Esta sección está basada en la referencia [22]

temperatura fija para la muestra, sin embargo, en el límite clásico, se puede escribir la distribución radial como una probabilidad dependiente de la temperatura de encontrar un átomo en una posición $R=R_0 - r$, con r siendo la posición de un átomo relativo a la posición de equilibrio R_0 , usando un factor de Boltzmann como

$$\rho(r, T) = \exp\left[\frac{-\psi(r)}{k_B T}\right] \quad (3.20)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y $\psi(r)$ es la interacción efectiva promedio entre pares de átomos.

Esta interacción puede ser parametrizada por un potencial anarmónico unidimensional, realizando una expansión de este en potencias de r , como

$$\psi(r) = \frac{1}{2}ar^2 + br^3 + cr^4 \quad (3.21)$$

con “ a ” siendo la constante de fuerza del enlace, “ b ” el término de anarmonicidad y “ c ” una constante del potencial cuártico. Para esta aproximación, se asume que $\psi(r)$ no depende de la temperatura y que las excitaciones térmicas clásicas son dominantes. Debe enfatizarse que $\psi(r)$ no es un potencial de pares sino un potencial efectivo de pares que mide la interacción en la red, experimentada por los pares de átomos. La influencia de todos los otros átomos en el sólido está implícita en esta interacción en la red que constituye $\psi(r)$, a través del promedio térmico sobre sus distribuciones.

Aplicando logaritmo natural a la Transformada de Fourier de la distribución de distancias interatómicas $\rho(r, T)$ y expresándola como una serie de Taylor se obtiene la siguiente expresión

$$\ln \chi(k) = \sum_n^{\infty} (2ik)^n \frac{C_n}{n!} \quad (3.22)$$

De donde se tiene una ecuación en términos de los coeficientes C_n , que en la ecuación de EXAFS quedan como

$$\chi_s(k)k = S_0^2 N_s F(k) \exp(C_0 - 2k^2 C_2 + 2k^4 C_4 / 3 - \dots) \times \sin[2kC_1 - 4k^3 C_3 / 3 + \dots + \phi(k)] \quad (3.23)$$

Por tanto, se logra una señal de EXAFS parametrizada en términos de estos coeficientes C_n , llamados cumulantes. Estas cantidades pueden obtenerse de ajustes no lineales de los datos de EXAFS utilizando esta última ecuación, donde los parámetros de ajuste resultarían ser estos cumulantes. Adicionalmente, estos términos están relacionados con los momentos de la distribución $\rho(r, T)$, denominados como: el valor medio de la distribución (C_1), la variancia (C_2), sesgo o asimetría (C_3) y la curtosis (C_4) y dependen tanto de la temperatura, como de los parámetros del potencial, de la forma:

$$C_1 = \Delta R \approx \frac{-3bk_B T}{a^2} \left[1 + \frac{k_B T}{a^2} \left(\frac{45b^2}{a} - 32c \right) \right] \quad (3.24)$$

$$C_2 = \sigma^2 \approx \frac{k_B T}{a} \left[1 + \frac{k_B T}{a^2} \left(\frac{36b^2}{a} - 12c \right) \right] \quad (3.25)$$

$$C_3 \approx \frac{-6b(k_B T)^2}{a^3} \left[1 + \frac{k_B T}{a^2} \left(\frac{144b^2}{a} - 84c \right) \right] \quad (3.26)$$

$$C_4 \approx \frac{(k_B T)^3}{a^4} \left[\frac{108b^2}{a} - 24c \right] \quad (3.27)$$

De esta forma, los parámetros del potencial interatómico efectivo pueden ser extraídos de un ajuste simultáneo de la señal de EXAFS medida a diferentes temperaturas. Para este tipo de estudios es importante tomar un espectro a muy baja temperatura ya que este servirá de referencia como sistema de bajo desorden y asimetría, de donde se

pueden extraer las amplitudes de retroesparcimiento y corrimientos de fase para los demás espectros de la misma muestra.

3.6 MEJORAS COMPUTACIONALES PARA ANÁLISIS DE EXAFS¹¹

Quizá la influencia más importante de todas las mejoras a la teoría fenomenológica de corto rango fue el desarrollo de códigos computacionales *ab initio* rápidos para el cálculo de EXAFS, junto con la disponibilidad de computadores de mayor velocidad. Tales códigos reemplazaron la necesidad de tablas, donde se registraban parámetros estructurales de materiales conocidos y analizados y que eran utilizadas en un principio para el análisis de las señales de EXAFS, y dieron mayor precisión al tratamiento del entorno local que aquellas aproximaciones de átomo aislado en las que se basaban las tablas.

Así, para poder extraer más y mejor información general de la estructura atómica del material, más allá de la primera capa de coordinación, se ha comprobado que es crucial incluir efectos de esparcimiento múltiple. Por tanto, los programas computacionales desarrollados en la última década para el cálculo y análisis de EXAFS toman en cuenta aproximaciones, especialmente el esparcimiento múltiple, calculando los posibles caminos de esparcimiento que puede sufrir el fotoelectrón al salir del átomo central. La actual implementación de estos algoritmos en los códigos *ab initio* de EXAFS, conocidos como FEFF – llamado así debido a la amplitud de esparcimiento efectiva f_{eff} en la teoría – hacen que los cálculos de esparcimiento múltiple de XAFS sean más precisos.

Ejemplos de códigos son EXCURV, que incorpora algoritmos rápidos para cálculos precisos de efectos de esparcimiento simple, doble y triple de una onda curva e incluye herramientas de análisis de EXAFS; FEFF3 que mejora un conjunto de estándares teóricos,

¹¹ Esta sección se basa en las referencias [19] y [23]

como pérdidas inelásticas, efectos de la curvatura de la onda y un tratamiento *ab initio* del potencial molecular basado en densidades atómicas superpuestas y GNXAS que se basa en la agrupación eficiente de los caminos de esparcimiento múltiple para el análisis estructural.

En 2001, Matt Newville presentó su paquete computacional IFFEFIT (por sus siglas en inglés, Interactive FEFF Fitting) [23] que consta de una serie de programas interactivos para análisis de XAFS y combina algoritmos de análisis de XAFS de alta calidad, herramientas para manipulación de datos en general y visualización gráfica de los datos.

3.7 PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS DE EXAFS¹²

En esta sección se detalla el proceso de obtención de los espectros y su refinamiento para poder realizar el análisis de los datos aplicando la ecuación de EXAFS (3.8). Este proceso es descrito para medidas en modo de transmisión, que corresponden a las realizadas en este trabajo. Sus principales pasos se enumeran a continuación:

- **Conversión Intensidades Registradas a $\mu(E)$**

Los instrumentos de medida empleados registran intensidades de radiación incidente en la muestra I_0 , y transmitida, I , por tanto se utiliza la ecuación (3.3) para convertir estas intensidades a $\mu(E)$. Con este paso se corrigen errores sistemáticos en la medida, tales como efectos de auto-absorción y tiempo muerto del detector (aquel tiempo durante el cual el sistema no puede registrar otro nuevo evento, si este sucede).

¹² Las referencias para este apartado son [15] y [23].

- **Normalización de la función $\mu(E)$**

En este paso, se debe remover una función suave pre-borde de $\mu(E)$ (línea verde en la figura 3.6), con lo que se elimina información proveniente de absorciones diferentes a las del material de estudio, por ejemplo del instrumento y por absorción de otros bordes. Asimismo, es necesario remover una llamada función de fondo post-borde (línea morada en la figura 3.6) de donde se obtiene un dato aproximado de $\mu_0(E)$.

- **Identificación de la energía de umbral, E_0 y del salto medido en la absorción $\Delta\mu_0$**

La energía de umbral o energía del borde de absorción es aquella en la que aparece el salto en la absorción y se obtiene a partir de $\frac{d\mu(E)}{dE} = 0$. $\Delta\mu_0$ es el salto medido en la absorción $\mu(E)$ a la energía de umbral E_0 . Estos parámetros se observan en la figura 3.6. que corresponde a un espectro de $\mu(E)$ vs. E .

- **Obtención de la función de estructura fina de EXAFS, $\chi(E)$**

Tomando $\mu(E)$, $\mu_0(E)$ y $\Delta\mu_0$ se puede hallar $\chi(E)$ como

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (3.28)$$

- **Conversión de $\chi(E)$ a $\chi(k)$**

Debido a que EXAFS se entiende mejor en términos de la naturaleza ondulatoria del fotoelectrón creado en el proceso de absorción, la energía de los rayos X, E se transforma al vector de onda k del fotoelectrón, utilizando la expresión:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (3.29)$$

con E_0 siendo la energía del borde de absorción o energía de umbral y m la masa del electrón. Así, $\chi(k)$ es el **parámetro fundamental de EXAFS, que corresponde a las oscilaciones del coeficiente de absorción del material con respecto al número de onda k del fotoelectrón**. La figura 3.9(a) muestra la gráfica de $\chi(k)$ transformada del espectro de $\mu(E)$ de la figura 3.6.

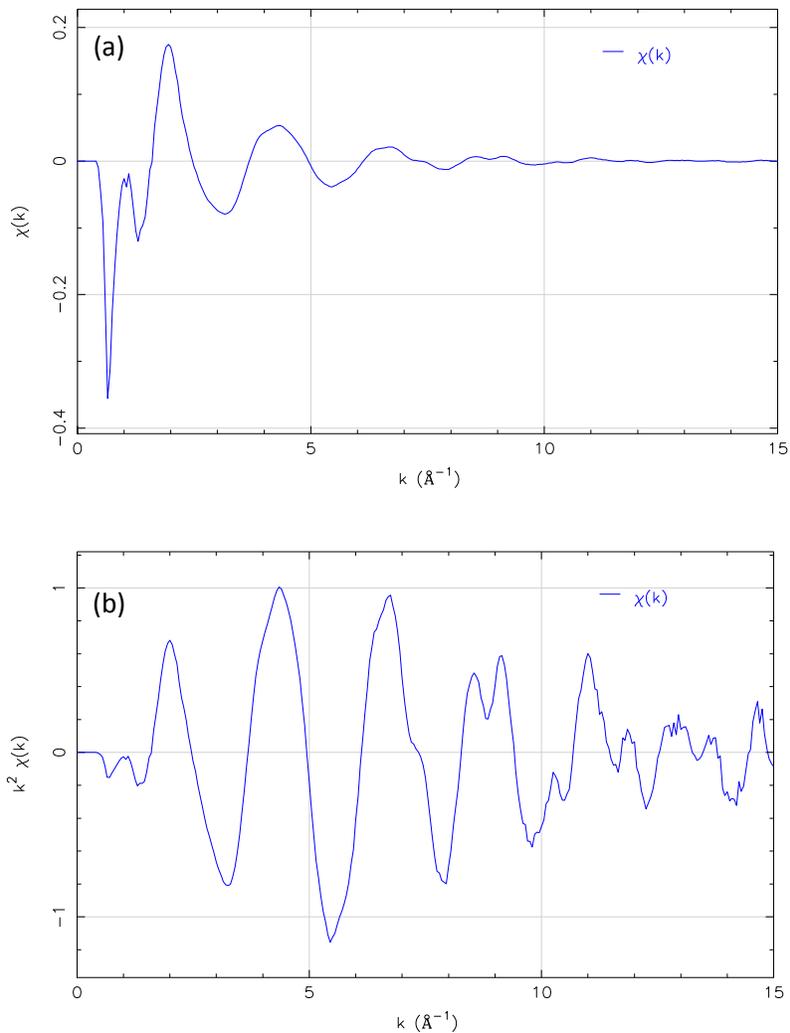


Figura 3.9. (a)Función aislada de EXAFS $\chi(k)$ para el ZrW_2O_8 , medida en el borde W L_{III} a 20K.(b)Función de EXAFS $\chi(k)$, multiplicada por k^2 .

Normalmente, para amplificar las oscilaciones mostradas en este espectro, $\chi(k)$ se multiplica por una potencia de k , típicamente k^2 ó k^3 . La figura 3.9(b) muestra una gráfica de $k^2\chi(k)$, donde se observa la ampliación de las oscilaciones en $\chi(k)$.

- **Trasformada de Fourier de $\chi(k)$**

Las diferentes frecuencias que componen las oscilaciones en $\chi(k)$ corresponden a los diferentes niveles de coordinación de vecinos cercanos al átomo central. Para la identificación y extracción de los parámetros estructurales del material de estudio, es importante tener una representación en el espacio de R de la función $\chi(k)$ a partir de su Transformada de Fourier. Esta representación muestra las distribuciones de distancias interatómicas alrededor del átomo central, dado por diferentes picos, que corresponden a las capas de coordinación alrededor de este átomo. La Figura 3.10 muestra la magnitud de la transformada de Fourier de $\chi(k)$ para las medidas en el borde W L_{III} a 20K.

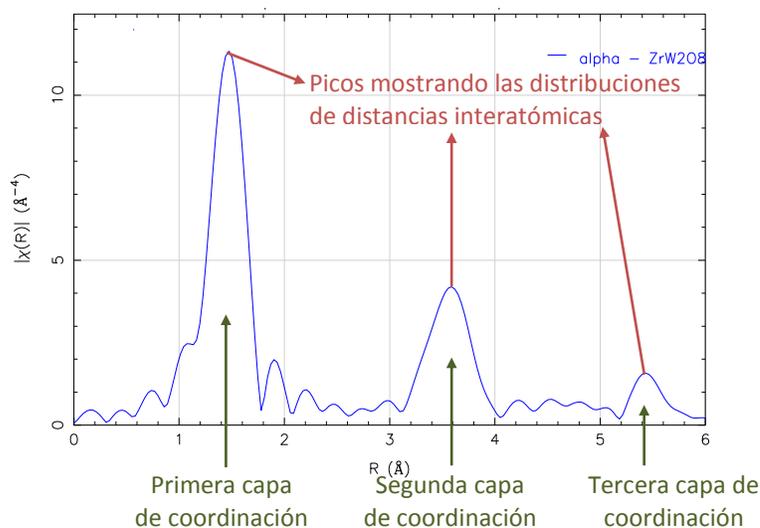


Figura 3.10. Magnitud de la transformada de Fourier de la función de EXAFS $\chi(k)$ para ZrW_2O_8 representada en la Figura 3.9.

Dado que la transformada de Fourier es una función compleja, con parte real e imaginaria, se acostumbra representar esta función utilizando su magnitud, tal y como se muestra en la Figura 3.10.

Estos primeros procedimientos se realizan de forma rutinaria en cualquier estudio de datos de EXAFS, usando programas computacionales como AUTOBK y ATHENA, que hacen parte del paquete de simulación IFEFFIT.

- **Ajuste de los datos a la ecuación de EXAFS (3.8)**

Las oscilaciones en $\chi(k)$ están descritas y modeladas de acuerdo con la ecuación de EXAFS (3.8). Al realizar un ajuste de los datos obtenidos a esta ecuación, se pueden determinar parámetros estructurales como el número de coordinación N , las distancias interatómicas R y el factor de Debye – Waller σ^2 conociendo la amplitud de esparcimiento $|f(k)|$ y el cambio de fase $\delta(k)$.

Así, antes de realizar los ajustes de los espectros de $\chi(k)$ a la ecuación de EXAFS, es necesario calcular teóricamente la amplitud de esparcimiento y el corrimiento de fase, usando uno de los diferentes programas computacionales como el programa FEFF. Los resultados de los cálculos de FEFF son almacenados en archivos simples que contienen los factores de esparcimiento y camino libre medio para un camino de esparcimiento dado, como los representados en la figura 3.8. Los cálculos en estos archivos pueden ser usados directamente en programas de análisis, como los que hacen parte del paquete computacional IFEFFIT.

Una vez se obtienen estos factores teóricos de esparcimiento, se pueden utilizar en la ecuación de EXAFS (3.8) para refinar los parámetros estructurales R , N y σ^2 y cambiar E_0 hasta que se tenga el mejor ajuste de los datos de $\chi(k)$. El refinamiento de estos datos se puede realizar con los datos medidos de $\chi(k)$ o con los datos arrojados por la transformada de Fourier, aunque resulta mejor trabajar en esta

última ya que trabajar en el espacio de R permite ignorar selectivamente capas de coordinación lejanas y evitar contaminación espectral de una señal de un pico hacia otra. Sin embargo, es posible ajustar los datos en $\mu(E)$, $\chi(k)$ y en la Transformada de Fourier inversa $\chi(q)$.

Aunque las medidas de XAFS pueden ser simples, un completo entendimiento de XAFS involucra una maravillosa mezcla de física y química moderna, y un completo manejo del análisis de datos puede ser un poco más desafiante. Aunque los fenómenos básicos están bien entendidos, el tratamiento teórico preciso está escasamente desarrollado y, en algunos aspectos, resulta ser un área de investigación activa. Por lo tanto, la habilidad de entender la estructura local que rodea un elemento en un ambiente desconocido depende de las habilidades de los experimentadores y sus destrezas analíticas. Estas complejidades comprenden capas de coordinación mezcladas o efectos de esparcimiento múltiple (en inglés, *multiple scattering*), donde el fotoelectrón puede ser esparcido por dos o más átomos antes de regresar al átomo central. Estos casos pueden ser incluidos en algunos modelos y programas de cálculo de los factores estructurales del material a estudiar.

4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE MEDIDAS DE XAFS

En esta sección se presentan los detalles de la realización de las medidas empleadas para este proyecto, describiendo los procesos de preparación y optimización de la muestra y la organización y montaje de los instrumentos empleados en la medición de los espectros. Asimismo, se muestran algunos de los espectros obtenidos en las medidas de XAFS.

4.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La muestra utilizada en las medidas fue tungstato de zirconio, ZrW_2O_8 en polvo, no sintetizado en el desarrollo de este proyecto. Las muestras fueron proporcionadas por el profesor Claudio Perottoni, PhD, de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

En primera instancia, la muestra fue finamente molida y tamizada para seleccionar los granos menores a 10 micrones en diámetro. Se emplearon dos diferentes métodos de adecuación de la muestra, de acuerdo con los rangos de temperatura de las medidas. Para bajas temperaturas (hasta 373K) el polvo fue dispersado en alcohol isopropílico y depositado homogéneamente en una membrana de Fluoruro de Polivinilideno marca Milipore[®] (polyvinylidene fluoride-PVDF). Para medidas a altas temperaturas, las muestras fueron dispersadas en Nitruro de Boro y comprimidas uniaxialmente en pastillas.

Para ambos casos, la masa de la muestra fue calculada de tal forma que se registrara en el espectro un salto en la absorción de $\Delta\mu \sim 1$, para cada borde a medir. Estas condiciones

son las mejores para optimizar la relación señal-ruido y minimizar los efectos del grosor de la muestra. El cálculo de la cantidad de muestra se realiza en uno de los programas que contiene el paquete IFEFFIT y depende del borde de absorción en que se va a medir.

4.2 ADECUACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS EN LA LINEA DE LUZ

Los espectros fueron tomados en la línea de luz D04B–XAFS–1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, en Campinas, SP, Brasil. Estas medidas se realizaron gracias a la participación en el Programa de Becas de Verano que ofrece anualmente este centro de investigación, en 2006, y el proyecto fue desarrollado bajo la asesoría del profesor Gustavo Azevedo, PhD, director del grupo de Fluorescencia y Absorción de Rayos X y coordinador de las líneas de luz XAFS1 y XAFS2 del LNLS.¹³

El montaje general realizado en la línea de luz del laboratorio es el mismo observado en la Figura 3.4. Las medidas se realizaron en modo de transmisión, utilizando los dos monocromadores de tipo channel-cut con los que cuenta la línea de luz:

- **Si (111).** Cristal monocromador que opera para energías entre 3.000 y 12.000 eV y fue usado para las medidas en el borde L_{III} del W (10207 eV)
- **Si (220).** Cristal monocromador que opera para energías entre 5.000 y 24.000 eV y fue usado para las medidas en el borde K del Zr (17998 eV).

En la Tabla 4.1 se listan las diferentes temperaturas a las que se trabajaron las medidas, tanto en el borde K del Zr como en el borde L_{III} del W. Debido al bajo flujo de fotones disponible para altas energías en la línea de luz del acelerador sincrotrón donde se realizaron las medidas (por encima de 15keV), la calidad de los datos obtenidos para el borde K del Zr fue mucho menor a la de los obtenidos en el borde L_{III} del W, basándose en la relación señal-ruido. De esta forma, y debido a la disponibilidad de tiempo que se tuvo

¹³ Para una amplia descripción del LNLS y sus instalaciones véase <http://www.lnls.br>.

en la línea de luz durante la toma de los espectros, se centró la atención y el análisis en las medidas del borde L_{III} del W, para el que se lograron mediciones tanto a altas como a bajas temperaturas, y solo se obtuvieron medidas del borde K del Zr para bajas temperaturas.

Tabla 4.1 Listado de temperaturas usadas en las mediciones de los espectros de XAFS para el ZrW_2O_8 , tanto en membrana como en pastillas de Nitruro de Boro para los bordes K del Zr y L_{III} del W.

Temperaturas para el borde K del Zr (en K) 17998 eV	Temperaturas para el borde L_{III} del W (en K) 10207 eV	
Membrana	Membrana	Pastilla de Nitruro de Boro
20, 50, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 373	20, 50, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 373	20, 150, 300, 473, 573, 673, 773, 873, 973

Para las mediciones a bajas temperaturas se utilizó un criostato de circuito cerrado de helio que se muestra en la Figura 4.1, donde se identifican la cámara del criostato (1), las conexiones para generar el vacío (2), la posición de la muestra (3) y la segunda y tercera cámara de ionización (4). La primera cámara de ionización se localiza detrás del criostato.

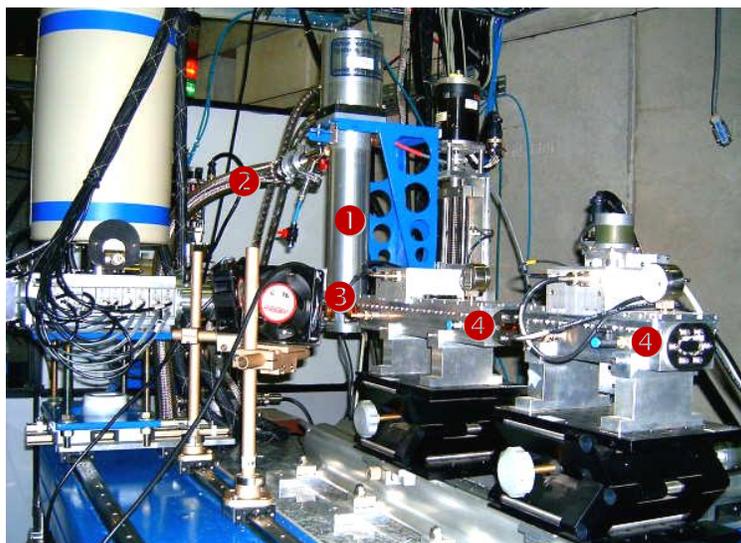


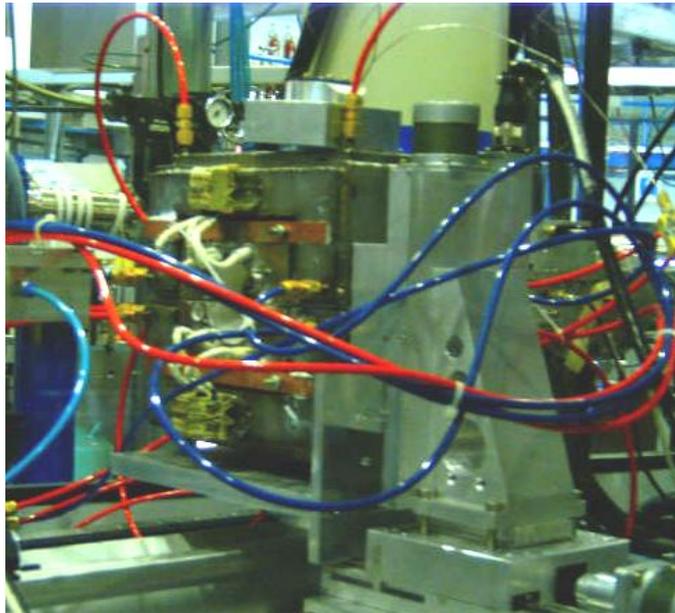
Figura 4.1. Fotografía del montaje en la línea de luz usando un criostato para bajar la temperatura de la muestra de ZrW_2O_8

Con este instrumento fue posible controlar la temperatura de la muestra entre 20K y 373K, dentro de un error de $\pm 1\text{K}$. La rampa de descenso de la temperatura empleada para la medida de los espectros fue de $\approx 50\text{K}$ en 20 minutos, es decir, alrededor de $2.5\text{K}/\text{min}$.

Las medidas a altas temperaturas fueron realizadas usando un horno de rápido calentamiento con lámpara halógena que se observa en la Figura 4.2a, junto con un esquema de su montaje en Figura 4.2b. La muestra en pastilla se situó en un porta muestras que se introdujo en el tubo de cuarzo, alineada de tal forma que quedara perpendicular al haz de rayos X. Este tubo se introdujo dentro del orificio de la cámara del horno y se selló en sus extremos con las tapas que se observan en la figura. Dentro de esta misma cámara se encontraban el sistema de calentamiento por lámparas halógenas, y el de refrigeración por circulación de agua. Las conexiones de entrada y salida del agua también se identifican en ambas figuras. Para la medición de la temperatura se utilizó una termocupla, que se observa en el esquema de la parte inferior de la figura, la cual se conectaba al dispositivo de control de temperatura que regulaba el sistema de calentamiento y refrigeración del horno.

Con este dispositivo se incrementó la temperatura de la muestra desde 473K hasta 973K, bajo un control de $\pm 1\text{K}$. La rampa de ascenso de la temperatura con este dispositivo fue de $\approx 50\text{K}$ cada 30min, es decir, una pendiente de subida de aproximadamente $1.7\text{ K}/\text{min}$. Este instrumento fue ubicado en lugar del criostato en el montaje de la línea de luz que se observa en la Figura 4.1.

(a)



(b)

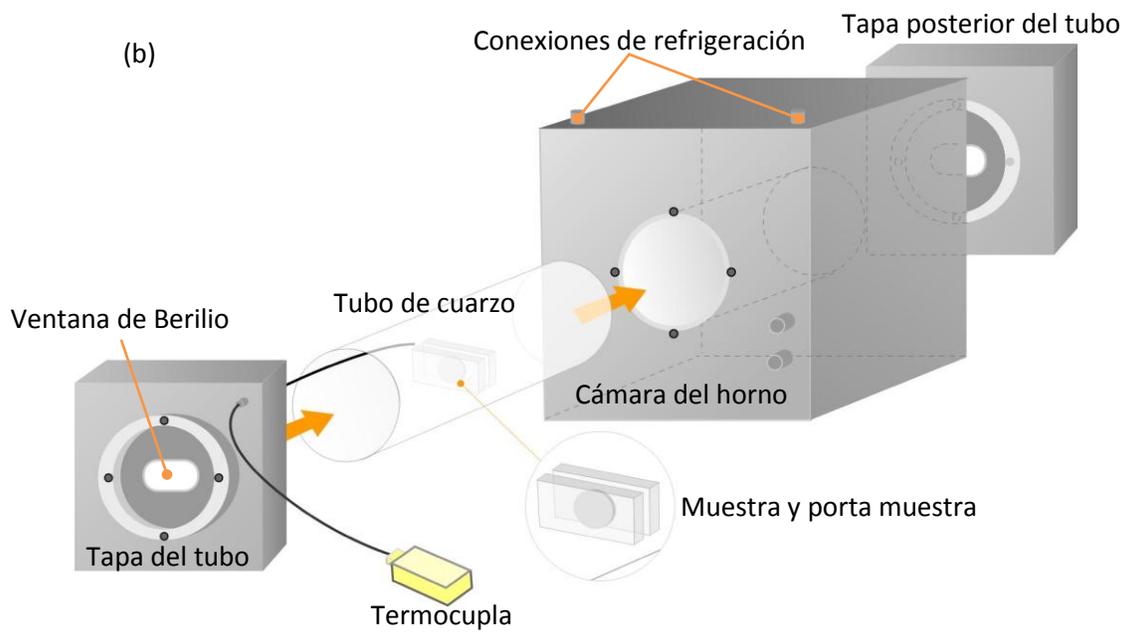


Figura 4.2 (a) Fotografía del horno usado para incrementar la temperatura de la muestra de ZrW_2O_8 . (b) Diagrama esquemático del horno y sus partes.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ESPECTROS OBTENIDOS

Se tomaron cuatro espectros por temperatura para poder sacar un promedio de ellos y asegurarse de obtener los datos acertados para cada temperatura medida. Los valores de las temperaturas a las que se realizaron las medidas, la cantidad de espectros y algunas repeticiones de medidas para rectificar los datos se fijaron, teniendo en cuenta el tiempo asignado para las mediciones en la línea de luz, de tal forma que fueran valores significativos y que permitieran obtener los resultados esperados.

Las primeras mediciones fueron para el borde K del Zr, realizando sus respectivas calibraciones y posteriormente para el borde L_{III} del W. Como se observa en la Tabla 4.1, fueron más las mediciones en este último borde que en el K del Zr, enfocándose entonces el análisis en esos espectros.

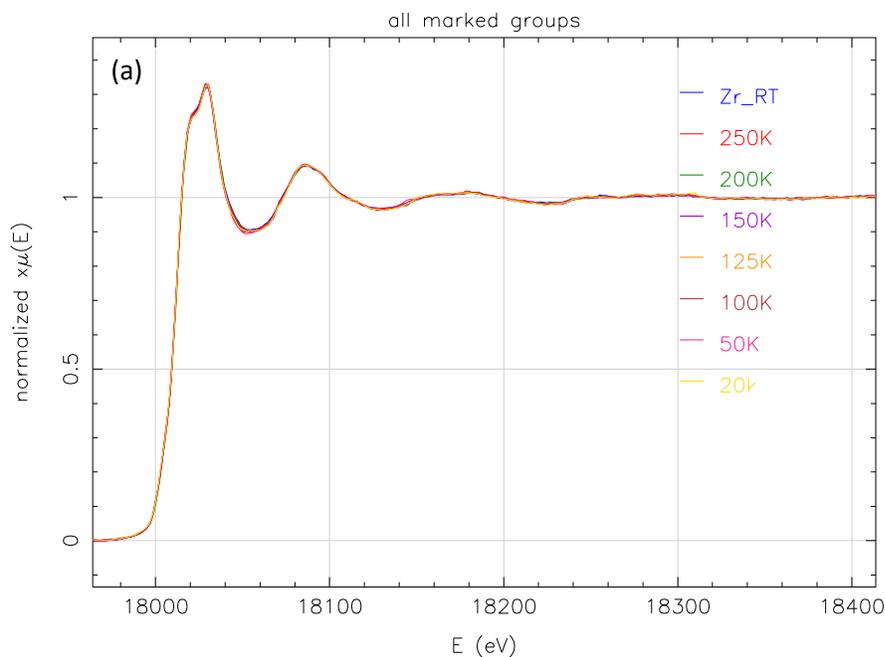
Posteriormente a la toma de los espectros se realizó una adecuación de los mismos para obtener su promedio para cada temperatura, realizando una alineación entre los cuatro espectros medidos, de tal forma que las energías a las que aparecían los bordes de absorción coincidieran entre ellos y a su vez coincidiera con la energía del borde de la muestra de referencia. El espectro que presentaba diferencias con los otros tres de su grupo era retirado para la obtención del promedio. Este último se obtuvo utilizando la función *merge* del programa ATHENA, donde se realiza la adecuación de los espectros.

El siguiente paso, antes del análisis de datos de EXAFS, como se discutió en la sección 3.7, es convertir las medidas experimentales de los datos de absorción total $\mu(E)$ en el espacio

de energía (E) a la función de interferencia $\chi(k)$ en el espacio del vector de onda del fotoelectrón (k). Este procedimiento de reducción involucra, entre los pasos más relevantes, remoción de funciones de fondo $\mu_0(E)$, conversión de E a k , normalización, multiplicación la función $\chi(k)$ por una potencia de k y realizar una transformada de Fourier de $\chi(k)$ para obtener los datos en el espacio de R . Todo este proceso de adecuación y conversión de datos, fue realizado tal y como se describió en la sección 3.7.

A continuación se muestran algunos espectros obtenidos para cada borde de absorción a diferentes temperaturas. En cada grupo de gráficas de muestra el espectro $\mu(E)$ vs. E , $\chi(k)$ vs. k y su correspondiente transformada de Fourier al espacio de R .

1. Borde K del Zr



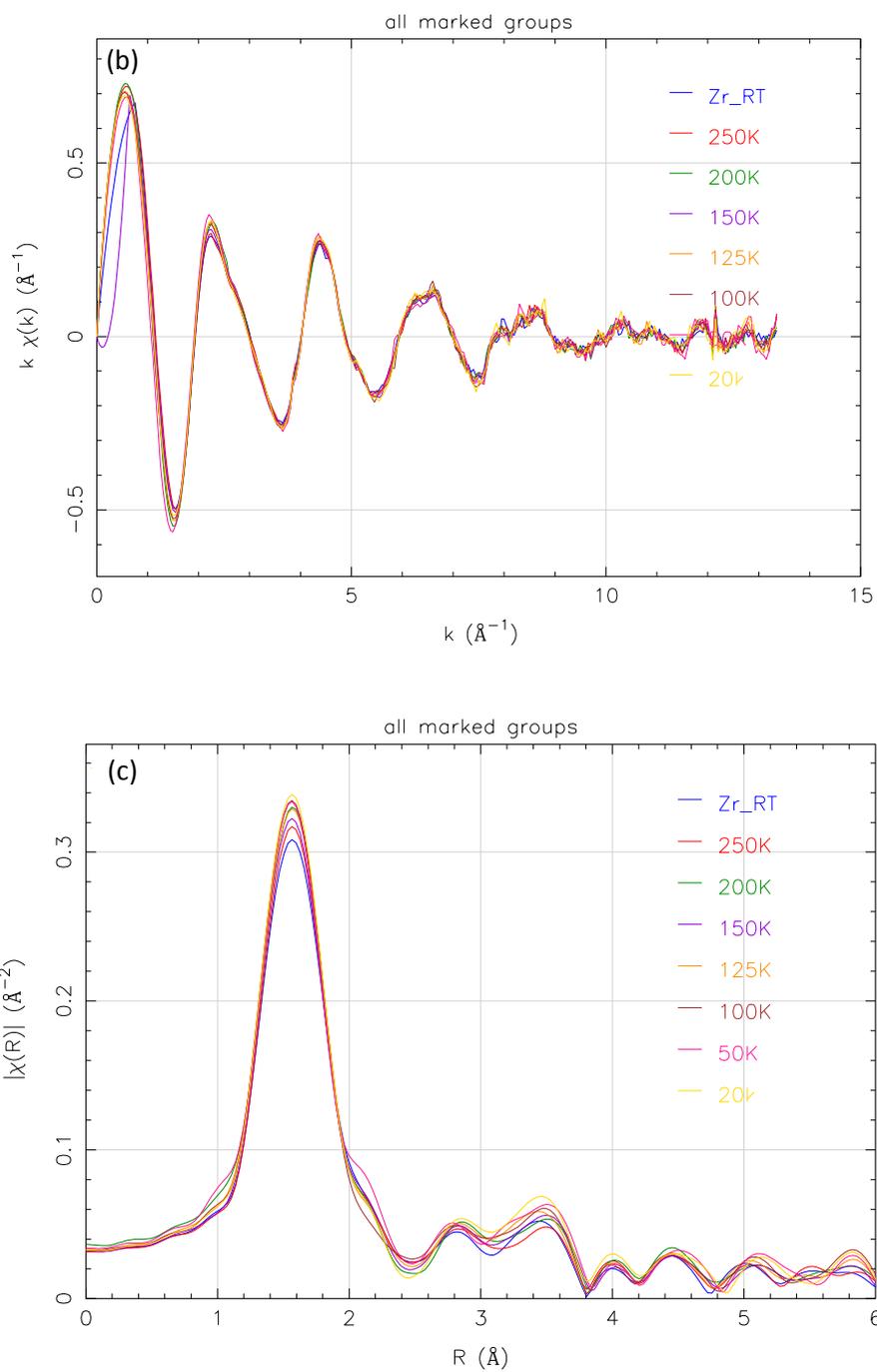
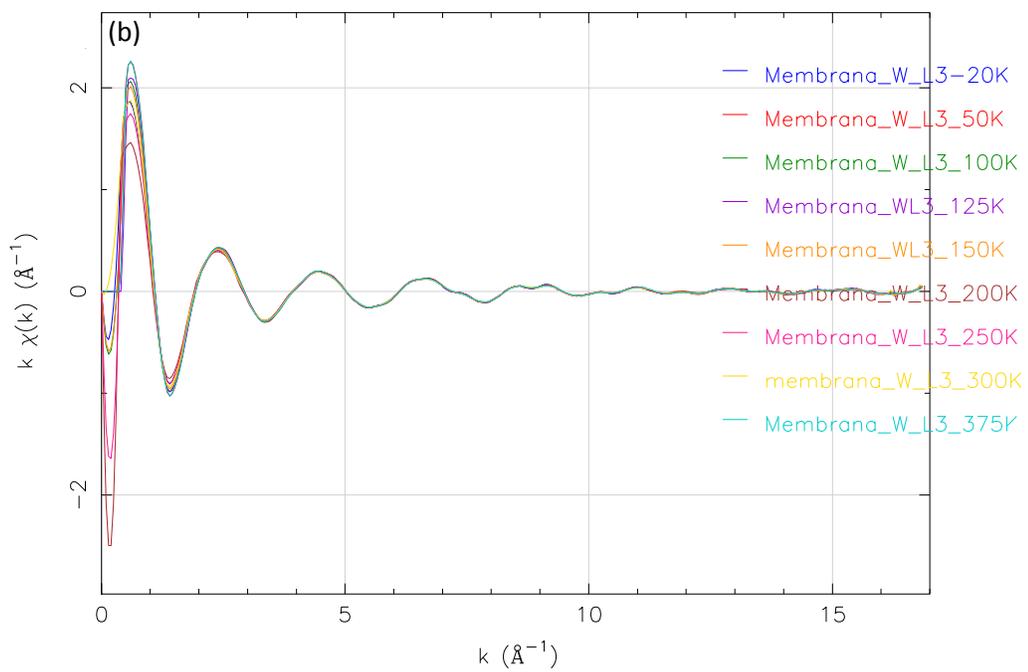
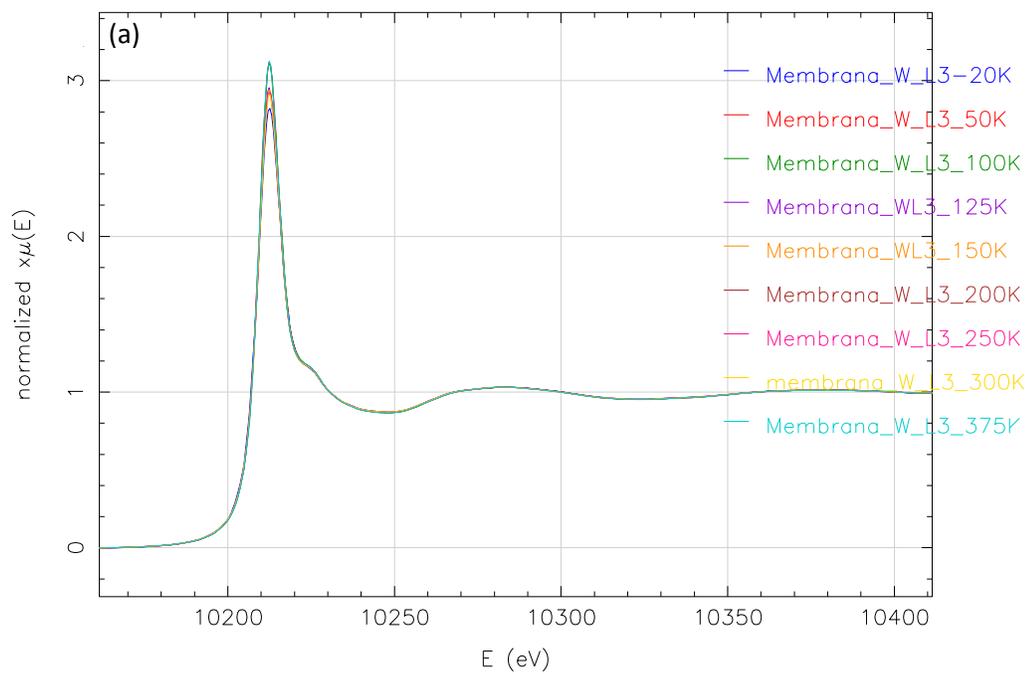


Figura 5.1 Espectros obtenidos para el borde K del Zr a diferentes temperaturas. (a) $\mu(E)$ vs. E , (b) $\chi(k)$ vs. k y (c) Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R .

2. Borde L_{III} del W - Medidas en Membrana



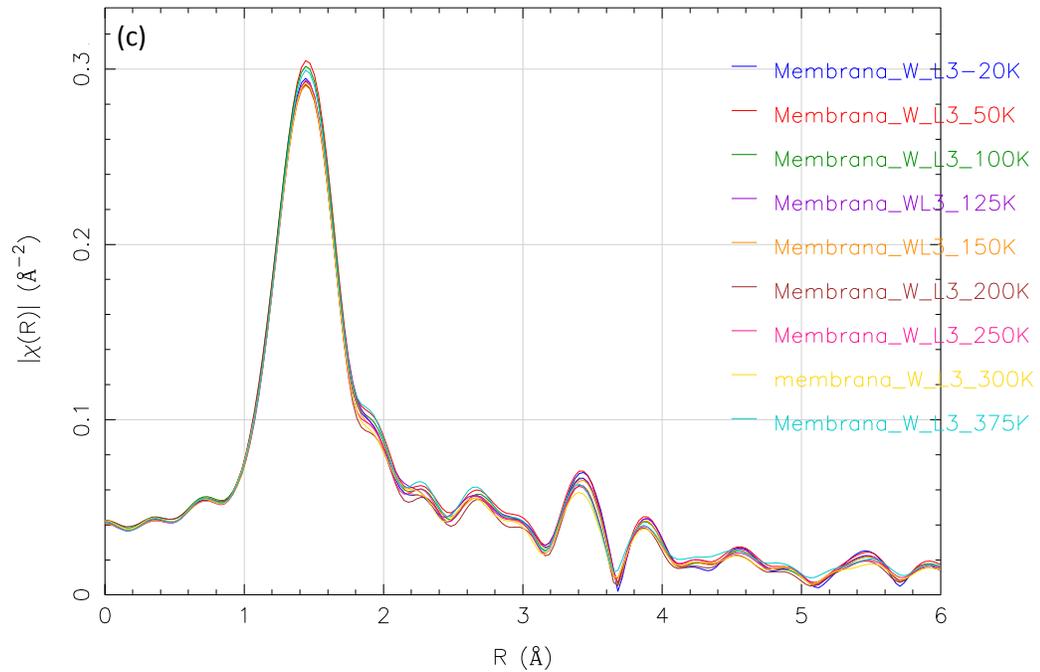
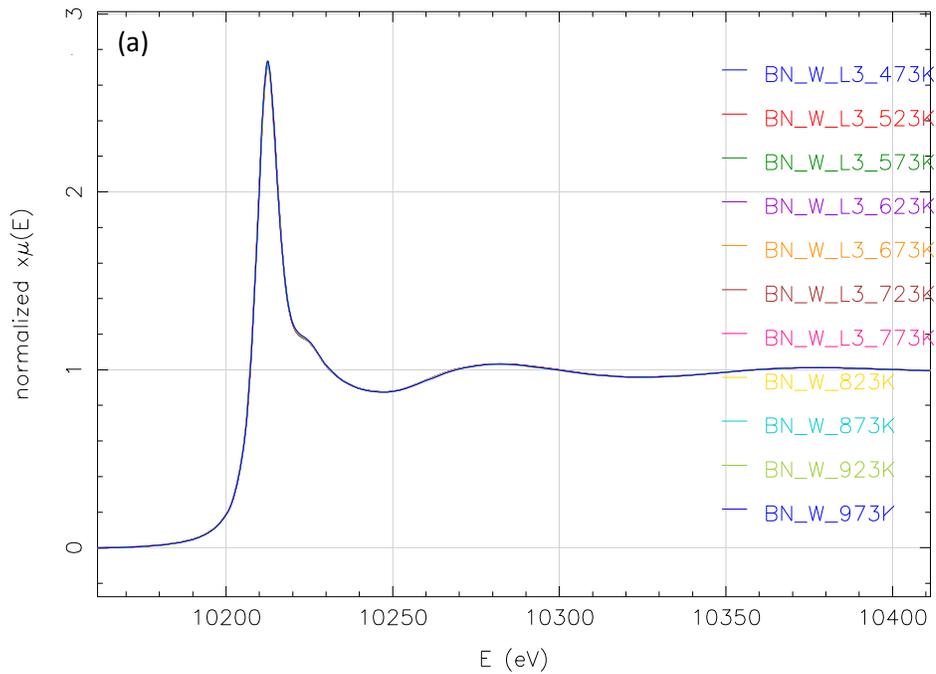


Figura 5.2 Espectros obtenidos para el borde L_{III} del W para la muestra en membrana a diferentes temperaturas. (a) $\mu(E)$ vs. E , (b) $\chi(k)$ vs. k y (c) Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R .

3. Borde L_{III} del W - Medidas en Nitruro de Boro a altas temperaturas



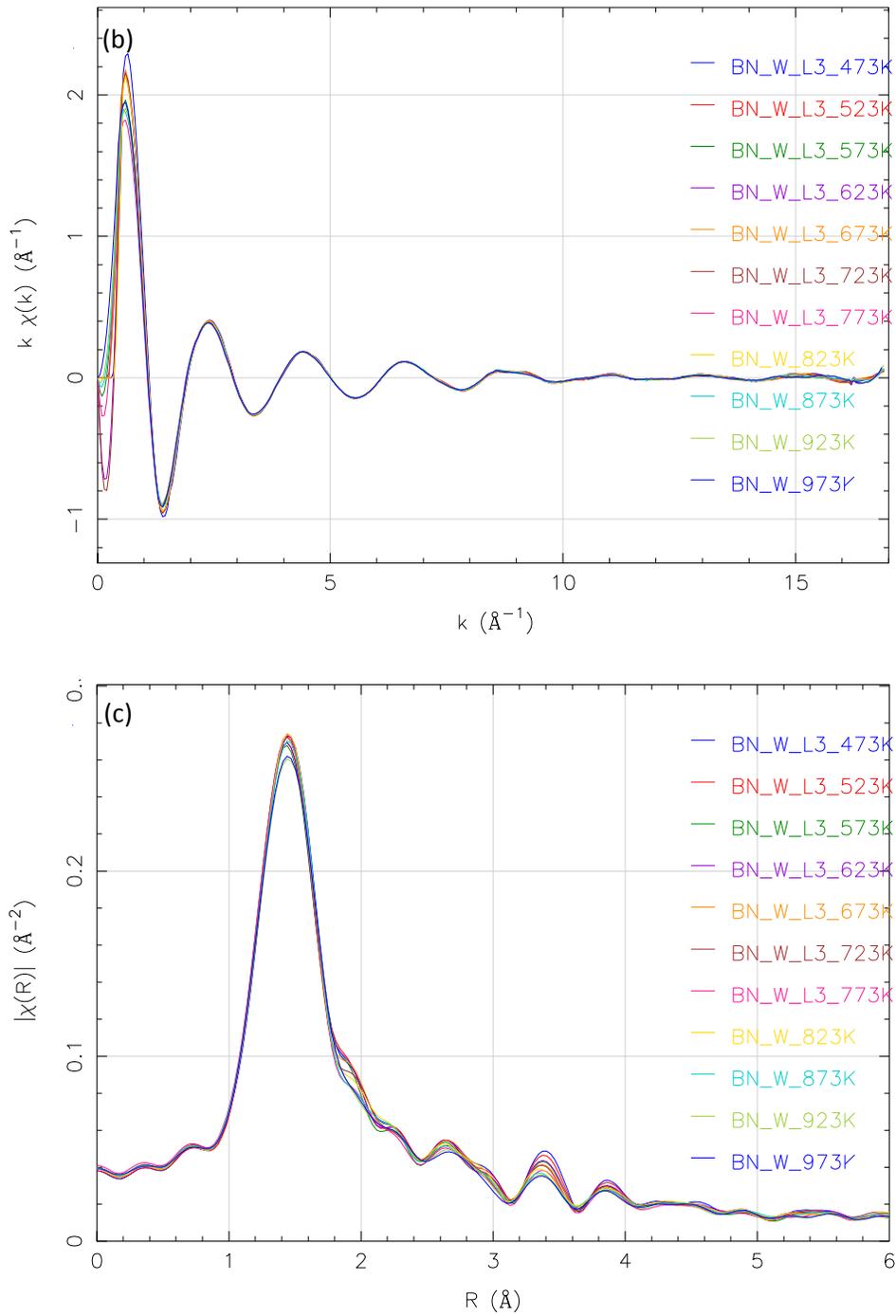
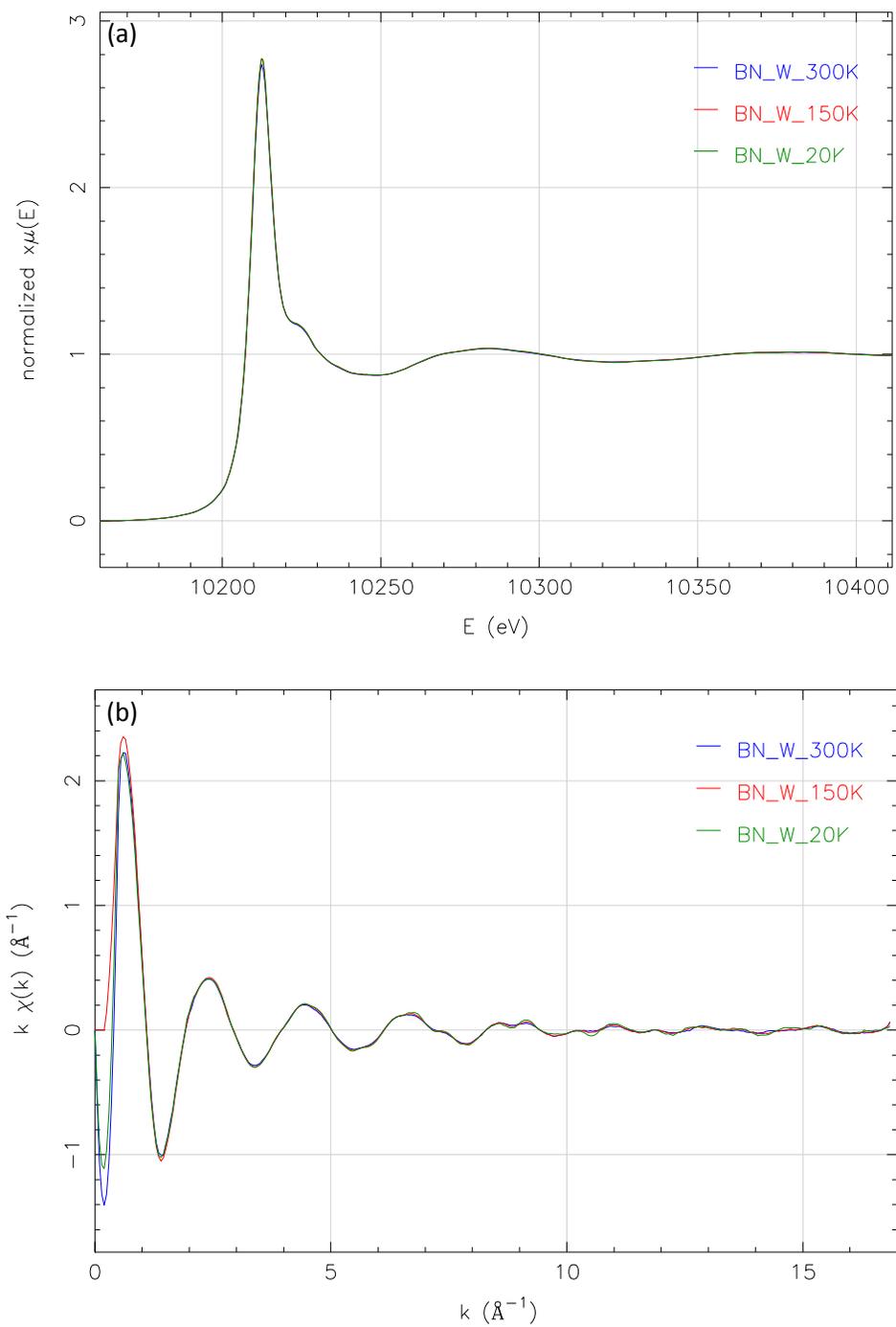


Figura 5.3 Espectros obtenidos para el borde L_{III} del W para la muestra en Nitruro de Boro a altas temperaturas. (a) $\mu(E)$ vs. E , (b) $\chi(k)$ vs. k y (c) Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R .

4. Borde L_{III} del W - Medidas en Nitruro de Boro a bajas temperaturas



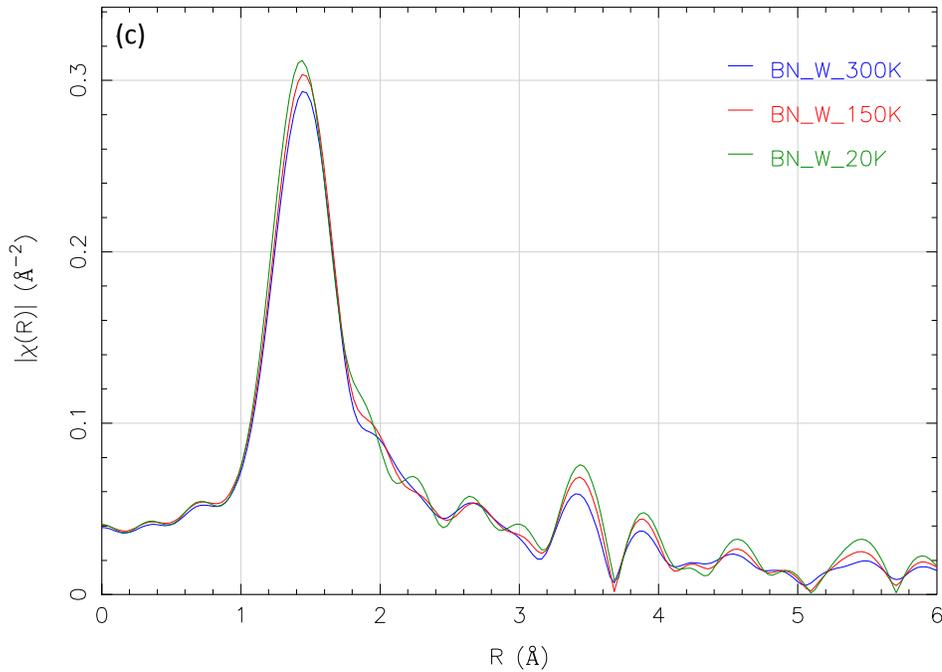


Figura 5.4 Espectros obtenidos para el borde L_{III} del W para la muestra en Nitruro de Boro a bajas temperaturas. (a) $\mu(E)$ vs. E , (b) $\chi(k)$ vs. k y (c) Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R .

Como se puede observar en la parte (a) de cada grupo de gráficas, correspondiente a $\mu(E)$ vs. E , pareciera que no existe mayor diferencia entre los espectros medidos a diferentes temperaturas para el mismo borde. Sin embargo, cuando se realiza la conversión de los espectros al espacio de k y de R , especialmente este último, se identifican variaciones en los espectros con la temperatura en cuanto a la amplitud de las oscilaciones en $\chi(k)$ y la amplitud y posición de los picos en el espacio de R .

Al observar el espectro de $\chi(k)$ en el primer grupo de gráficas del borde L_{III} del W, Figura 5.2b, Figura 5.3b y Figura 5.4b, se puede notar la alta calidad de los espectros tomados en este borde, teniendo una buena relación señal-ruido hasta 15 números de onda, k . En contraste, en la Figura 5.1b se aprecia la menor calidad de los espectros en el borde K del

Zr, lo que puede ser explicado por el bajo flujo de fotones en esta energía, de acuerdo con lo que se discutió en la sección 4.2.

Observando la variación de la magnitud en la señal en el espacio de R con la temperatura, que se muestra en la parte (c) de cada grupo de graficas, se puede extraer información acerca de la amplitud de vibración de los enlaces, de tal forma que una reducción en la magnitud del máximo de un pico en este espectro indica un mayor factor de Debye-Waller (σ^2) y, por tanto, un mayor desorden térmico para esta capa atómica.

Algunos espectros significativos en el espacio de R se han seleccionado para identificar su tendencia con la temperatura y así realizar un análisis preliminar al proceso de ajuste de los datos a la ecuación de EXAFS. Los espectros elegidos se muestran a continuación. Estas gráficas en el espacio de R muestran espectros obtenidos para varias temperaturas, 20K, 100K y 375K en el borde L_{III} del W y 20K, 150K y 300K en el K del Zr, lo que posibilita realizar comparaciones entre ellos en cuanto a amplitud y posición de los picos.

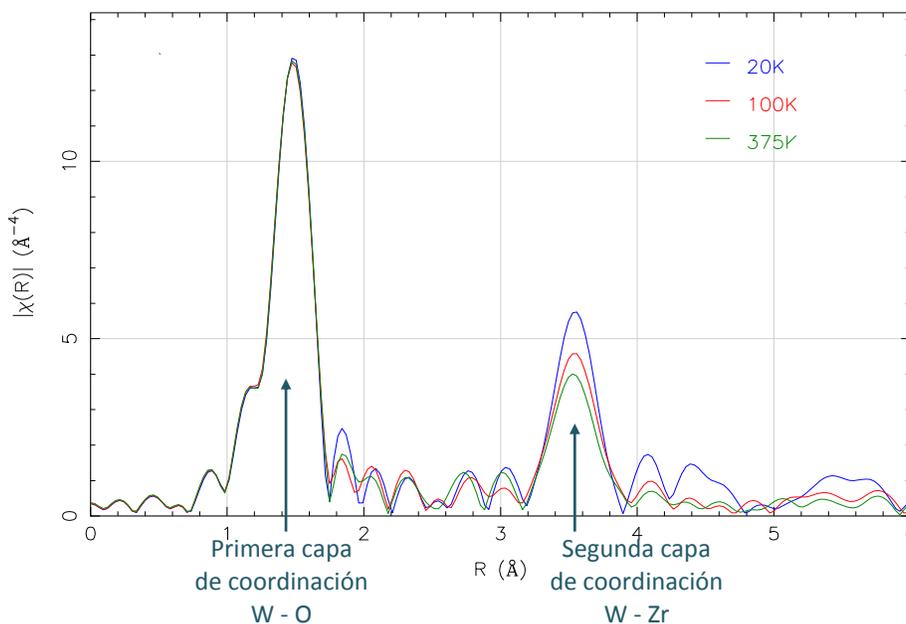


Figura 5.5. Espectros seleccionados de la Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R para el borde L_{III} del W.

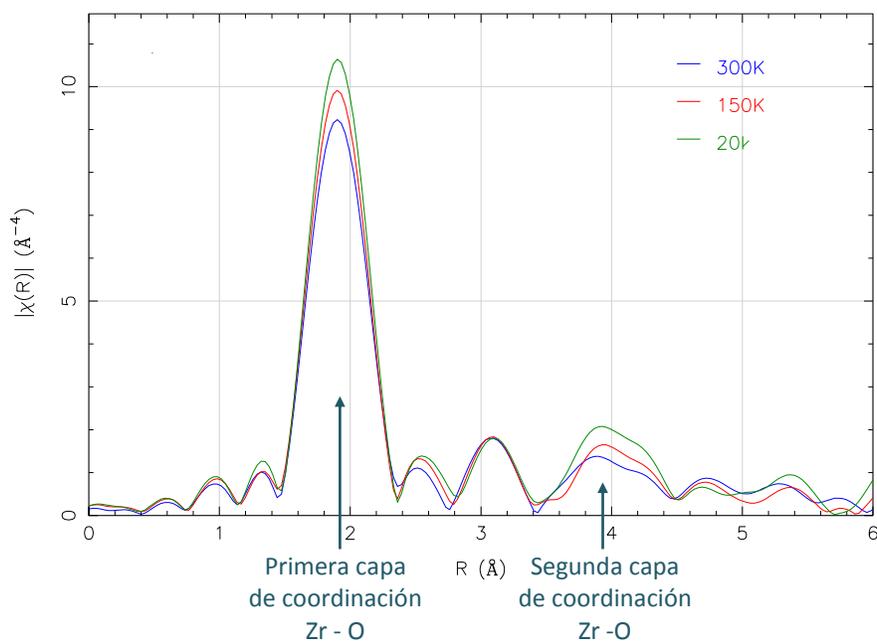


Figura 5.6. Espectros seleccionados de la Transformada de Fourier de $\chi(k)$ al espacio de R para el borde K del Zr..

Se observa variación en la amplitud de la señal para los datos de los dos bordes de absorción. Para un análisis simultáneo de lo observado en los espectros de las figuras 5.5 y 5.6 se procede a analizar cada uno de los picos por separado, así:

- **Primer pico: correspondiente a la primera capa de coordinación**

Para el borde **L_{III} del W**, Figura 5.5, el primer pico no varía con la temperatura, lo que refleja la rigidez de los enlaces W – O. Para el borde **K de Zr**, Figura 5.6, el primer pico muestra cierta susceptibilidad a variaciones de temperatura, a pesar de la rigidez de los enlaces Zr - O.

- **Segundo pico: correspondiente a la segunda capa de coordinación**

Para ambos espectros, el segundo pico presenta sensibilidad a las variaciones de temperatura, lo que indica que la distancia W – O – Zr es altamente amortiguada

conforme se incrementa la temperatura, sugiriendo que este enlace en particular acomoda la mayoría de las vibraciones térmicas.

5.1.1 Ajuste y análisis de los espectros.

Del ajuste y el análisis de los espectros obtenidos se pueden deducir algunos parámetros estructurales correspondientes al tungstato de zirconio y a una primera aproximación del potencial interatómico entre los átomos de W y O. Con el fin de validar los resultados obtenidos, se compararon con los arrojados usando el potencial del Mittal[13] descrito en la sección 2.2.

Se realizaron dos procedimientos de ajuste, el primero, correspondiente al ajuste convencional, donde los parámetros ajustables son las distancias interatómicas y los factores de Debye – Waller. En el segundo procedimiento de ajuste, los parámetros ajustables fueron los valores a , b y c de la ecuación (3.21), que fueron optimizados durante el proceso.

- **Primer proceso de ajuste: método convencional**

En el primer procedimiento de ajuste fueron usados 12 caminos de esparcimiento teóricos para ajustar los datos del borde L_{III} del W. Para entender el proceso de elección de estos caminos el lector se puede remitir a la figura 3.8 que esquematiza los diferentes caminos por los que puede ser esparcido un fotoelectrón, y a la figura 2.1 que presenta la estructura cristalina del α -ZrW₂O₈. Así, el W tiene 4 enlaces con el O, de donde tendría 4 posibles caminos para el fotoelectrón, dando como resultado el pico más cercano W – O. Para el siguiente pico (W-Zr, segunda capa de coordinación), se tiene un mayor número de posibles caminos, dado que existe combinación de efectos de esparcimiento simple y múltiple del pico más cercano y los segundos picos más cercanos W – W y W – Zr, además

de otros ocho picos de esparcimiento múltiple (multiple – scattering) con amplitudes menores. Algunos de estos caminos y sus longitudes se listan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Listado de caminos de esparcimiento múltiple empleados en el ajuste de los datos del borde L_{III} del W.

Camino	Degenerancia	Longitud de Camino (Å)
$W_1 - O$	1	1.707
$W_2 - O$	3	1.798
$W_{1,2} - O_{2,1}$	1	2.386
$W_1 - Zr$	3	3.745
$W_2 - Zr$	3	3.870
$W_1 - O - Zr$	6	3.793
$W_2 - O - Zr$	6	3.875
$W_1 - O - Zr - O$	3	3.841
$W_2 - O - Zr - O$	3	3.880
$W_1 - W_2$	1	4.128
$W_1 - O - W_2$	2	4.128
$W_1 - O - W_2 - O$	1	4.128

Los parámetros de ajuste fueron σ^2 , R y E_0 para cada camino. La ventana en el espacio en R utilizada para estos ajustes fue desde 0.409 Å hasta 4.146 Å. Algunos de los parámetros de mantuvieron fijos, tales como el número de coordinación N , dado por la estructura cristalográfica, y S_0^2 obtenido a partir de las medidas a 20K. Este ajuste fue realizado usando un k – weighting múltiple. Los parámetros del ajuste dan un total de 11 variables y 23 grados de libertad, de acuerdo con el criterio de Nyquist. Uno de los ajustes que se obtuvo como resultado para el espacio de R en las medidas del borde W L_{III} a 20K se muestra en la Figura 5.7.

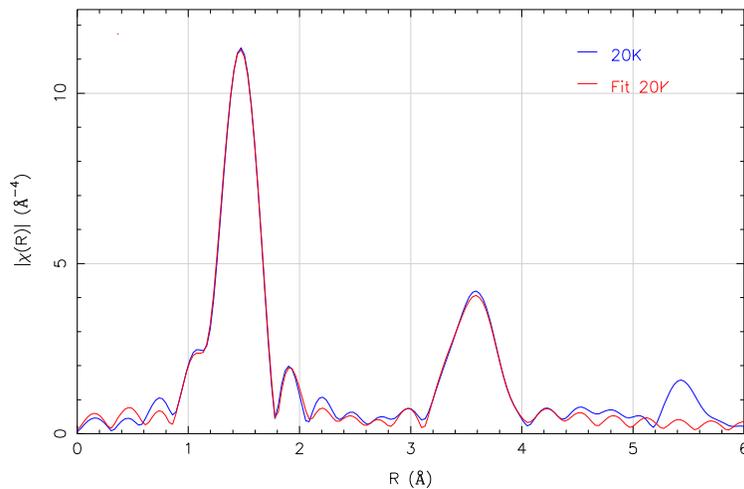


Figura 5.7. Ajuste convencional realizado a los datos del espacio en R correspondientes a las medidas en el borde L_{III} del W a 20K.

- **Segundo proceso de ajuste: método por cumulantes**

El segundo proceso de ajuste fue realizado únicamente para la primera capa de coordinación, usando una ventana desde 0.56 Å a 2.1 Å, tomando como parámetros de ajuste los parámetros de potencial a , b y c que fueron introducidos en el programa IFFEFIT de acuerdo con las relaciones que tienen ellos con los cumulantes, como se muestra en las ecuaciones (3.24) a (3.27).

El objetivo primario de la extracción del potencial por este método era realizar un ajuste simultáneo para todas las temperaturas, sin embargo esto no fue posible. De estas ecuaciones se observa que, a diferencia de un ajuste convencional, donde los parámetros pueden variar independientemente, los parámetros en este caso están bastante relacionados entre sí. Como consecuencia, la calidad del ajuste que se muestra en la siguiente figura es bastante más pobre que en el obtenido por el primer ajuste. Además, otra fuente de dificultad resultaba ser que el potencial efectivo podría ser dependiente de

la temperatura (algo que aún debe ser comprobado), lo que podría ser la causa del incremento de la amplitud de los RUMs conforme aumenta la temperatura.

La Figura 5.8 muestra el ajuste obtenido para las medidas del borde W L_{III} a 973K. Como se puede observar en la gráfica, el ajuste por el método de cumulantes (en línea roja) no es tan acertado como el observado en la anterior figura y solo se realizó para la primera capa de coordinación, es decir, para el primer pico.

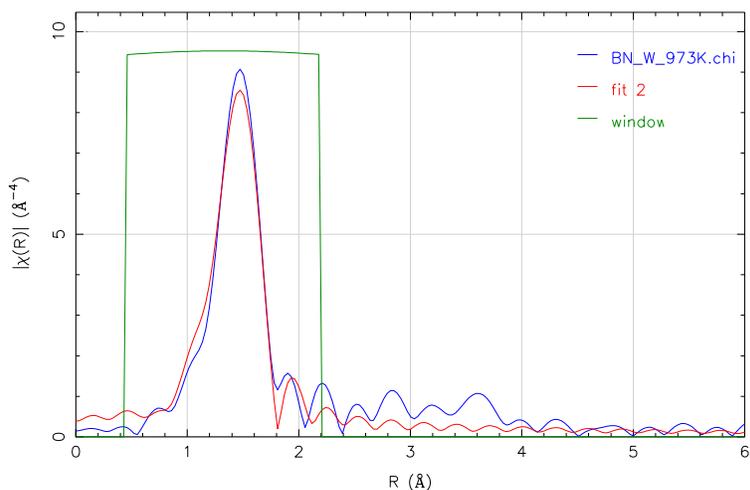


Figura 5.8. Ajuste realizado para extraer los parámetros del potencial en los datos del espacio de R correspondientes a las medidas en el borde L_{III} del W a 20K.

5.2 PARÁMETROS ESTRUCTURALES REFINADOS.

5.2.1 Distancias Interatómicas

Con el ajuste convencional realizado en el espacio de R para la primera capa de coordinación, tanto en los datos de Zr en el borde K como en los datos del borde L_{III} para el W, se obtuvo la distancia R_0 entre primeros vecinos para cada átomo central como función de la temperatura medida para cada grupo de datos, es decir, para los enlaces Zr-O y W-O. Los resultados se muestran en la Figura 5.9 y la Figura 5.10.

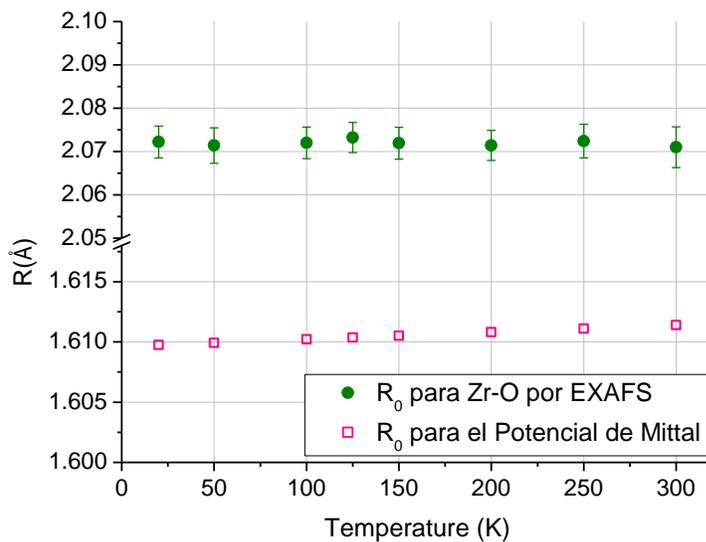


Figura 5.9. Comparación de los resultados de la distancia Zr – O, R_0 , obtenidos con el potencial teórico y con los datos de los espectros de XAFS.

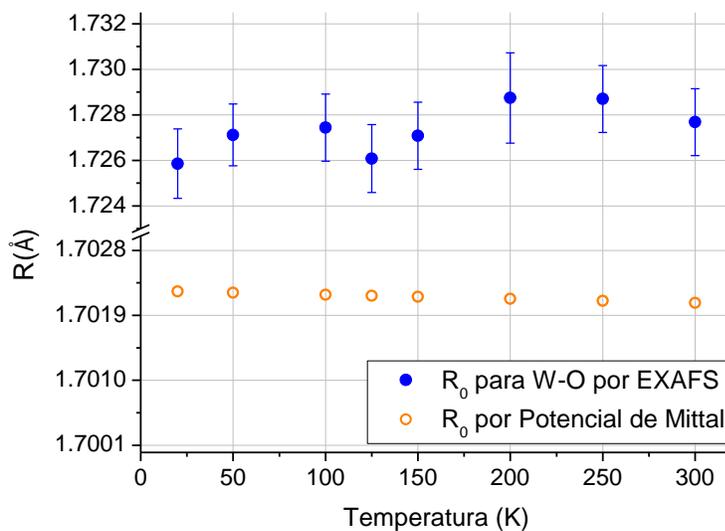


Figura 5.10. Comparación de los resultados de la distancia W – O, R_0 , obtenidos con el potencial teórico y con los datos de los espectros de XAFS.

De las gráficas se observa que en ambos resultados, aquellos extraídos del potencial de Mittal [13] y de EXAFS, la variación de la distancia R_0 con la temperatura es mínima, manteniéndose casi constante en todos los rangos de temperatura dentro del error experimental. Este comportamiento se muestra tanto en los datos de Zr como los de W y se confirma con el análisis realizado en la sección 5.1 para la Figura 5.5 y la

Figura 5.6 donde se discute la calidad de los espectros obtenidos y se muestran algunos espectros en el espacio R para diferentes temperaturas y se identifica cómo la posición media de los picos se mantiene constante bajo variaciones de la temperatura.

De la dependencia con la temperatura de este primer cumulante se puede aproximar el coeficiente de expansión térmica lineal en la distancia radial, α , teniendo en cuenta la ecuación $R(T) = R_0 + \alpha R_0 T$. De acuerdo con las gráficas en las figuras 5.9 y 5.10, $R(T) \approx R_0$ y, por tanto, $\alpha \approx 0$, para ambos enlaces.

Por otra parte, en términos de los parámetros del potencial ' a ' y ' b ' expresado en la ecuación (3.21), el coeficiente de expansión lineal se puede escribir como

$$\alpha = \frac{R(T) - R_0}{TR_0} \approx \frac{\Delta R}{TR_0} \approx \frac{-3bk_B}{R_0 a^2} \quad (5.1)$$

donde k_B representa la constante de Boltzmann. De acuerdo con esta ecuación y con el resultado que α para los enlaces Zr – O y W – O es cercano a cero, el valor de la constante de fuerza ' a ' de los potenciales interatómicos entre estos enlaces es mucho mayor que la contribución anarmónica al potencial, ' b '. Este resultado tiene total relación y concordancia con el análisis de la rigidez de los enlaces bajo variaciones de la temperatura, anteriormente expuesto. Un análisis más detallado de los potenciales y sus correspondientes parámetros se realiza en una sección posterior, confirmando estos resultados preliminares.

5.2.2 Factor de Debye – Waller

El factor de Debye – Waller, σ^2 , es un parámetro que indica el grado de desorden en la estructura alrededor de un átomo central y, por tanto, permite identificar cómo es la vibración de estos átomos alrededor de su posición de equilibrio. Para realizar este estudio en el ZrW_2O_8 , se extrajeron los valores de σ^2 de diferentes enlaces y a distintas temperaturas a partir de la señal de EXAFS y se compararon con factores calculados utilizando el potencial de Mittal [13].

Los modelos fenomenológicos de Debye o Einstein son usados frecuentemente para el análisis de datos de EXAFS para estudiar la tendencia de los valores de σ^2 bajo variaciones de la temperatura [21]. En este trabajo, los valores experimentales de σ^2 fueron ajustados teniendo en cuenta que en los cristales la dependencia de σ^2 con la temperatura para modos ópticos puede modelarse como la suma de las contribuciones de Einstein, así

$$\sigma^2 = \frac{\hbar^2}{2M_R k_B \Theta_E} \coth\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) \quad (5.2)$$

Donde M_R es la masa reducida, que depende de cada enlace que se esté estudiando, T la temperatura, $k_B = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$, la constante de Boltzmann, \hbar es la constante de Planck reducida, con un valor de $6.58 \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$ y Θ_E la temperatura de Einstein. Se ha empleado el modelo correlacionado de Einstein ya que describe mejor los efectos en cristales donde los modos ópticos son más predominantes, mientras que el modelo de Debye se aplica particularmente cuando solo están presentes modos acústicos.

La masa reducida para cada enlace se calculó usando la expresión

$$\frac{1}{M_R} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad (5.3)$$

Donde $M_{1,2}$ simboliza la masa de cada átomo. Para el ZrW_2O_8 , los valores de las masas reducidas para cada enlace se especifican en la siguiente tabla.

Tabla 5.2. Valores de las masas reducidas calculadas para los diferentes enlaces estudiados dentro de la estructura del ZrW_2O_8 .

Masa Reducida para los Enlaces del ZrW_2O_8 (en Kg)	
$M_{R\ Zr-Zr}$	7.57×10^{-26}
$M_{R\ Zr-O}$	2.26×10^{-26}
$M_{R\ W-O}$	2.44×10^{-26}
$M_{R\ W-W}$	1.526×10^{-25}
$M_{R\ Zr-W}$	1.01×10^{-25}

Del ajuste de la ecuación (5.2) de cada grupo de datos se extrajo un valor de la temperatura de Einstein Θ_E de los enlaces W – O, Zr – O, W – Zr y W – W. Estos valores de Θ_E para cada enlace se muestran en la Tabla 5.3.

En la Tabla 5.3 se registran dos valores de Θ_E para el enlace W – O debido al amplio rango de temperaturas medidas para los datos en borde L_{III} del W y ya que el ajuste de estos datos fue dividido en dos: el conjunto de datos antes y después de la temperatura de transición del material, alrededor de 400K. Cabe notar que el valor de Θ_E encontrado es alto para ambas situaciones y varía con la transición del material.

Tabla 5.3. Valores de las temperaturas de Einstein obtenidos del ajuste de la ecuación (5.2) a los resultados de σ^2 de los datos de EXAFS, para cada uno de los enlaces analizados en el ZrW_2O_8

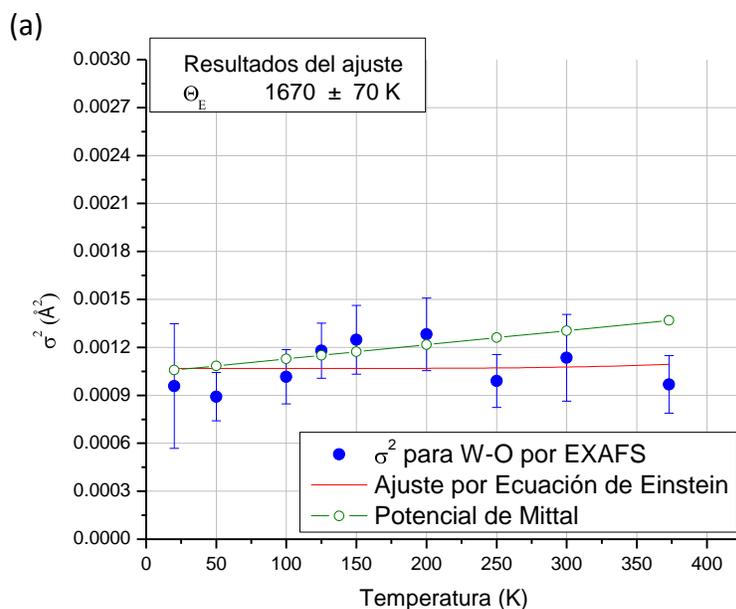
Temperatura de Einstein para los Enlaces del ZrW_2O_8 (en K)	
$\Theta_{E\ W-O}$ (Antes de 400K)	1670 ± 70
$\Theta_{E\ W-O}$ (Después de 400K)	1300 ± 50
$\Theta_{E\ Zr-O}$	950 ± 60
$\Theta_{E\ W-Zr}$	332 ± 8
$\Theta_{E\ W-W}$	171 ± 6

Los valores de error arrojados por los ajustes con el modelo de Einstein confirman el planteamiento previo realizado acerca de la calidad de los datos medidos en la sección 5.1, donde se comentó cómo los espectros tomados en el borde L_{III} del W son de mejor calidad que aquellos del borde K del Zr. Esto se puede apreciar en la Tabla 5.3, donde los

valores de Θ_E encontrados para las uniones W – O, W – Zr y W – W fueron hallados con los datos del borde L_{III} del W y presentan un error menor del 4%, mientras que la Θ_E de la unión Zr – O fue calculada con los datos del borde K del Zr y presentan un error cercano al 6%.

Teniendo en cuenta los datos de la Tabla 5.3, el valor tan alto encontrado para Θ_E de la unión W – O indica que este enlace necesita una alta energía térmica para producir modos de vibración y, por lo tanto, se trata de un enlace rígido, difícil de distorsionar. Algo similar sucede con el enlace de Zr – O, cuya temperatura de Einstein es poco menor que la anterior, por tanto, este enlace es un poco menos rígido que el primero.

A continuación se muestran las gráficas de los valores de σ^2 para las uniones W – O y Zr – O, obtenidos experimentalmente, con su correspondiente ajuste de la ecuación de Einstein y por medio del potencial de Mittal [13].



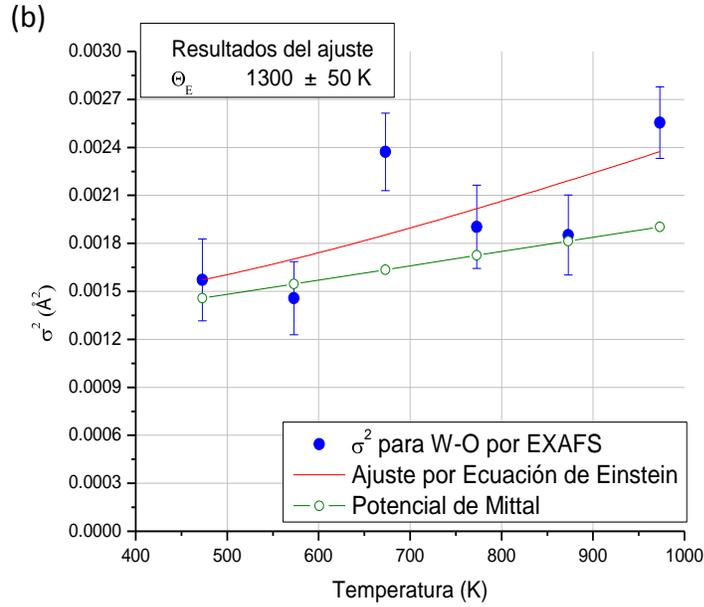


Figura 5.11. Comparación del factor de Debye – Waller, σ^2 , obtenido de los datos de EXAFS y aquellos calculados a partir del potencial de Mittal [13] para el enlace W – O, (a) antes y (b) después de la temperatura de transición del material. El ajuste de los datos con el modelo de Einstein correlacionado se muestra en la curva en rojo.

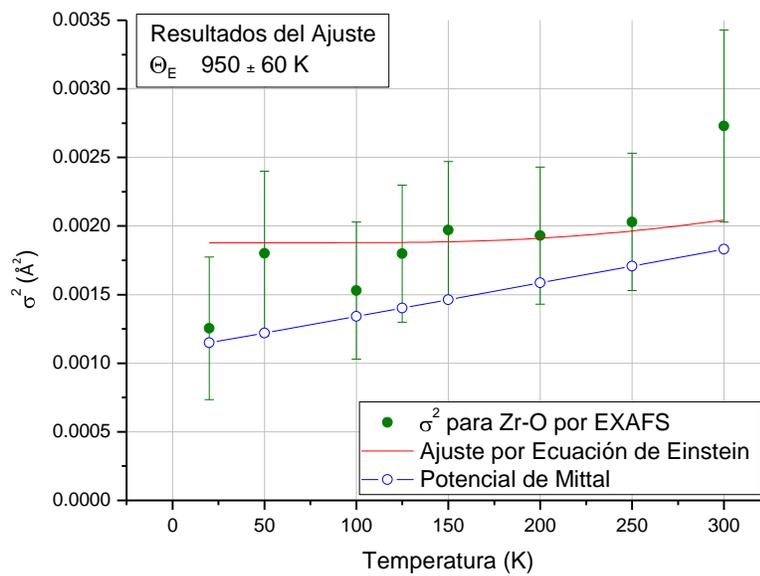


Figura 5.12. Comparación del factor de Debye – Waller, σ^2 , obtenido de los datos de EXAFS y aquellos calculados a partir del potencial de Mittal [13] para el enlace Zr – O.

En las Figura 5.11 y Figura 5.12, los resultados obtenidos del potencial del Mittal [13] fueron alineados verticalmente con los de EXAFS, ya que existe este corrimiento vertical entre teoría y experimento. Este corrimiento es debido a que los ajustes con los modelos fenomenológicos que normalmente se realizan, corresponden únicamente a la pendiente o tendencia de los datos y no incluyen su posición vertical [21].

Al comparar los resultados de σ^2 para los enlaces W-O y Zr-O se observa que los valores de σ^2 para Zr-O son mayores que para la unión W-O, lo que corresponde totalmente al análisis de los espectros en el espacio de R de la Figura 5.5 y Figura 5.6, donde se analizaba la variación en amplitud de los picos con respecto a la temperatura, especialmente en los datos del borde K del Zr, y se comentaba que dicho comportamiento se debía a un aumento en el factor de Debye – Waller para la unión Zr – O. De esta forma, este enlace debe tener mayor vibración que el enlace W – O y por lo tanto ser más flexible. Este resultado ya se había discutido con los valores encontrados para la temperatura de Einstein de cada unión.

Por otra parte, analizando la aproximación clásica de la ecuación (5.2) para altas temperaturas, donde $T > \Theta_E$, se llega a la ecuación

$$\sigma^2 \approx \frac{\hbar^2}{M_R k_B \Theta_E^2} T \quad (5.4)$$

obteniendo una dependencia lineal de σ^2 con la temperatura. Para los resultados que se muestran en la Figura 5.11 y Figura 5.12, la tendencia al final de las curvas tiene este comportamiento casi-lineal, así como en los datos teóricos obtenidos del potencial de Mittal [13], donde ellos han empleado una aproximación clásica para obtener sus resultados.

La temperatura de Einstein puede ser evaluada en términos del parámetro del potencial “a” utilizando la siguiente ecuación

$$\Theta_E \approx \frac{\hbar^2}{k_B} \sqrt{\frac{a}{M_R}} \quad (5.5)$$

Utilizando los valores de temperatura de Einstein de la Tabla 5.3 se puede encontrar un primer valor de la constante de fuerza “ a ” para los enlaces W – O y Zr – O, dando como resultado $a_{W-O} = 44 \pm 3 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ y $a_{Zr-O} = 22 \pm 3 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Los errores fueron calculados utilizando teoría de propagación de errores.

Se observa de estos dos últimos resultados que a_{W-O} es mayor que a_{Zr-O} , lo que concuerda con lo afirmado acerca de la mayor rigidez del enlace W – O respecto al enlace Zr – O, lo que se refleja tanto en los espectros en el espacio de R , como en los valores de σ^2 y en las temperaturas de Einstein.

Además, analizando las derivadas de las curvas para altas temperaturas y de las ecuaciones (5.4) y (5.5), se puede deducir que la constante de fuerza ‘ a ’ de la unión W – O para el potencial calculado por R. Mittal y colaboradores [13] es mayor que aquella para el potencial efectivo calculado en el presente trabajo. Para la ecuación que describe la derivada de la curva con respecto a la temperatura se tiene

$$\left(\frac{\partial \sigma^2}{\partial T} \right)_{EXAFS} > \left(\frac{\partial \sigma^2}{\partial T} \right)_{\text{Potencial Mittal}} \quad (5.6)$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{M_R k_B \Theta_E^2} \right)_{EXAFS} > \left(\frac{\hbar^2}{M_R k_B \Theta_E^2} \right)_{\text{Potencial Mittal}} \quad (5.7)$$

Y, usando la relación de ‘ a ’ con la temperatura de Einstein dada en la ecuación (5.5) se tiene que $a_{EXAFS} < a_{\text{Potencial Mittal}}$.

Un procedimiento similar fue realizado para analizar el factor Debye – Waller para la segunda capa de coordinación en el borde L_{III} para el W. Como ya fue mencionado, el análisis se hizo en este borde debido a que presenta menor error que aquellos del borde

K del Zr. El comportamiento de σ^2 como función de la temperatura se observa en la figura 5.13, así como el ajuste con el modelo de Einstein.

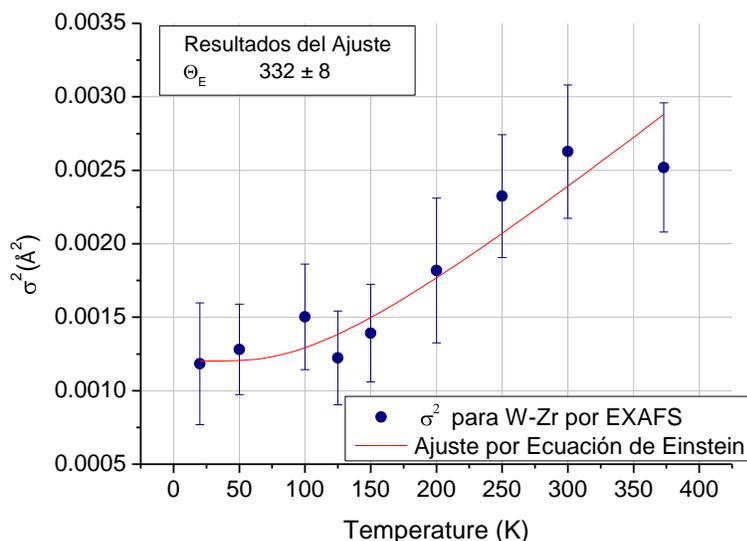


Figura 5.13. Gráfica de los valores de σ^2 (Factor de Debye – Waller) para el enlace W – Zr, obtenidos a partir de los datos de EXAFS.

De esta figura y de la Tabla 5.3 se observa que el valor encontrado de Θ_E en este caso (332 ± 8 K) es menor que aquellos encontrados para los enlaces W – O (1300 ± 8 K) y Zr – O (950 ± 60 K), mostrando que la unión W – O – Zr es mucho más flexible que los enlaces Zr – O y W – O. Así, las vibraciones térmicas en esta estructura deben estar acomodadas por una vibración transversal de los puentes de oxígeno.

La siguiente figura ilustra cómo serían las vibraciones térmicas de la unión W – O – Zr, consistente con el modelo de RUMs.

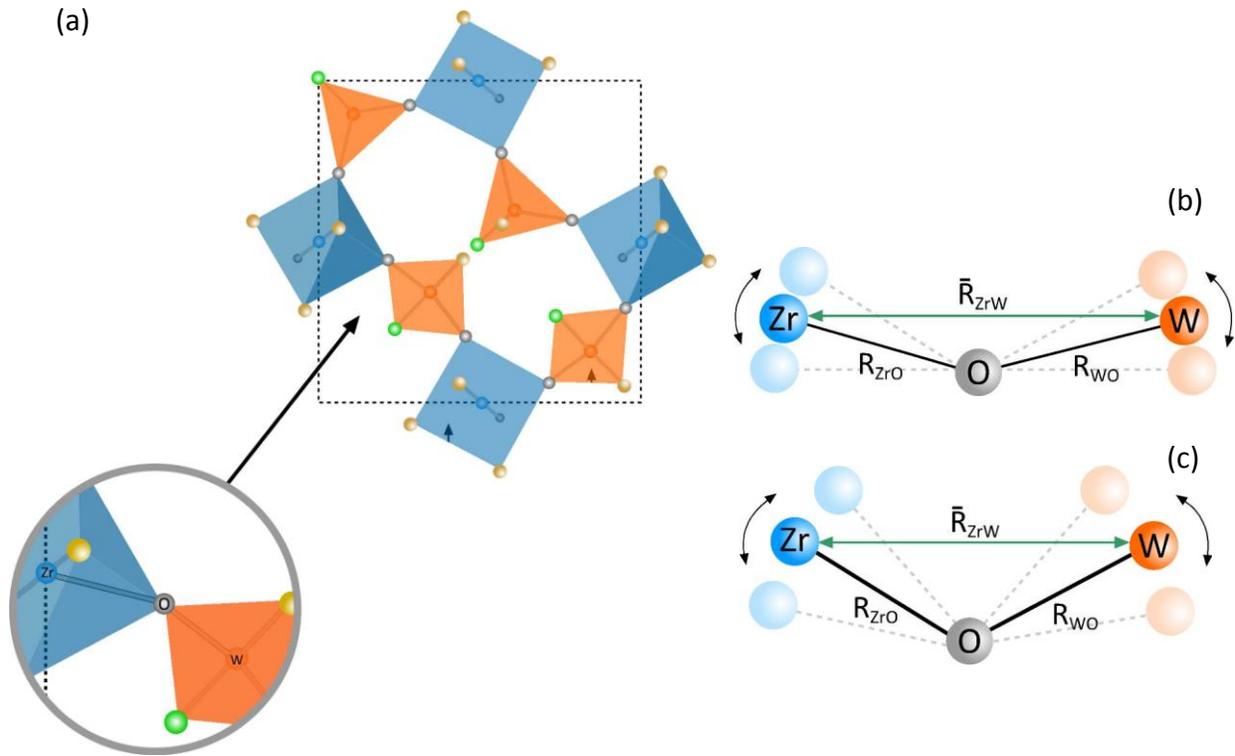


Figura 5.14. Representación de la vibración térmica del enlace Zr – O – W de acuerdo a los resultados y al modelo de RUM's. (a) Posición del enlace en la estructura cristalina del ZrW₂O₈. (b) Vibración del enlace para una temperatura T₁. (c) Vibración del enlace para una temperatura T₂ > T₁.

La Figura 5.14 muestra la vibración del enlace Zr – O – W en la estructura cristalina del ZrW₂O₈. La parte (a) de la figura muestra un corte de la estructura cristalina del ZrW₂O₈ donde se muestran los poliedros que conforman el cristal y la posición del enlace Zr – O – W en la estructura. De acuerdo con los resultados discutidos en esta sección, las vibraciones térmicas en el material se acomodan siguiendo el modelo de RUMs, de tal forma que los enlaces Zr – O y W – O son rígidos y no se deforman con la temperatura, así las vibraciones se acomodan por oscilaciones transversales del oxígeno central en forma de libraciones, como se observa en la parte (b) y (c) de la figura.

Para un aumento de temperatura, por ejemplo de T_1 a T_2 con $T_2 > T_1$, la amplitud de vibración del átomo de oxígeno aumenta de tal forma que su desplazamiento es mayor, lo que se refleja en una disminución de distancia promedio entre los átomos de Zr y W. Esto es lo que se observa en la parte (b) y (c) de la figura 5.14, donde se reconoce cómo al pasar de T_1 a T_2 la distancia media R_{ZrW} se hace cada vez menor.

5.3 EXTRACCIÓN DEL POTENCIAL

A partir del segundo método de ajuste de los datos de EXAFS, es decir, utilizando el método por cumulantes, fue realizada una primera aproximación hacia el potencial efectivo, de la forma $\psi(r) = \frac{1}{2} ar^2 + br^3 + cr^4$, con $r = R - R_0$ y $R_0 = 1.70223 \text{ \AA}$, para la interacción entre el tungsteno y el oxígeno en el ZrW_2O_8 , utilizando los llamados cumulantes para extraer los parámetros ' a ', ' b ' y ' c '. Este potencial fue comparado con el potencial de Mittal [13], existente para el par W – O en el compuesto, de acuerdo con lo expuesto en la sección 2.2 y las ecuaciones (2.1) y (2.2). Se calculó un potencial diferente para cada temperatura, especialmente a altas temperaturas, ya que los datos medidos a bajas temperaturas arrojaron resultados poco satisfactorios en este ajuste.

Inicialmente se deseaba calcular un único potencial por medio de un ajuste simultáneo de todos los datos en todas las temperaturas a las que se realizaron medidas del borde L_{III} del W. Sin embargo, esto no se consiguió debido a limitaciones del software y de las herramientas computacionales con que se contó. No obstante, se obtuvieron algunos resultados en la extracción del potencial efectivo, comparables con el potencial de Mittal [13].

En la Tabla 5.4 se listan los valores de los parámetros del potencial ' a ', ' b ' y ' c '.

Tabla 5.4. Parámetros del potencial efectivo $\psi(r) = \frac{1}{2} ar^2 + br^3 + cr^4$, extraídos de los datos de EXAFS para algunas temperaturas y sus respectivos errores.

Temperatura (K)	a (eV·Å ⁻²)	Δa(eV·Å ⁻²)	b (eV·Å ⁻³)	Δb(eV·Å ⁻³)	c (eV·Å ⁻⁴)	Δc(eV·Å ⁻⁴)
973	21	8	-33	58	300	364
873	22	7	-32	46	393	326
773	28	5	-87	45	872	483
673	13	4	-10	17	167	91
573	12	2	-10	10	218	91
473	12	4	-14	23	218	171
300	7	2	-6	8	136	72

A partir de la tabla, se observa que los parámetros extraídos tienen un error bastante significativo, debido a que es la primera aproximación al potencial efectivo que se realiza a este compuesto. Es por tanto necesario realizar una mejora al ajuste de los datos de EXAFS por el método de cumulantes para este material. Sin embargo, se puede identificar cómo la forma del potencial corresponde con el análisis realizado en la sección anterior en cuanto a la rigidez enlace W – O. De acuerdo con la Tabla 5.4, y las gráficas de la Figura 5.15 y la Figura 5.16, la contribución anarmónica del potencial, dada por el parámetro 'b', es menor que la contribución de la constante de fuerza 'a', ya que recordemos que estos términos estarán multiplicando a la variable r que equivale a la posición relativa de los átomos de W y O con respecto a la distancia del enlace W – O, $R_0 = 1.70223 \text{ \AA}$, es decir, $r = R - R_0$.

La Figura 5.15 muestra las gráficas de los potenciales obtenidos utilizando los parámetros de la Tabla 5.4, así como un potencial promedio calculado a partir de la media de los parámetros de la misma tabla y el potencial de Mittal [13] para realizar comparaciones entre ellos. La Figura 5.16 muestra el potencial efectivo promedio y el potencial de Mittal [13].

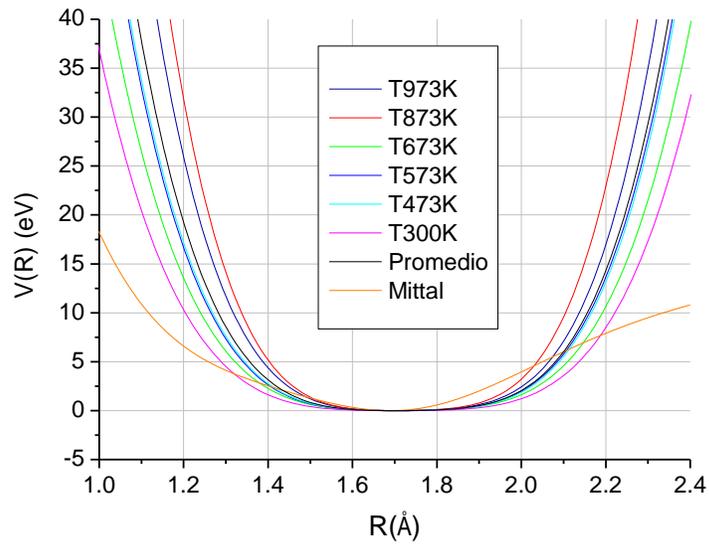


Figura 5.15. Gráfica de los potenciales efectivos extraídos de los ajustes de los datos de EXAFS.

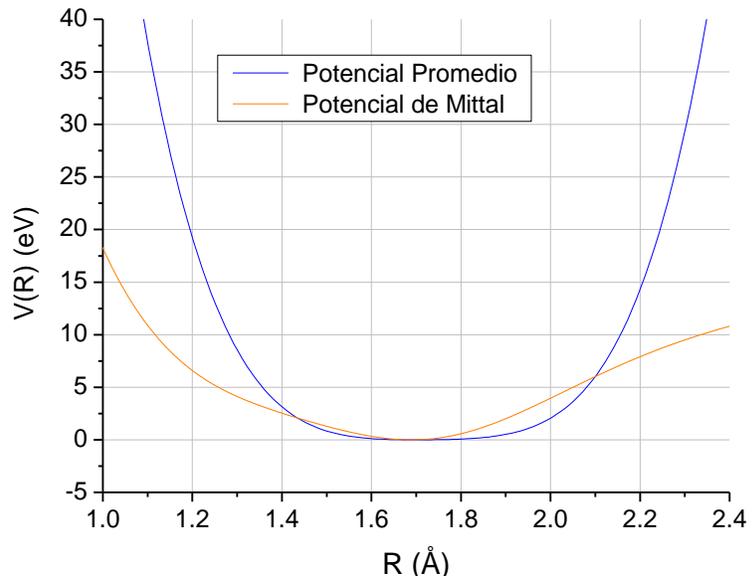


Figura 5.16. Comparación entre el potencial promedio extraído de los datos de EXAFS y el potencial de W – O calculado por Mittal y colaboradores [13].

De la forma de los potenciales graficados para la unión W – O, se observa cómo estos tienen una forma más armónica y poca contribución anarmónica, características que corresponden a un enlace rígido, donde un aumento de la temperatura genera poca deformación del mismo. A partir del ancho del potencial en la gráfica de la Figura 5.16 se observa que la constante de fuerza, “ a ” (relacionada con este aspecto geométrico) calculada por Mittal [13] es mayor que la calculada en este trabajo, tal y como se analizó en la sección anterior con las ecuaciones (5.6) y (5.7).

6. CONCLUSIONES

Con este trabajo se consiguió obtener la estructura local del Tungstato de Zirconio, ZrW_2O_8 , alrededor de los átomos de Zr y W, a partir de los datos de XAFS para el compuesto y del ajuste de la ecuación de EXAFS a estas medidas. Con este análisis se determinó la dependencia de la longitud y del factor de Debye – Waller de los enlaces W-O, Zr – O, W – Zr con la temperatura.

Un primer análisis de los espectros indicó una mejor calidad y mejores resultados para los datos en el borde L_{III} del W que para aquellos del borde K del Zr. De este primer análisis también se observó que los espectros de $\mu(E)$ vs. E para un mismo borde de absorción no muestran mayor dependencia con la temperatura, mientras que los datos en el espacio de R para el mismo borde si variaron con la temperatura y, a partir de esta variación, se pudo concluir acerca de la rigidez o flexibilidad de los enlaces en el ZrW_2O_8 . Por lo tanto, es mucho más valioso realizar un análisis de datos de EXAFS en espectros en el espacio de R que en espectros de $\chi(k)$ y $\mu(E)$.

Para las graficas de los datos del borde L_{III} del W en el espacio de R , el primer pico no varió con la temperatura, lo que refleja la rigidez de los enlaces W – O. Para la gráfica de los datos en el borde K de Zr, el primer pico muestra cierta susceptibilidad a variaciones de temperatura, a pesar de la rigidez de los enlaces Zr – O. Para ambos espectros, el segundo pico presentó sensibilidad a las variaciones de temperatura, lo que indica que la distancia W – O – Zr es altamente amortiguada conforme se incrementa la temperatura, sugiriendo que este enlace en particular acomoda la mayoría de las vibraciones térmicas.

A partir del ajuste convencional de la ecuación de EXAFS a los datos, los resultados encontrados para R_0 para los enlaces W – O y Zr – O en el ZrW_2O_8 muestra una variación térmica mínima, manteniéndose casi constante en todos los rangos de temperatura. Por lo tanto, el coeficiente de expansión térmica lineal, α , para estos enlaces es cercano a cero y, a su vez, el valor de la constante de fuerza ' a ' de los potenciales interatómicos entre estos enlaces es mucho mayor que la contribución anarmónica al potencial, ' b '.

A partir de los factores de Debye – Waller σ^2 , para los diferentes enlaces se observó que los valores de σ^2 para Zr-O son mayores que para la unión W-O, por lo tanto, esta última unión es más flexible que la primera.

Los valores de temperatura de Einstein, Θ_E , encontrados a partir del ajuste de σ^2 al modelo de Einstein, indican que el enlace W – O necesita una alta energía térmica para producir modos de vibración y, por lo tanto, se trata de un enlace rígido, difícil de distorsionar. Asimismo, el enlace Zr – O, cuya Θ_E es poco menor que la anterior, es un poco menos rígido que el primero.

Del modelo fenomenológico de Einstein y de los valores de Θ_E se obtuvieron valores de constantes de fuerza ' a ' de los enlaces, encontrando que a_{W-O} es mayor que a_{Zr-O} , lo que concuerda con lo afirmado acerca de la mayor rigidez del enlace W – O respecto al enlace Zr – O, lo que se reflejó tanto en los espectros en el espacio de R , como en los valores de σ^2 y en los valores de Θ_E .

El valor de Θ_E encontrado para el enlace W – Zr resultó ser menor que aquellos encontrados para los enlaces W – O y Zr – O, mostrando que la unión W – O – Zr es mucho más flexible que los enlaces Zr – O y W – O.

Todos estos resultados son consistentes con el modelo estructural basado en unidades rígidas, RUM's, e indican que las uniones W – O y Zr – O, que componen los poliedros dentro de la estructura cristalina, son enlaces rígidos y la unión W – O – Zr es mucho más

flexible que estas dos, sugiriendo que las vibraciones térmicas se acomodan por oscilaciones transversales en forma de libraciones de los átomos de oxígeno que están de puente en este último enlace y que sirven para ligar los poliedros en la estructura del ZrW_2O_8 . Para un aumento de temperatura, la amplitud de vibración del átomo de oxígeno aumenta de tal forma que su desplazamiento es mayor, lo que se refleja en una disminución de distancia promedio entre los átomos de Zr y W y, como consecuencia, un acercamiento entre las unidades rígidas del compuesto y una disminución en el volumen del cristal.

A partir del segundo método de ajuste, utilizando cumulantes, se demostró que es posible obtener un potencial efectivo a partir de los datos extraídos de la señal de EXAFS, para la primera capa de coordinación de un átomo central. La primera aproximación de los parámetros del potencial efectivo extraído para el enlace W – O en el ZrW_2O_8 fue comparado con el potencial empírico desarrollado por Mittal y colaboradores [13] y muestra resultados que parecen poco certeros, pero corresponden con el modelo de RUM's que explica la expansión térmica negativa en el sólido y están en concordancia con el comportamiento del compuesto bajo variaciones de la temperatura.

7. TRABAJOS FUTUROS

Este trabajo ayudará a complementar posibles estudios y análisis posteriores que se realicen sobre el compuesto para buscar diferentes aplicaciones tecnológicas de materiales con NTE, en especial la posibilidad de crear composites con coeficientes de expansión térmica con un valor definido, como cero, que usen el ZrW_2O_8 como compensador de temperatura.

Es posible realizar una ampliación y complementación de la estructura local del material tomando mejores medidas en el borde K del Zr para el tungstato de zirconio y comparar sus resultados con los obtenidos en este trabajo.

El potencial interatómico obtenido puede ser refinado y mejorado para ser usado en programas de dinámica molecular para simular procesos de amorfización por presión que sufre el compuesto y entender aún más su comportamiento y su relación con NTE. En cuanto a esta última propiedad, también se pueden realizar medidas del material bajo variaciones de presión a diferentes temperaturas y observar cómo cambia la estructura local del material bajo el proceso de amorfización por presión y llegar a un entendimiento más completo de la estructura del tungstato de zirconio.

Lo aprendido en este trabajo acerca del análisis de datos de XAFS para el estudio de materiales puede ser aplicado en posteriores estudios, no solo del ZrW_2O_8 , sino en diferentes compuestos donde se necesite analizar y examinar sus propiedades a partir de su estructura local.

REFERENCIAS

- [1] BARRERA, G. D., BRUNO, J. A. O., BARRON, T. H. K. y ALLAN, N. L. Negative Thermal Expansion. En: Journal of Physics: Condensed Matter. No. 17 (2005) R217–R252.
- [2] SLEIGHT, A.W. “Isotropic Negative Thermal Expansion”. En: Annual Reviews of Materials Science. Vol. 28 (1998); p. 29-43.
- [3] SLEIGHT, A. W. Compounds That Contract on Heating. En: Inorganic Chemistry No. 37 (1998); p. 2854–2860.
- [4] BRUNO, J. A. O., ALLAN, N. L., BARRON, T. H. K. y TURNER, A. D. Thermal expansion of polymers: Mechanisms in orthorhombic polyethylene. En: Physical Review B No. 58 (1998); p. 8416 – 8427.
- [5] PEROTTONI, C. A., DA JORNADA J. A. H. Pressure-Induced Amorphization and Negative Thermal Expansion in ZrW₂O₈. Vol. 280. No. 5365 (1998); p. 886 - 889
- [6] PRYDE, A.K.A, HAMMONDS, K.D., DOVE, M.T., HEINE, V., GALE, J.D. y WARREN, M.C., Origin of the negative thermal expansion in ZrW₂O₈ and ZrV₂O₇. En: Journal of Physics: Condensed Matter No. 8 (1996); p. 10973.
- [7] CAO, D., BRIDGES, F., KOWACH, G. R. y RAMIREZ, A. P. Correlated atomic motions in the negative thermal expansion material ZrW₂O₈: A local structure study. En: Physical Review B. No. 68 (2003); p. 014303
- [8] WEN, H.L., LIN, John y LO, Y.L. Process for preparation of zirconium tungstate ceramic body, zirconium tungstate. US Patent No. 6,936,235. 2005.

- [9] MARTINEK, C. y HUMMEL, F. A. Linear Thermal Expansion of Three Tungstates. En: Journal of the American Ceramic Society. Vol. 51. No. 4 (1968); p. 227.
- [10] MARY, T.A., EVANS, J.S.O., VOGT, T. y SLEIGHT, A.W. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. En: Science No. 90 (1996); p. 272.
- [11] TUCKER, M. G., GOODWIN, A. L., DOVE, M. T., KEEN, D. A., WELLS, S. A. y EVANS, J. S. O. Negative Thermal Expansion in ZrW₂O₈: Mechanisms, Rigid Unit Modes, and Neutron Total Scattering. En: Physical Review Letters. No. 95 (2005); p. 255501.
- [12] HOLZER, H. y DUNAND, David. High Thermal Conductivity Metal-Ceramic Matrix Composite. World Intellectual Property Organization. Publicación No. WO/1999/000524.
- [13] MITTAL, R., CHAPLOT, S.L. y CHOUDHURY, N. Modeling of anomalous thermodynamic properties using lattice dynamics and inelastic neutron scattering. En: Progress in Materials Science No. 51 (2006); p. 211–286
- [14] CONRADSON, S. XAFS. A Technique to Probe Local Structure. En: Los Alamos Science No.26 (2000); p. 422.
- [15] NEWVILLE, M. G. Fundamentals of XAFS. Revision 1.6 July 22, 2004.
- [16]http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/111/htm/sec_15.htm
- [17]http://www.virtualsciencefair.org/2005/shar5a0/public_html/how_does_a_synchrotron_work.htm#to_top
- [18] <http://www.exafsc.com/techpapers/index.html>
- [19] REHR, J.J. y ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. En: Review of Modern Physics. No. 72. (2000); p. 621 – 654.

[20] <http://www.institucional.us.es/dbiovege/doctorado/estructura/tema7.pdf>

[21] DALBA, G., FORNASINI, P. EXAFS Debye – Waller Factor and Thermal vibrations of Crystals. En: Journal of synchrotron Radiation. No. 4. (1997); p. 243-255.

[22] NEWVILLE, M. G. Local Thermodynamic Measurements of Dilute Binary Alloys Using XAFS. Tesis Doctoral, University of Washington, 1995.

[23] <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>