

# Técnicas por absorción de rayos-X: antecedentes y fundamentos.

- Los rayos X: antecedentes
- Interacción entre radiación y materia
- El proceso de absorción
- Características generales de las técnicas por absorción de rayos X.
- La ecuación EXAFS
- Elementos de teoría XANES



# Aplicaciones de la radiación X: no solo difracción!



## The Nobel Prize in Physics 1939



**Ernest Orlando Lawrence**

USA

University of California  
Berkeley, CA, USA

b. 1901

d. 1958

<http://nobelprize.org/physics/laureates/1939/index.html>

"for the invention and development of the cyclotron and for results obtained with it, especially with regard to artificial radioactive elements"

## Premios Nobel por descubrimientos que emplearon radiación X

Física		Química		Fisiología y Medicina	
1901	Wilhelm Röntgen	1936	Peter Debye	1946	Hermann Joseph Muller
1914	Max von Laue	1962	Max Perutz and Sir John Kendrew	1962	Francis Crick, James Watson and Maurice Wilkins
1915	Sir William Henry Bragg and Sir William Lawrence Bragg	1964	Dorothy Hodgkin	1979	Alan M. Cormack and Sir Godfrey N. Hounsfield
1917	Charles Barkla	1976	William Lipscomb		
1924	Karl Manne Siegbahn	1985	Herbert Hauptman and Jerome Karle		
1927	Arthur Compton	1988	Johann Deisenhofer,		
1981	Kai Siegbahn Robert Huber and Hartmut Michel				
1997	Paul D. Boyer and John E. Walker				

# Absorción de rayos X: cronología

Röntgen (1885)

Descubrimiento de los rayos X

M. de Bloglie (1913)

Primera medida de un espectro de absorción

Fricke (1920)

Primera observación de la estructura fina de la absorción

Kossel (1920)

Primera teoría del fenómeno

Kronig (1931)

Teoría más completa del proceso

Hayasi, Sawada, Shiraiwa

Relación entre teoría y experimento de absorción

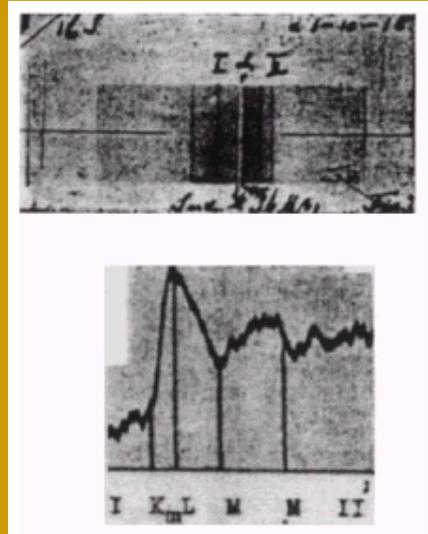
Kostarev, Kolenkov, Jonhston

Primer espectro de absorción medido en un sincrotrón

Lytle (1962)

Primera publicación utilizando el acrónimo EXAFS

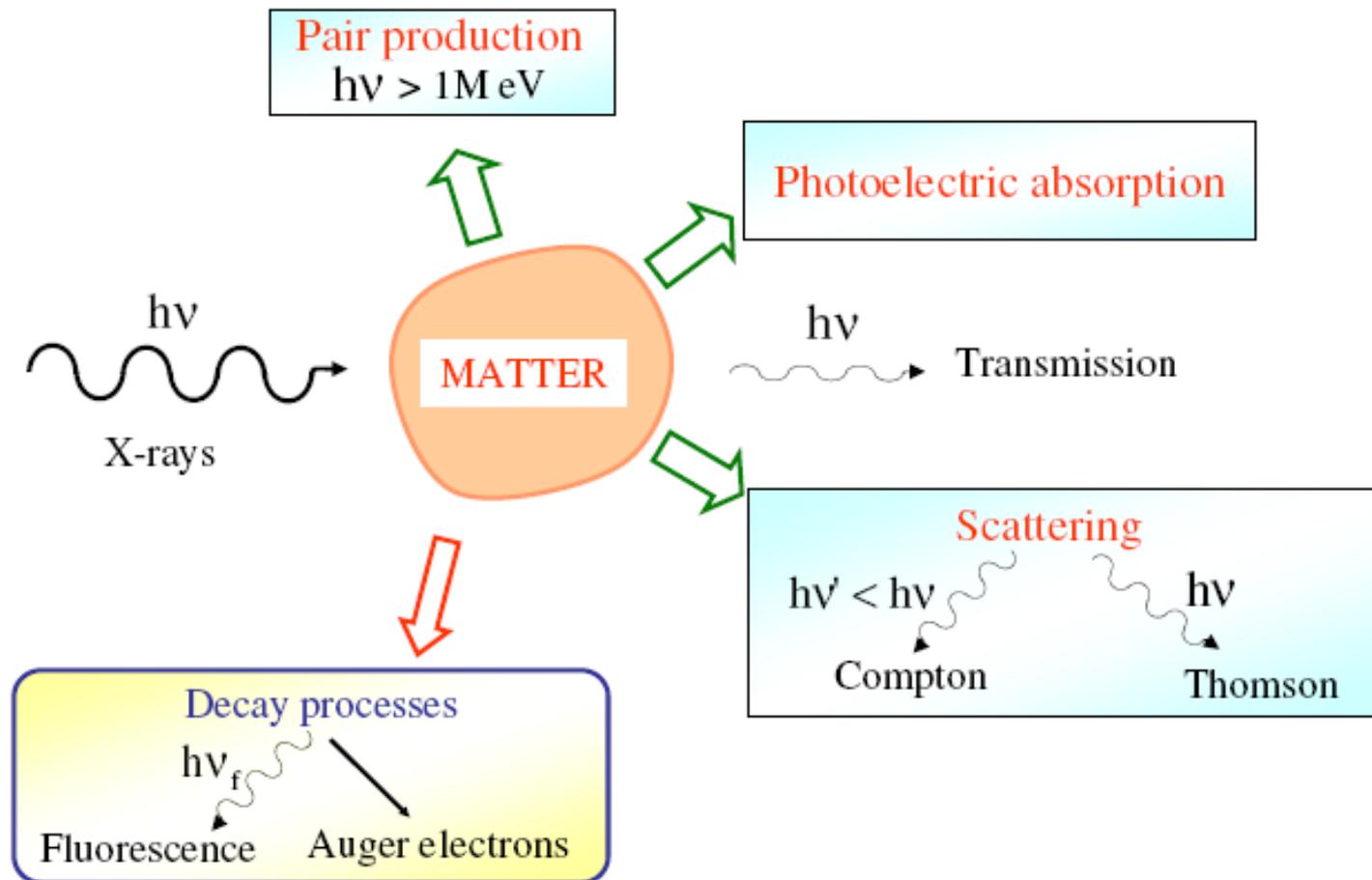
Sayers, Stern, Lytle (1968-74) Teoría moderna de EXAFS. Transformada de Fourier del espectro EXAFS (SSRL).



Primer espectro de absorción de rayos X tomado en 1920 (Fricke) a través del empleo de emulsiones fotográficas (arriba) y papel (abajo).

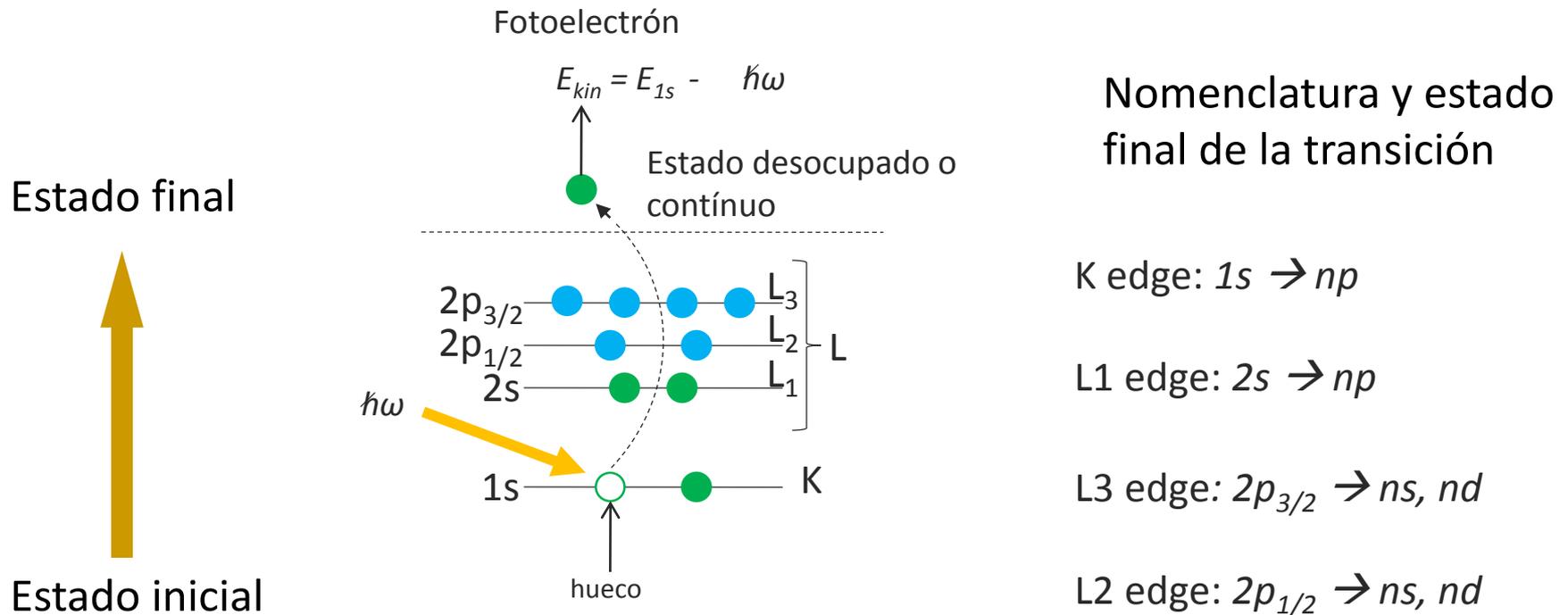
El espectro corresponde a una muestra de un cristal de azúcar medido en el borde K del azufre (borde K) (Fricke H. *Physical Review* 1920, Vol 16, p 202).

# Interacción entre radiación y materia:



# Interacción entre radiación y materia:

Interacción entre un fotón X y la materia: el proceso de absorción:



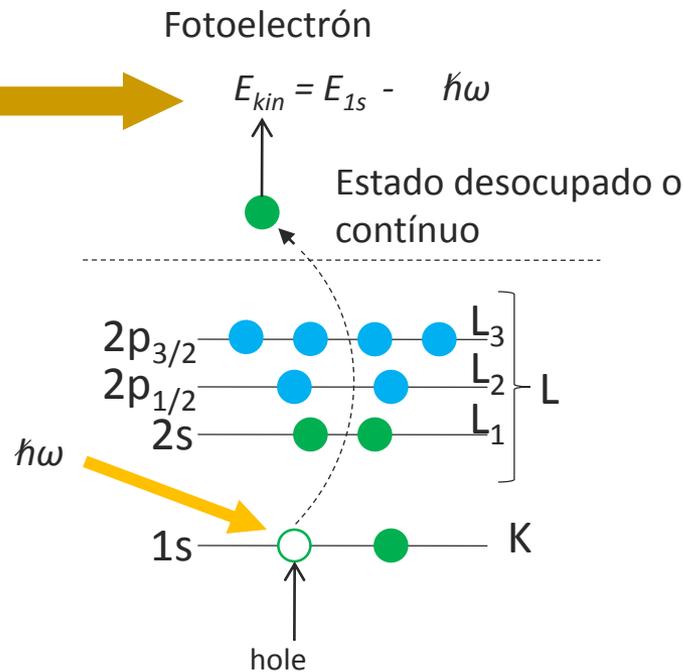
Estado final: reglas de selección (mecánica cuántica): regla de oro de Fermi

# Interacción entre radiación y materia:

Interacción entre un fotón X y la materia: el proceso de absorción:

Estados desocupados:  
XANES

Contínuo:  
EXAFS



Nomenclatura y estado final de la transición

K edge:  $1s \rightarrow np$

L1 edge:  $2s \rightarrow np$

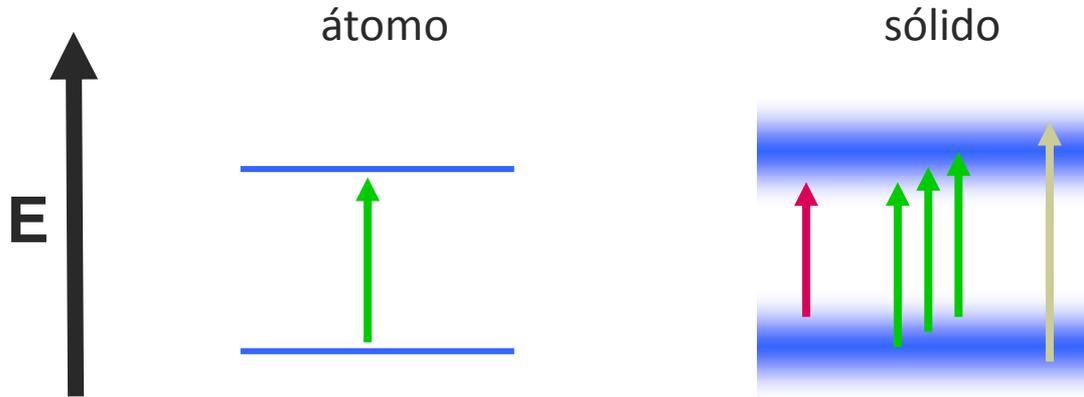
L3 edge:  $2p_{3/2} \rightarrow ns, nd$

L2 edge:  $2p_{1/2} \rightarrow ns, nd$

Estado final: reglas de selección (mecánica cuántica): regla de oro de Fermi

# Regla de oro de Fermi

La **Regla de Oro de Fermi** permite calcular la probabilidad de transición (por unidad de tiempo) de un (auto)estado inicial a un estado o combinación de estados finales debido a una perturbación externa.



*The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation.*

By P. A. M. DIRAC, St. John's College, Cambridge, and Institute for Theoretical Physics, Copenhagen.

(Communicated by N. Bohr, For. Mem. R.S.—Received February 2, 1927.)

## § 1. Introduction and Summary.

The new quantum theory, based on the assumption that the dynamical variables do not obey the commutative law of multiplication, has by now been developed sufficiently to form a fairly complete theory of dynamics. One can treat mathematically the problem of any dynamical system composed of a number of particles with instantaneous forces acting between them, provided it is describable by a Hamiltonian function, and one can interpret the mathematics physically by a quite definite general method. On the other hand, hardly anything has been done up to the present on quantum electrodynamics. The questions of the correct treatment of a system in which the forces are propagated with the velocity of light instead of instantaneously, of the production of an electromagnetic field by a moving electron, and of the reaction of this field on the electron have not yet been touched. In addition, there is a serious difficulty in making the theory satisfy all the requirements of the restricted

⇒ en un sólido no existe una línea característica de absorción. En su lugar existen numerosas transiciones a diferentes energías.

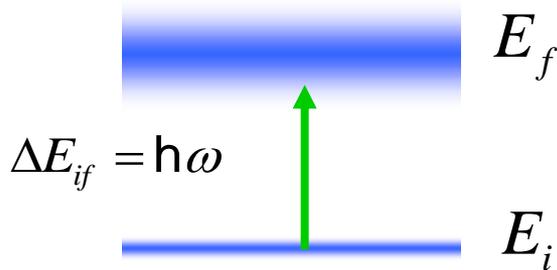
Se define la **densidad de estados**  $\rho(E)$  o DOS con:

$\rho(E)dE =$  número de estados por átomos en el rago de energías  $(E, E+dE)$

La **regla de oro de Fermi** describe la probabilidad de transición entre niveles en término de la disponibilidad de estados (**DOS**), la intensidad de la perturbación (intensidad de fotones incidentes) y el acoplamiento entre niveles (**elementos de la matriz de transición**).

# Regla de oro de Fermi

Regla de Oro de Fermi



$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} E_0^2 |\varepsilon_{if}|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)$$

La probabilidad de transición depende de:

- la intensidad ( $E_0^2$ )
- la 'intensidad del acoplamiento' o elemento de matriz  $\mu_{kn}$  y la
- disponibilidad de estados finales (DOS) con energía  $E = E_i + E_{\text{fotón}}$

Nota: en algunos casos  $\varepsilon = 0$  corresponde a una *transición prohibida*

Es posible describir el proceso de **absorción** en términos de la **oscilación  $\chi$**

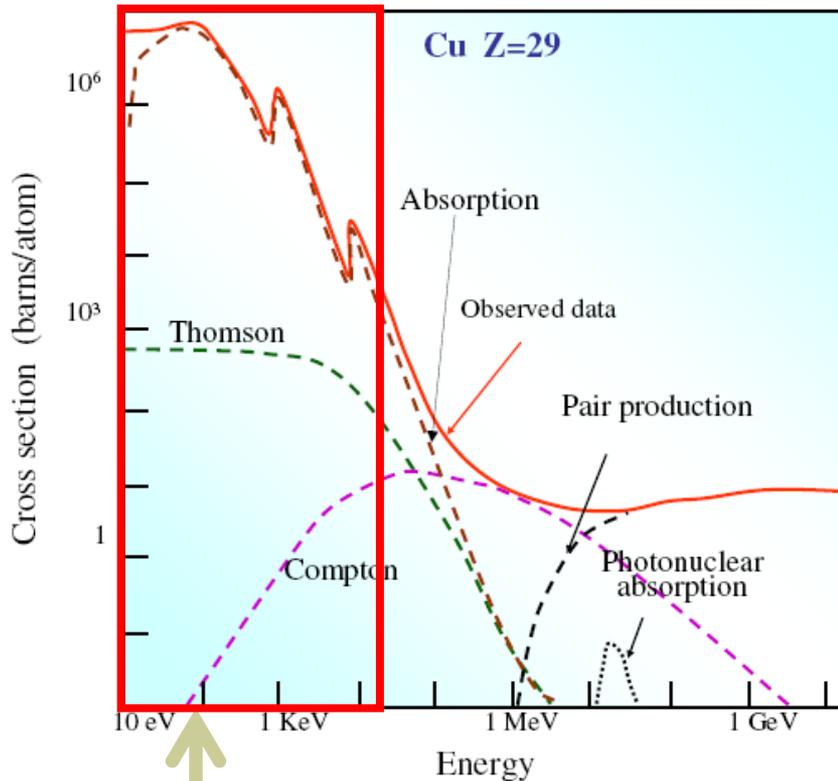
Coeficiente de absorción:  $\mu(\mathbf{E}) \sim |\langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \mathbf{f} \rangle|^2$

$$\mu(\mathbf{E}) = \mu_0(\mathbf{E}) [1 + \chi(\mathbf{E})] \longrightarrow \chi(\mathbf{E}) \sim \langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \Delta \mathbf{f} \rangle \quad |\mathbf{f}\rangle = |\mathbf{f}_0 + \Delta \mathbf{f}\rangle$$

**Aproximación dipolar:** la longitud de onda de los fotones debe ser mucho más grande que la asociada al estado inicial de la transición (alternativamente: "multiple scattering").  $\longrightarrow$  Reglas de selección

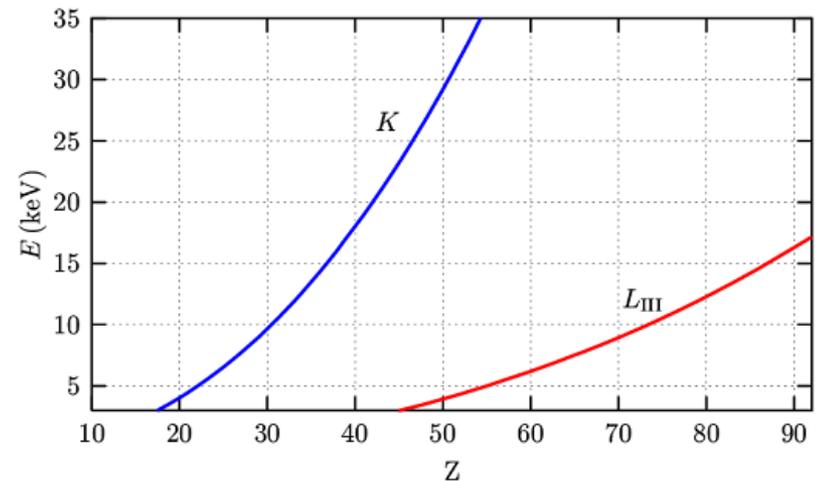
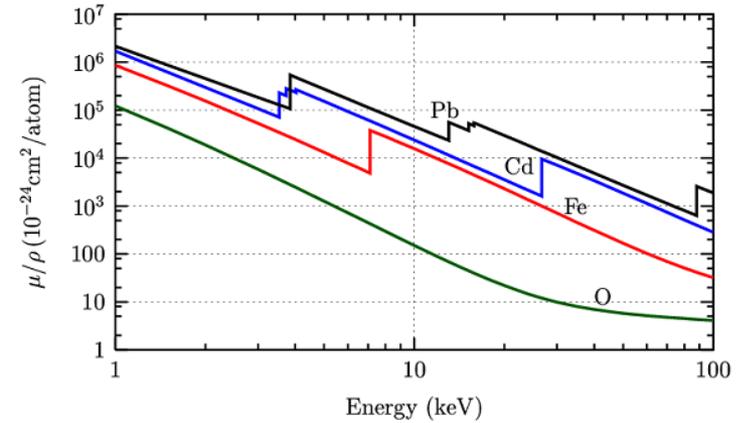
# Interacción entre radiación y materia:

Canales de atenuación de la radiación X:



Proceso fotoeléctrico: dominante entre 10-100000 eV

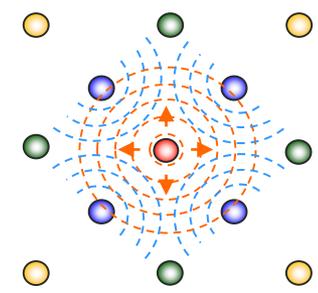
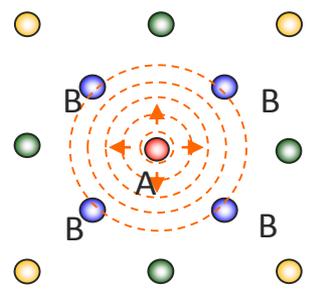
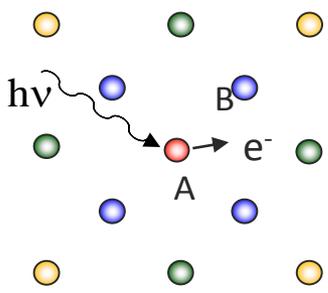
Bordes de absorción:



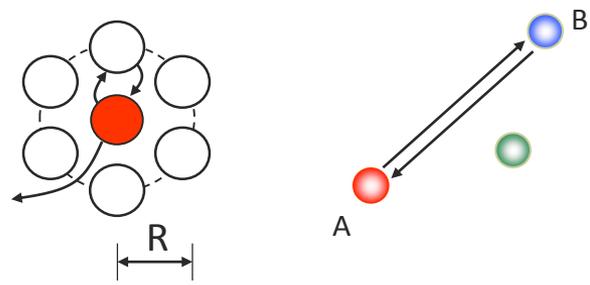
# Notación:

Números Cuánticos				(XPS)	(XAFS)
n	l	j		Notación Espectroscópica	Notación Rayos X
1	0	1/2		1s	K
2	0	1/2		2s	L <sub>1</sub>
2	1	1/2		2p <sub>1/2</sub>	L <sub>2</sub>
2	1	3/2		2p <sub>3/2</sub>	L <sub>3</sub>
3	0	1/2		3s	M <sub>1</sub>
3	1	1/2		3p <sub>1/2</sub>	M <sub>2</sub>
3	1	3/2		3p <sub>3/2</sub>	M <sub>3</sub>
3	2	3/2		3d <sub>3/2</sub>	M <sub>4</sub>
3	2	5/2		3d <sub>5/2</sub>	M <sub>5</sub>

# [ El proceso de absorción ]

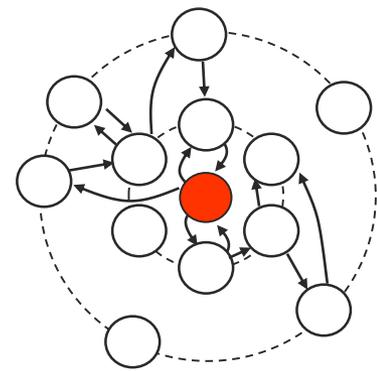


Dispersión simple

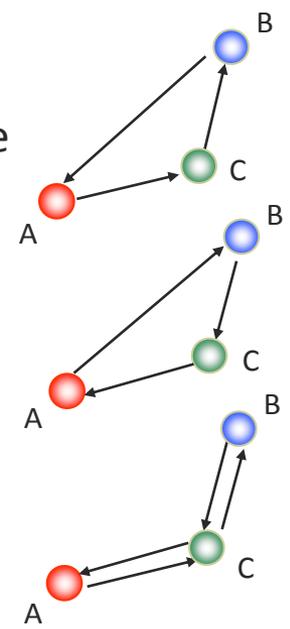


$$\lambda = \frac{2\pi}{k} < R$$

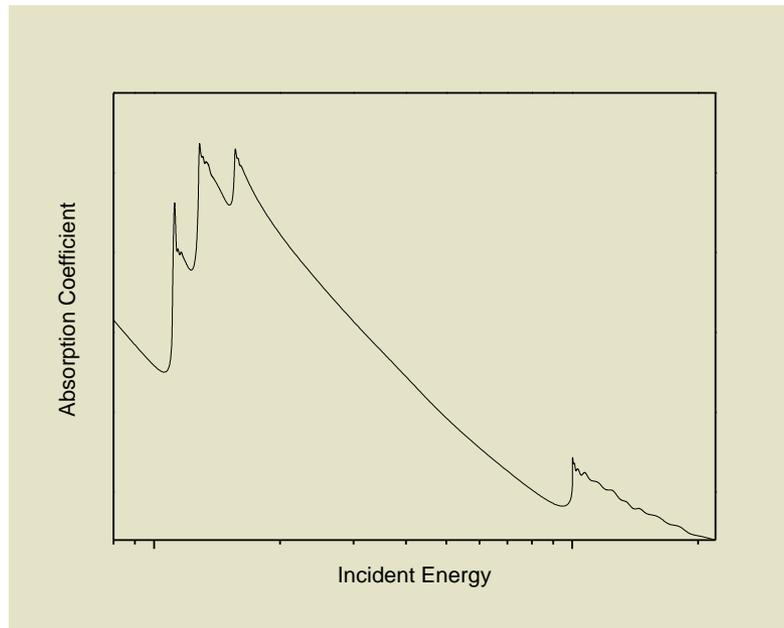
Dispersión múltiple



$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \geq R$$



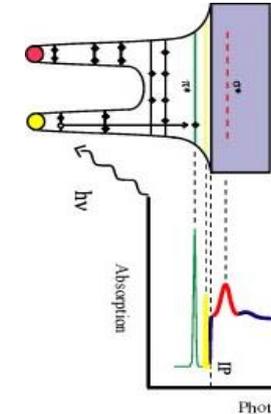
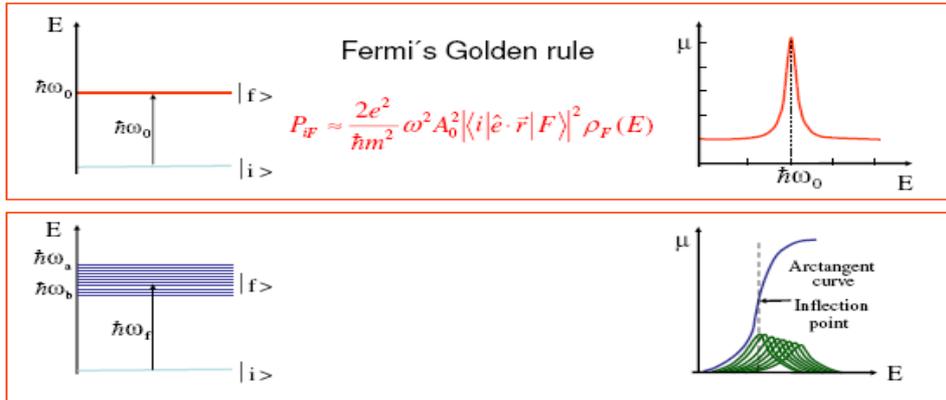
# El espectro de absorción de rayos X



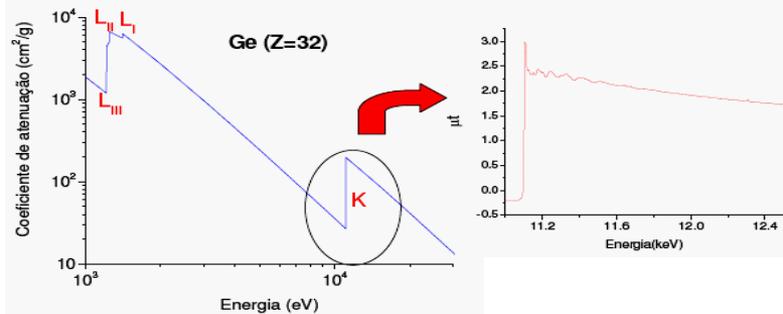
## Características:

- Decrecimiento general la energía incidente, lo que está de acuerdo con cálculos semi-clásicos simples que predicen un comportamiento del tipo  $\mu(E) \sim E^{-3}$
- Presencia de un aumento abrupto de la absorción a determinadas energías denominadas bordes, que semejan funciones escalón
- Por encima de los bordes, una estructura oscilatoria que modula la absorción

# El espectro de absorción de rayos X

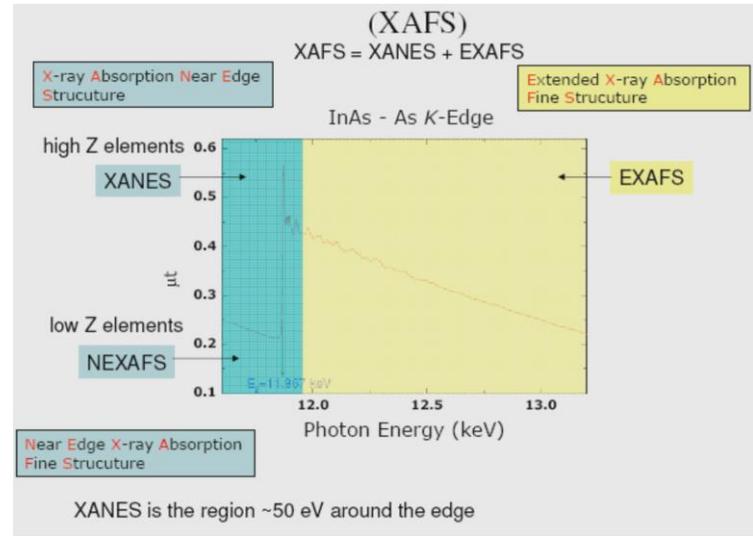


Estados desocupados ↔ Continuo



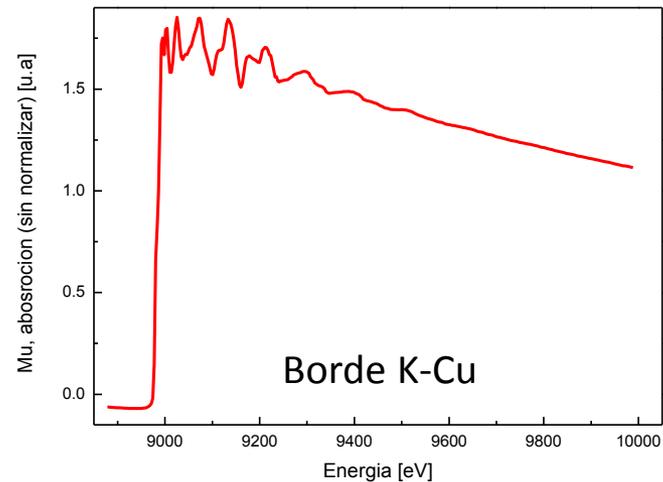
**Características fundamentales:**

- Corresponde (en general) a un único elemento (químicamente selectivo)
- Representación promedio



# Transiciones al continuo: Región EXAFS

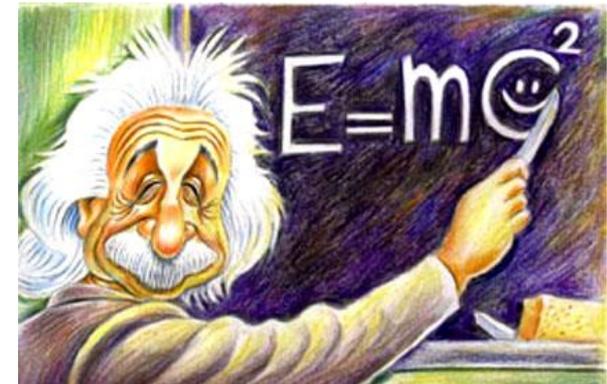
Estados desocupados  $\longleftrightarrow$  Continuo



Este proceso puede ser descrito a través de una sola ecuación:

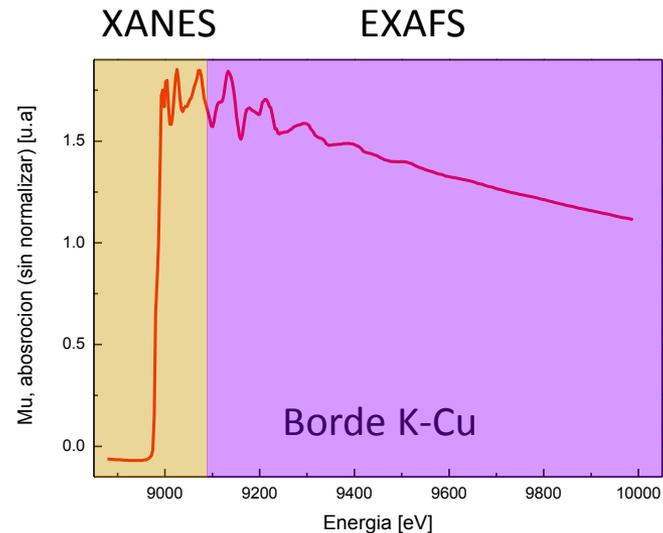
Existe un modelo

Determinación de parámetros con sentido físico



# Transiciones al continuo: Región EXAFS

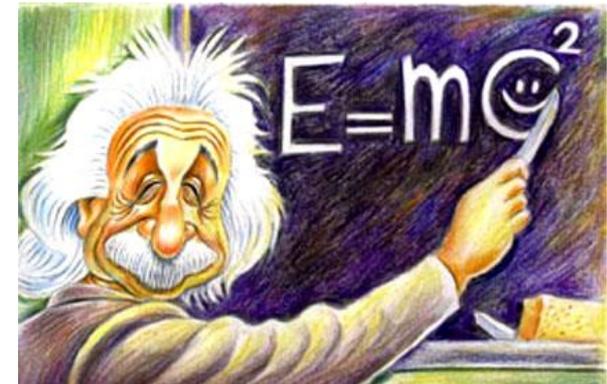
Estados desocupados  $\longleftrightarrow$  Continuo



Este proceso puede ser descrito a través de una sola ecuación:

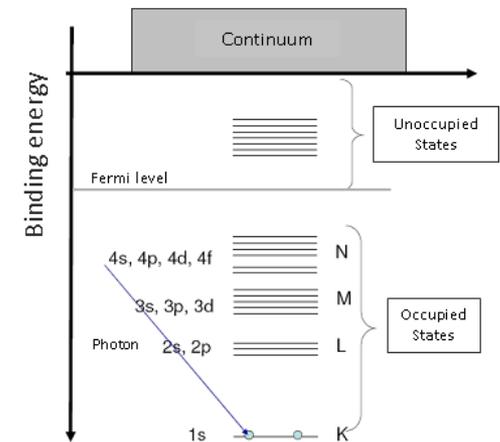
Existe un modelo

Determinación de parámetros con sentido físico

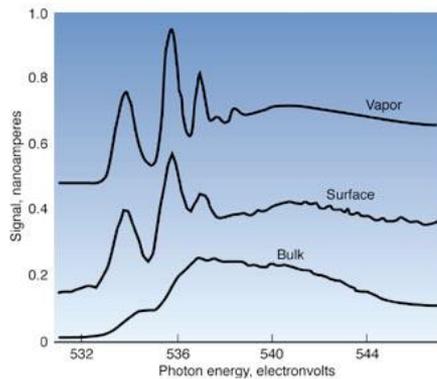


# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

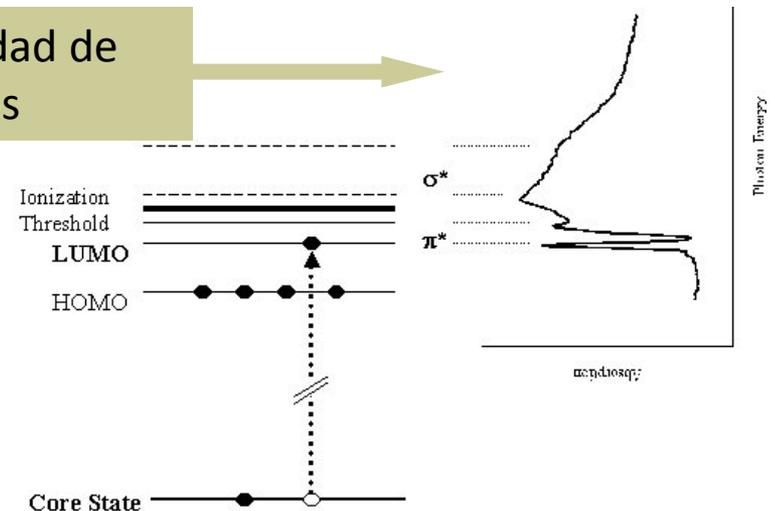
- Región: desde algunos eV antes del borde de absorción hasta 40-50 eV más allá del mismo.
- Los estados finales son estados desocupados (o metaestables dentro del continuo)



Representa la densidad de estados desocupados



Espectro XANES  
"del agua"  
(XANES O K-edge)



# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Aspectos teóricos (interpretaciones alternativas):

*A diferencia de EXAFS, para XANES no  
hay una interpretación teórica única.*

Interpretación vía Teoría de Dispersión Múltiple Total (FMS - *Full Multiple Scattering*)

Interpretación vía Teoría de Orbitales Moleculares

Interpretación vía Teoría de Campo Cristalino/Ligante

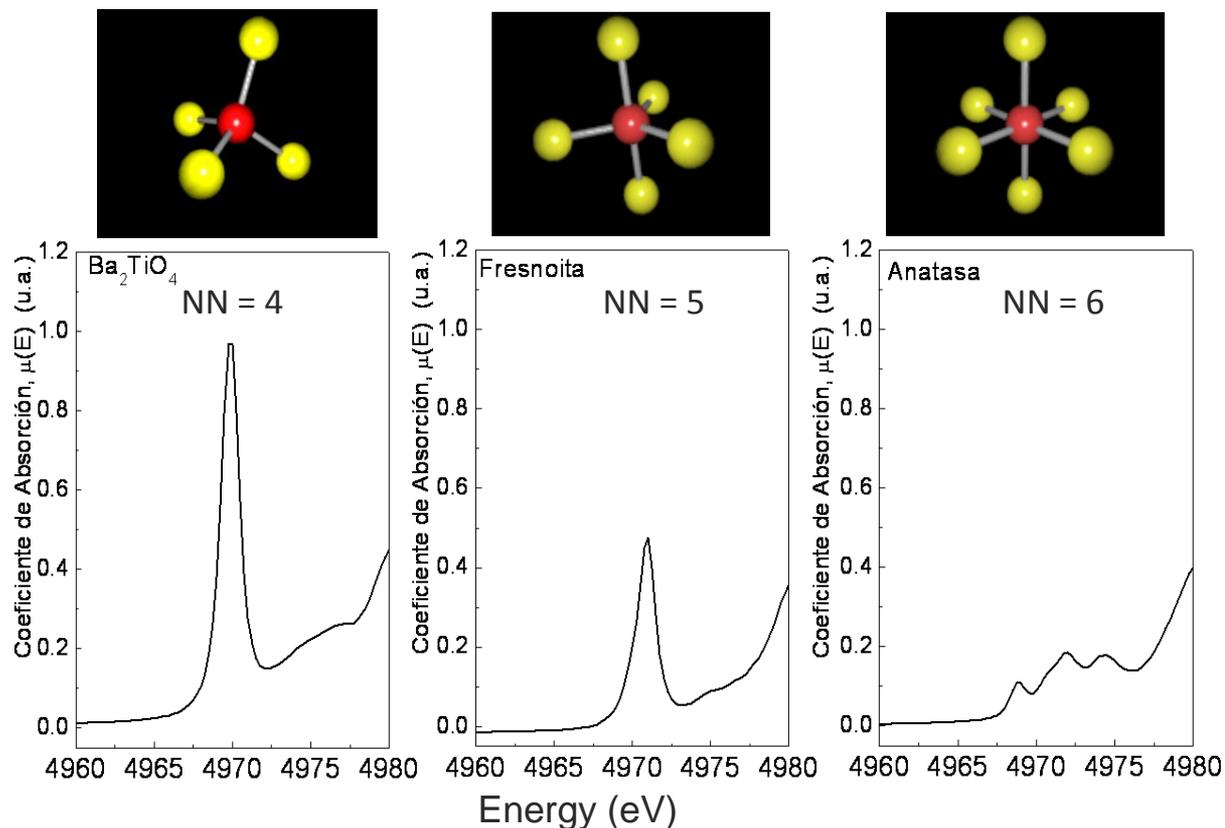
Interpretación vía Teoría de Multipletes Atómicos

# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

## Región del “pre-borde”: coordinación y simetría

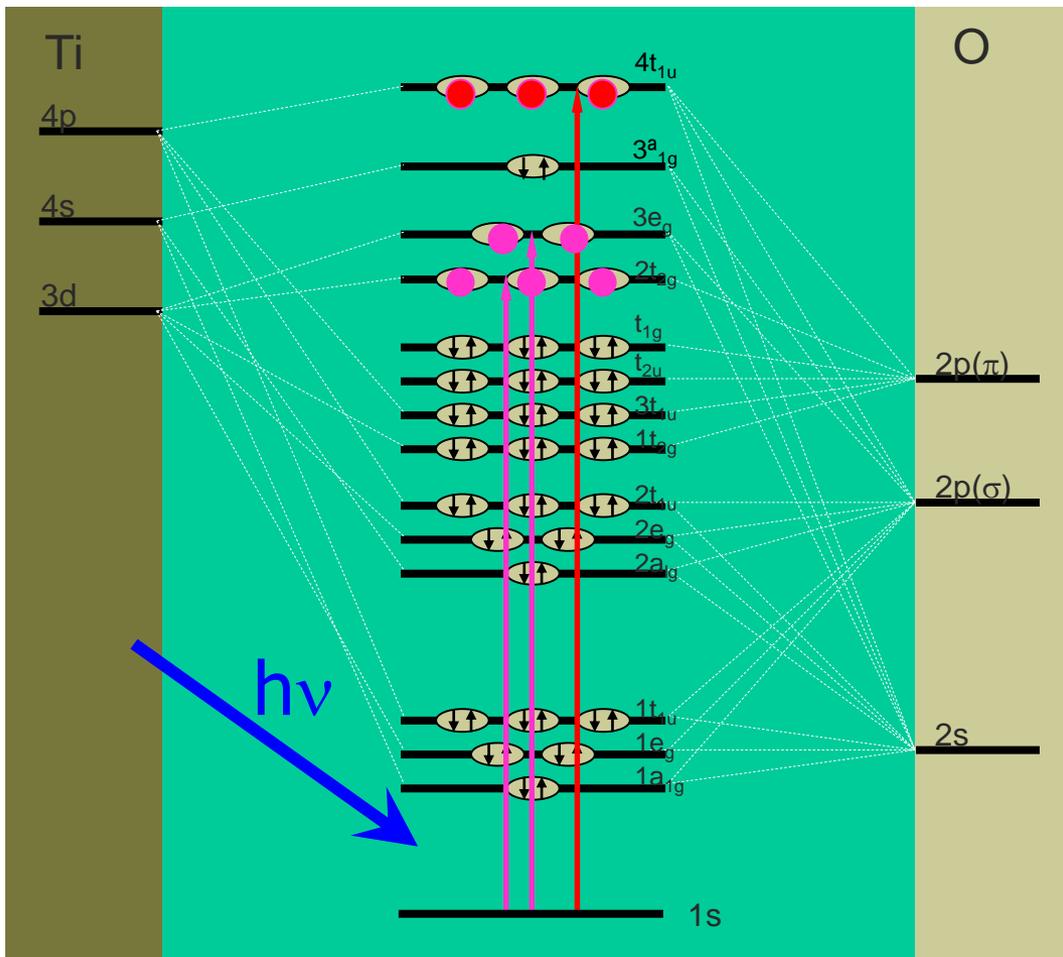
El espectro XANES en la región anterior a la “línea blanca” es especialmente sensible a la coordinación del átomo absorbente.

Borde K del Ti



# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Teoría de orbitales moleculares

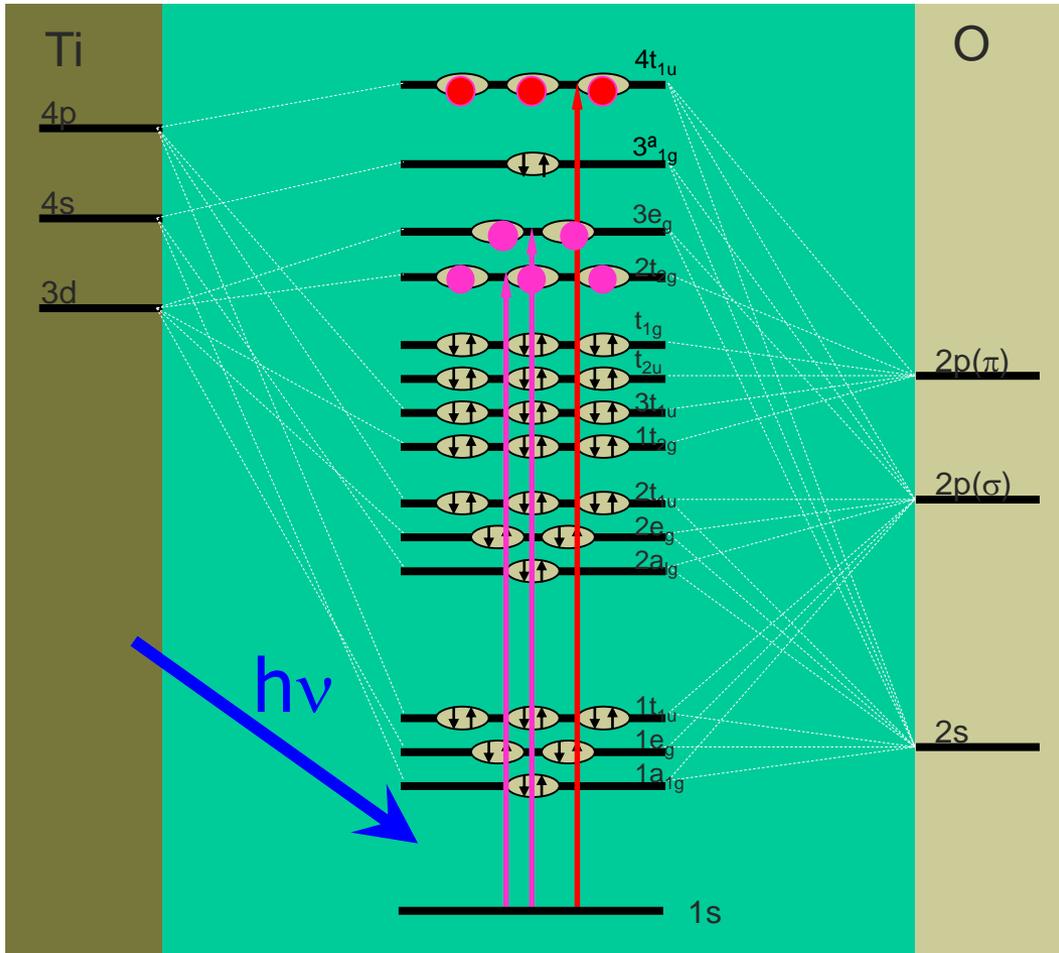


Transiciones dipolares

Transiciones cuadrupolares

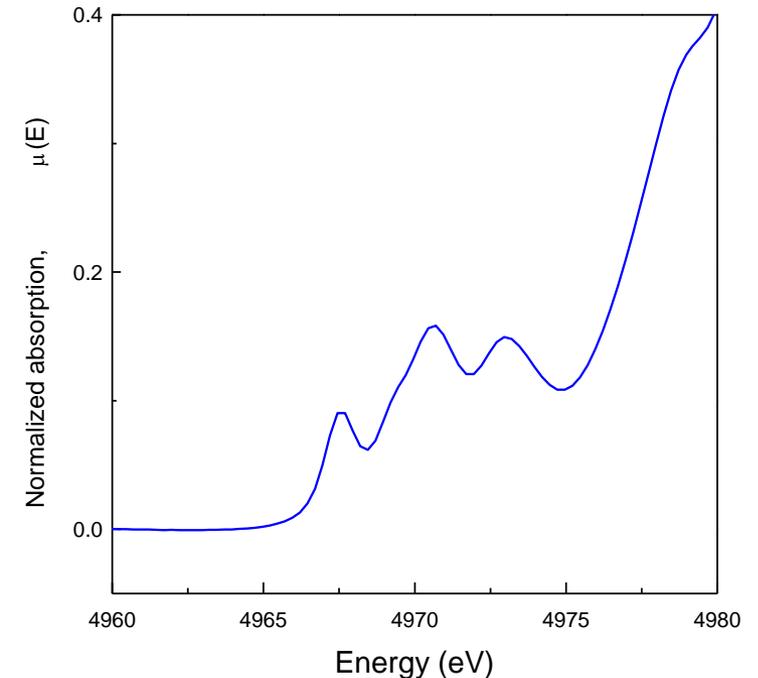
# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Teoría de orbitales moleculares



Transiciones dipolares

Transiciones cuadrupolares

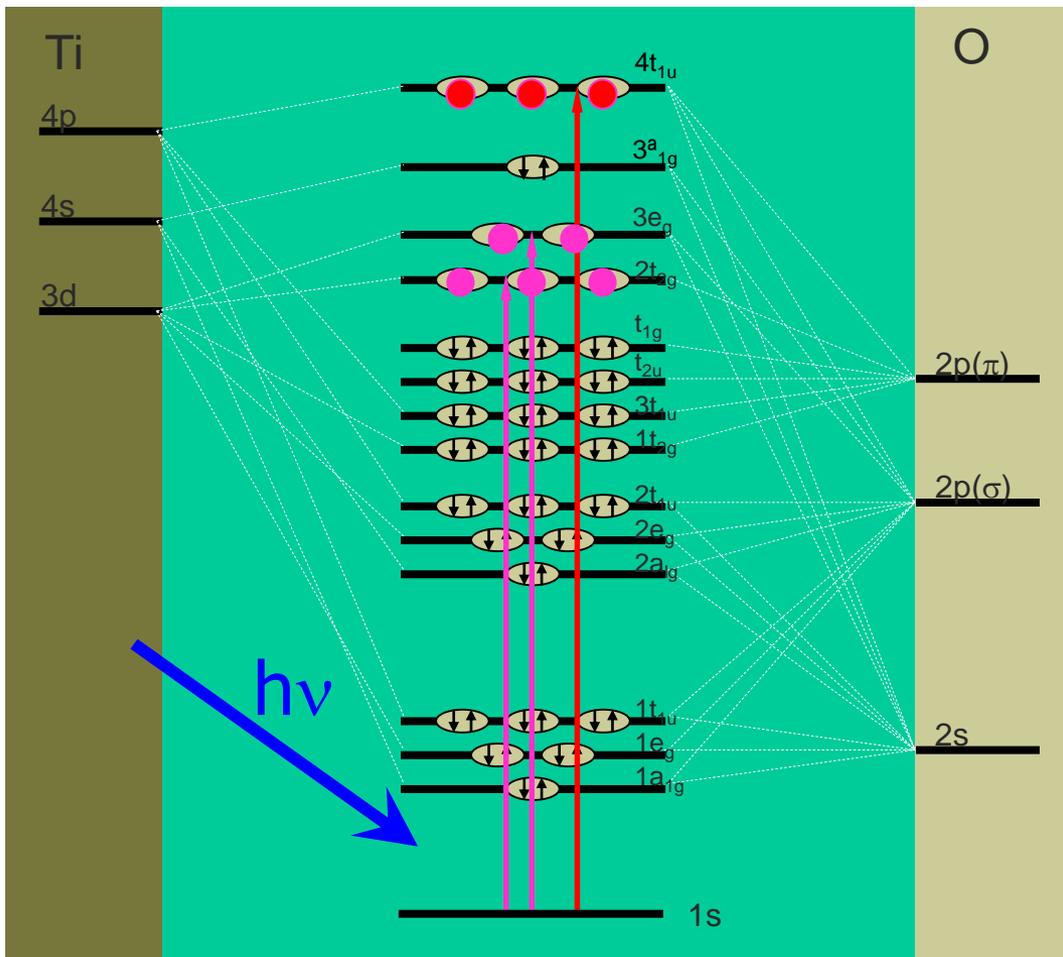


J. Chaboy *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 266206.

N. Jiang *et al.*, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 214117.

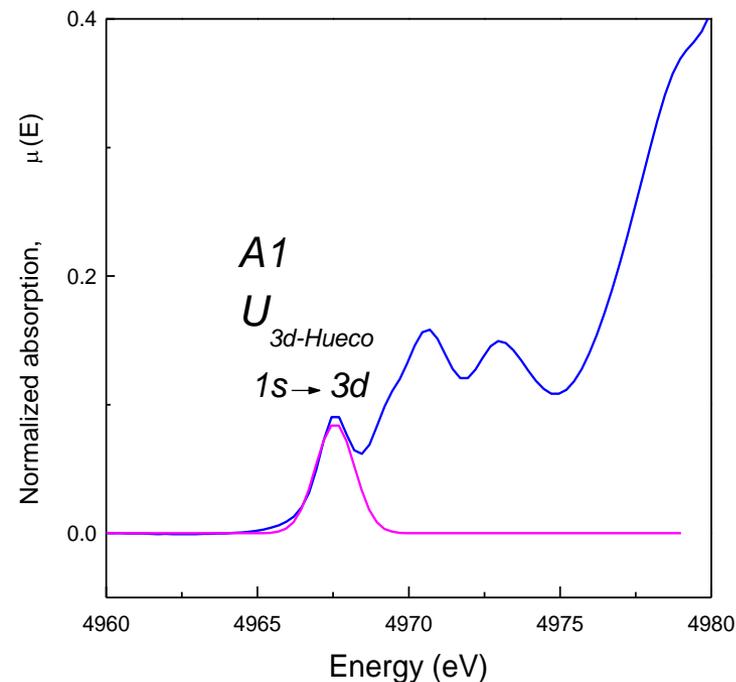
# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Teoría de orbitales moleculares



Transiciones dipolares

Transiciones cuadrupolares

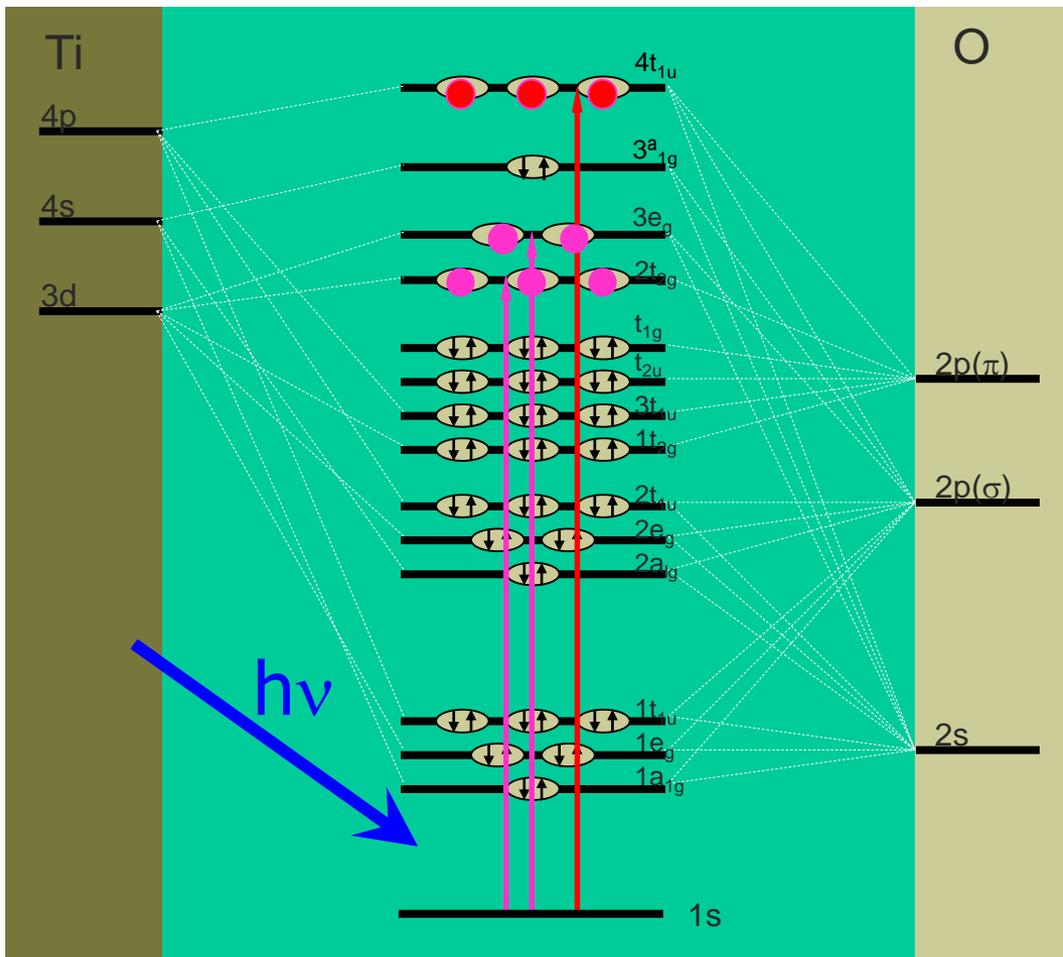


J. Chaboy *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 266206.

N. Jiang *et al.*, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 214117.

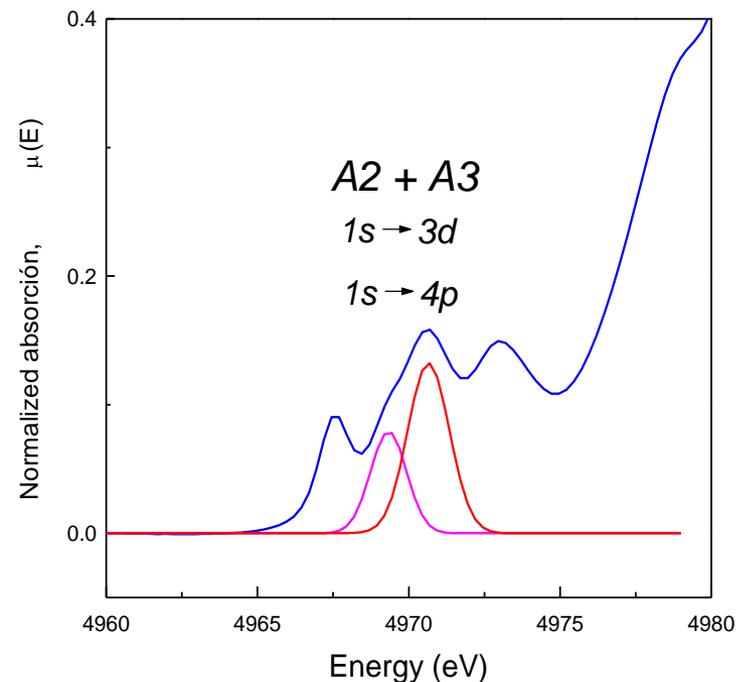
# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Teoría de orbitales moleculares



Transiciones dipolares

Transiciones cuadrupolares

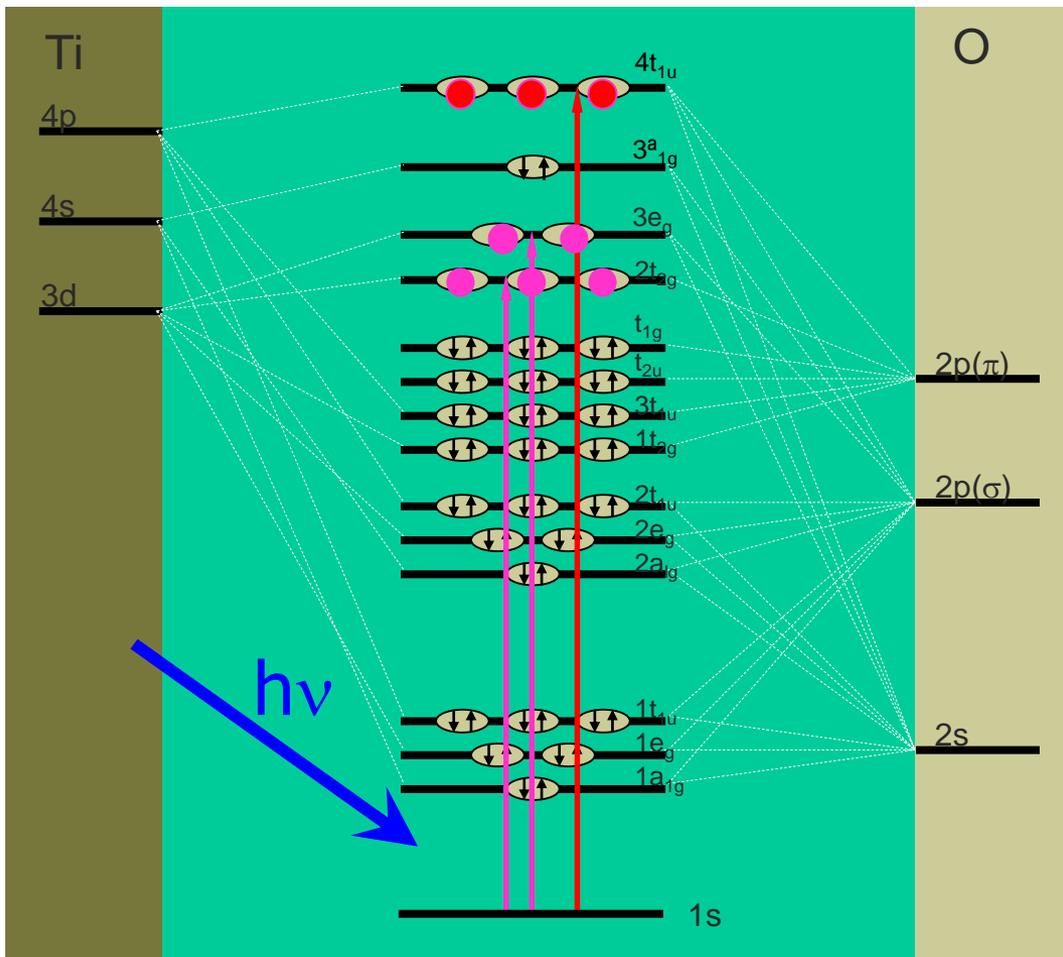


J. Chaboy et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 266206.

N. Jiang et al., *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 214117.

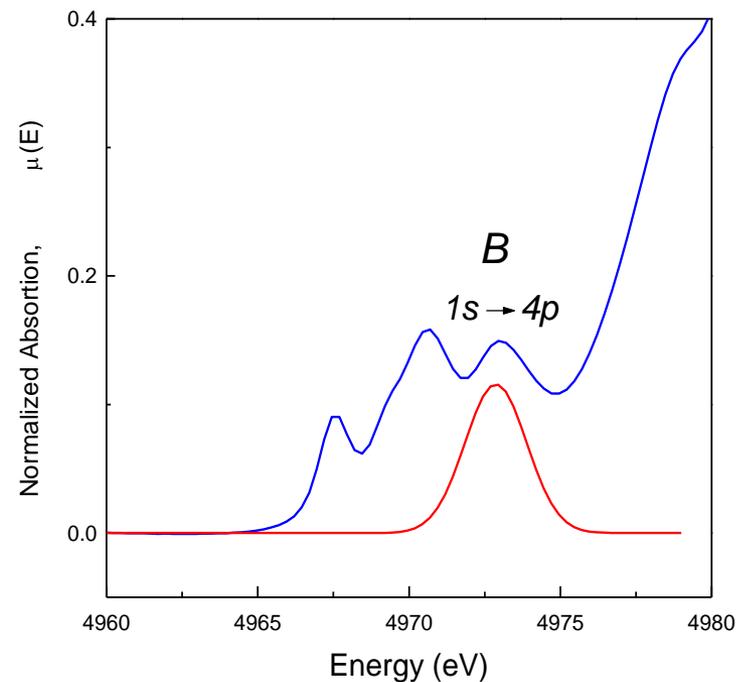
# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Teoría de orbitales moleculares



Transiciones dipolares

Transiciones cuadrupolares

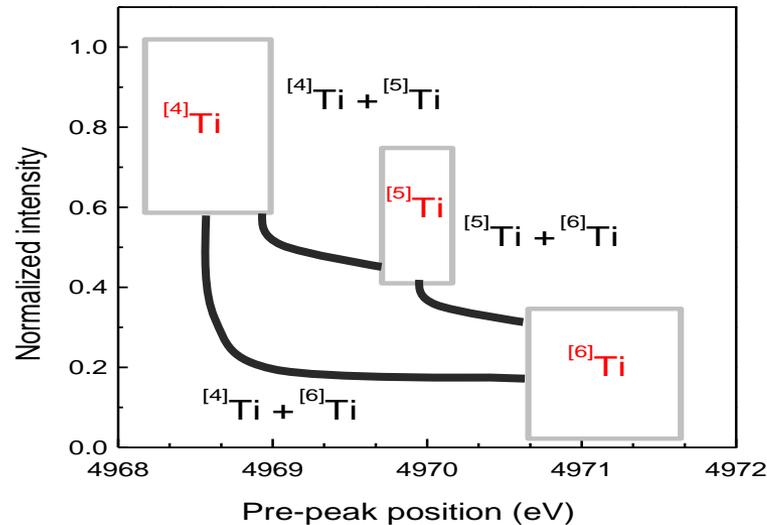


J. Chaboy et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 266206.

N. Jiang et al., *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 214117.

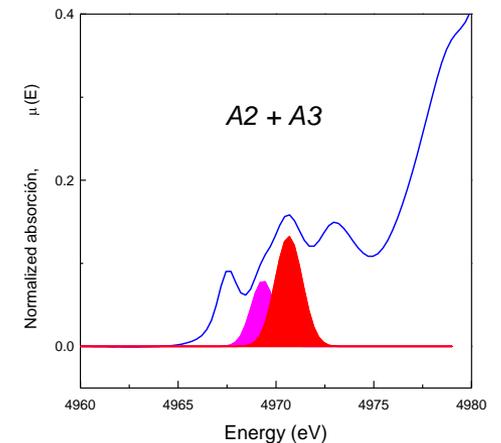
# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

“Aproximación cualitativa”



A2 Y A3 SON MAS INTENSAS EN  $TiO_2$  AMORFO:

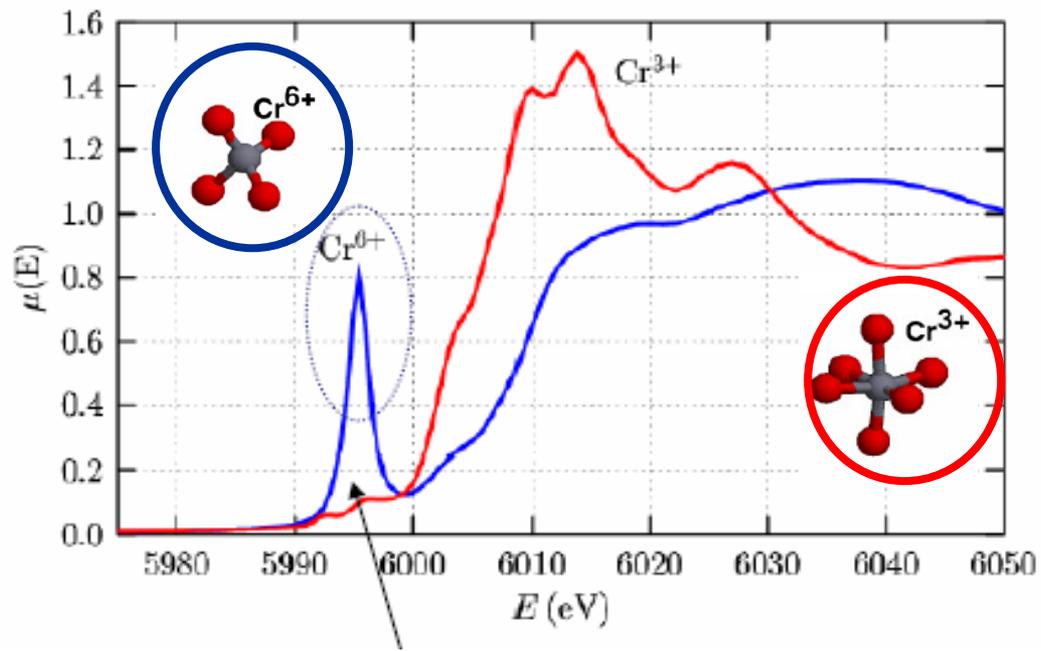
**Importante:**  
Análisis cuantitativo del entorno local del Ti  
a través de la determinación de la relación  
 $(A_2+A_3)/A_T$



# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

## Región del “pre-borde”: coordinación y simetría

El espectro XANES en la región anterior a la “línea blanca” es especialmente sensible a la coordinación del átomo absorbente.

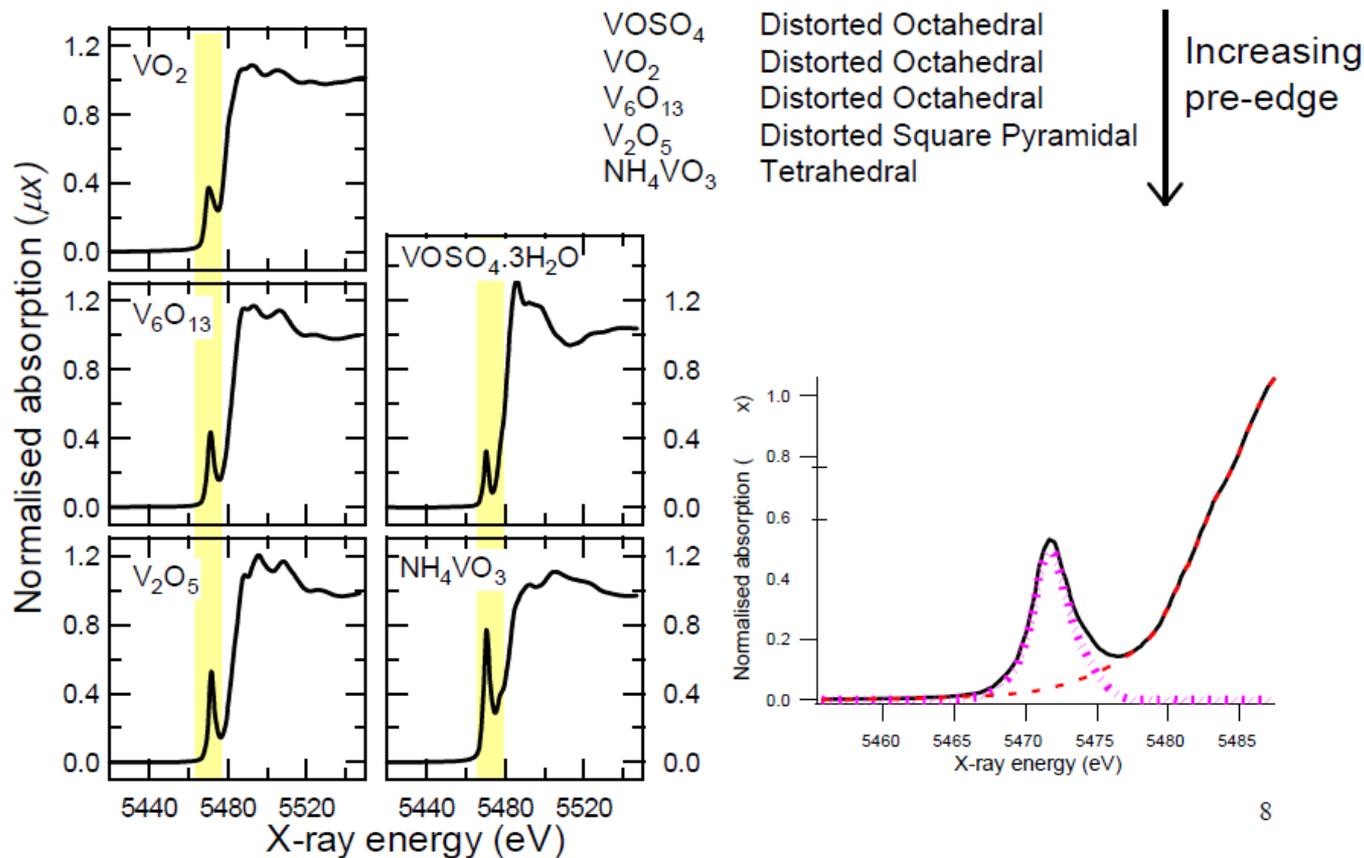


Borde K del Cr

$\text{Cr}^{6+}$ : tetraédrico (se favorece la hibridización de niveles 2p del O con 3d del Cr)  
 $\text{Cr}^{3+}$ : octaédrico (sitio de mayor simetría)

# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Región del “pre-borde”: coordinación y simetría

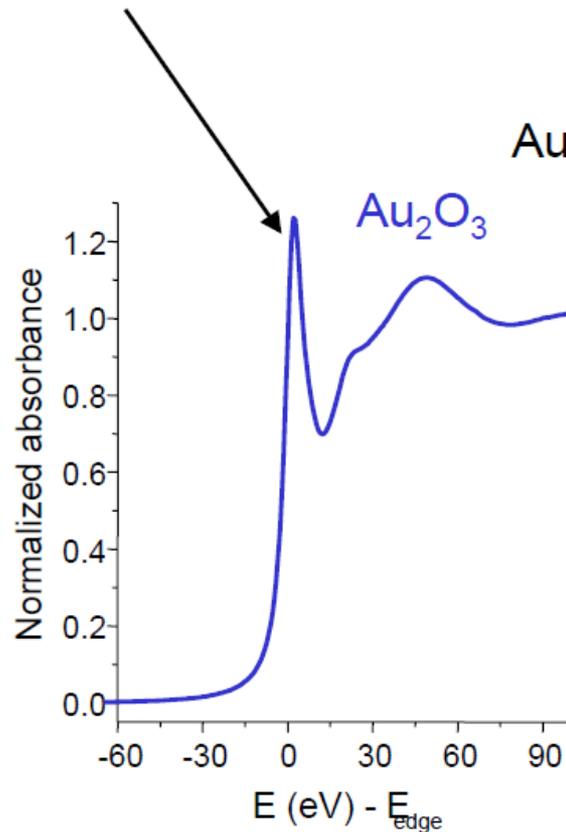


Borde K del V

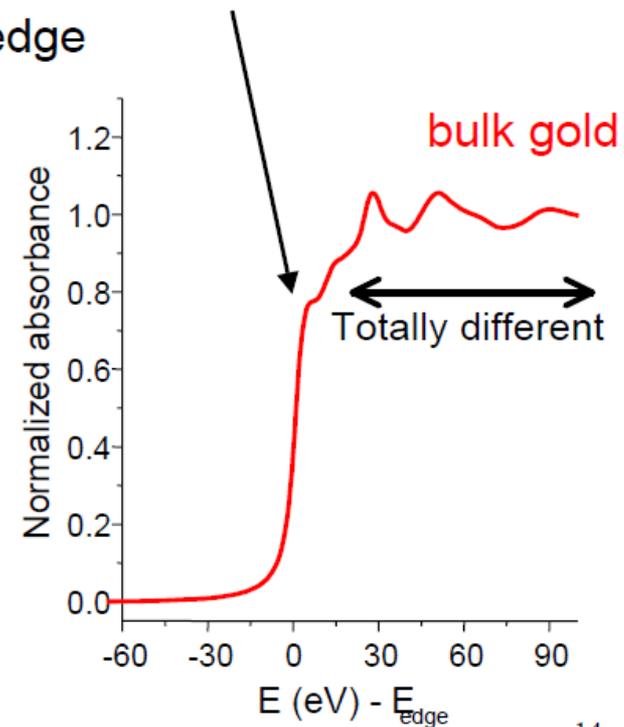
# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Energía del borde de absorción: estado de oxidación

Whiteline reflects Holes in d-band

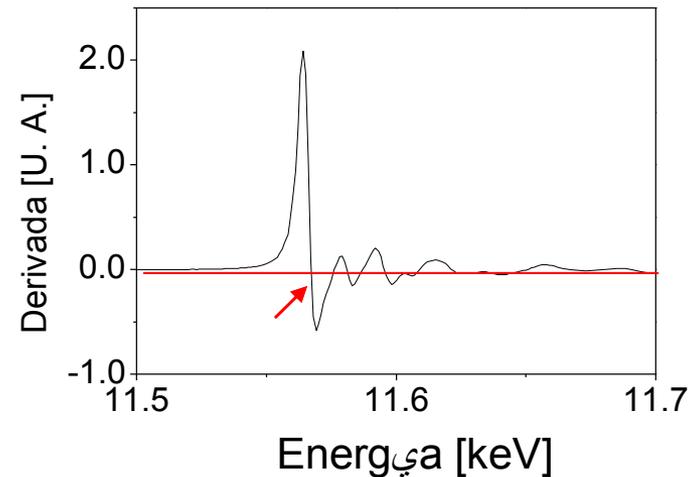
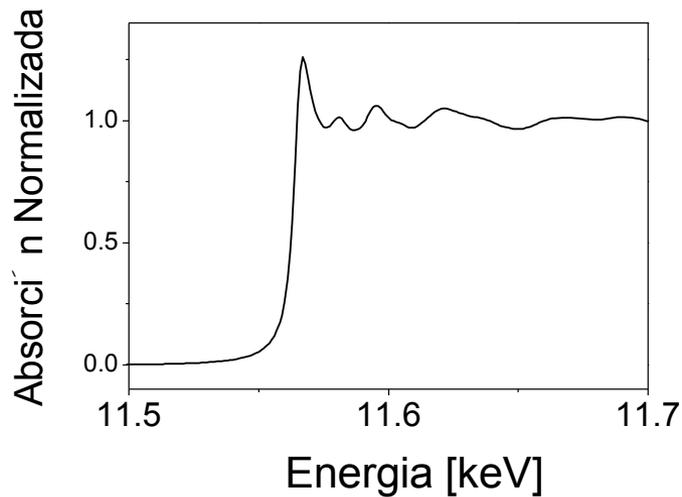


No whiteline



# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Energía del borde de absorción: estado de oxidación

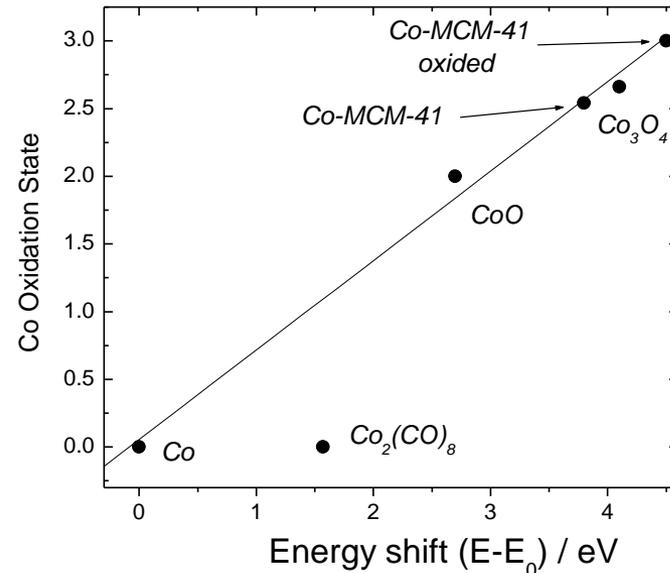
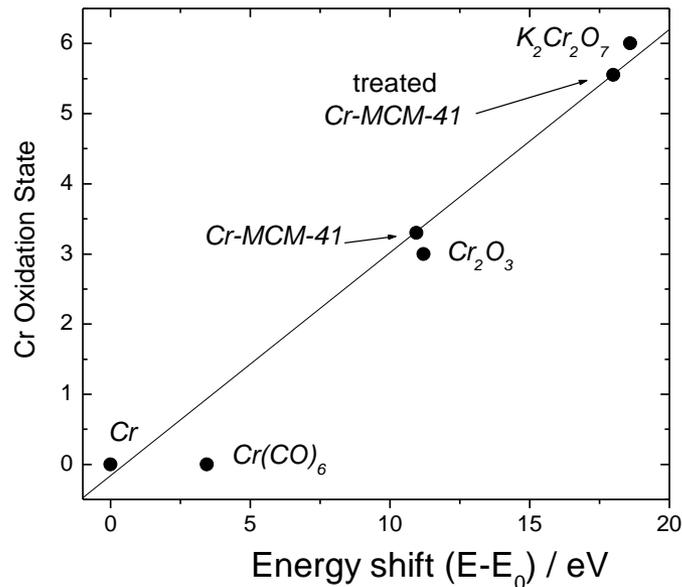


La posición del borde esta asociada con el estado de oxidación del elemento y aumenta con la valencia.

Si se consideran efectos puramente Coulombianos, esta variación es lineal.

# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Energía del borde de absorción: estado de oxidación

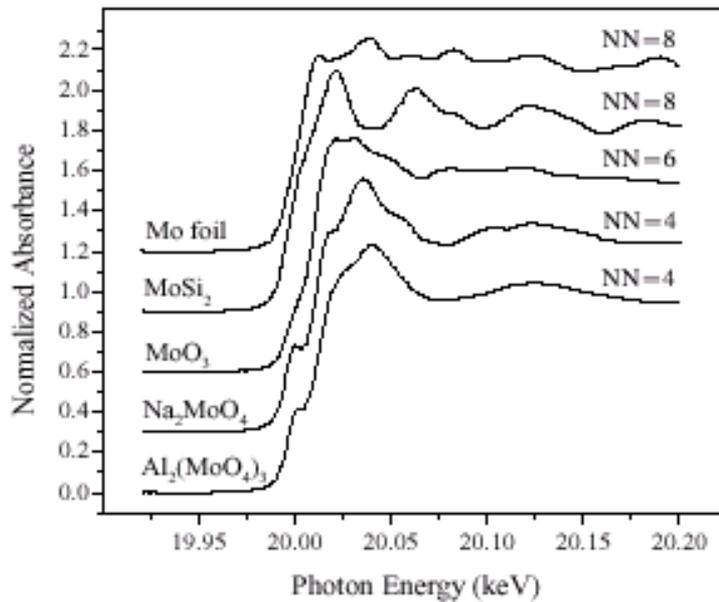


La posición del borde está asociada con el estado de oxidación del elemento y aumenta con la valencia.

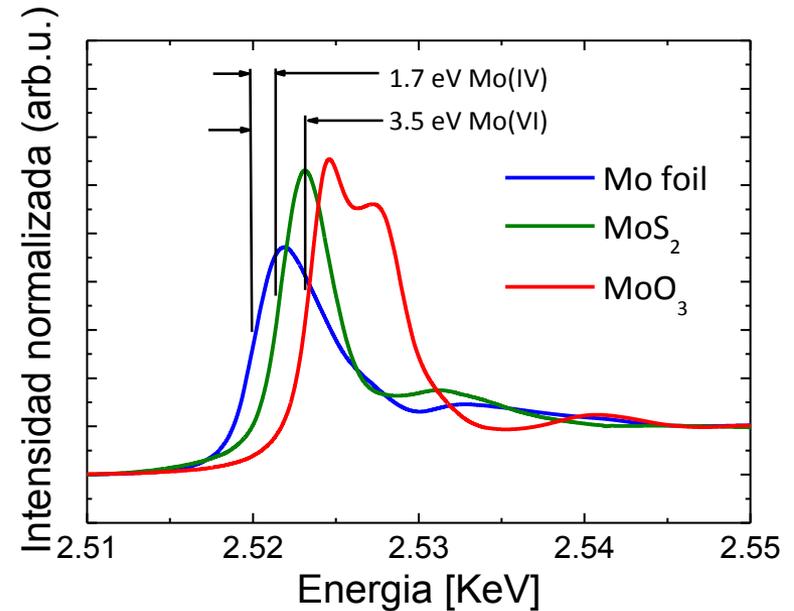
Si se consideran efectos puramente Coulombianos, esta variación es lineal.

# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Energía del borde de absorción: estado de oxidación



Borde K del Mo

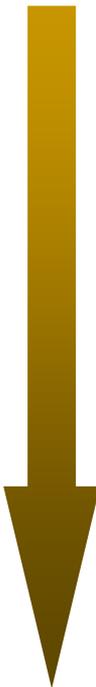


Borde L3 del Mo

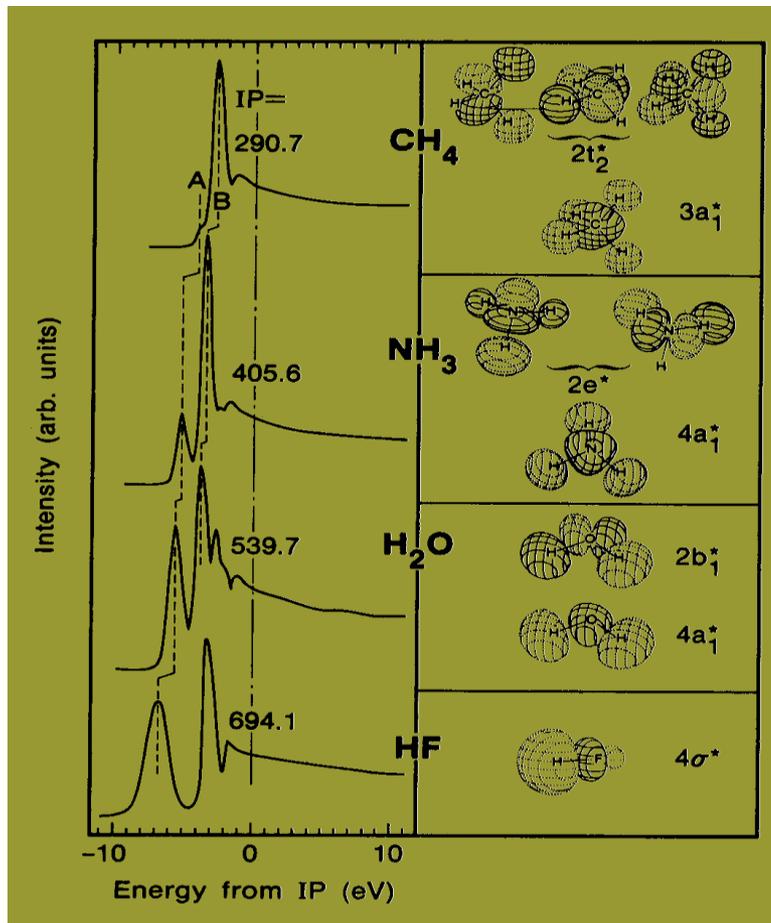
# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

**INTENSIDAD  
del PRE-PICO**

dipolar-prohibida



dipolar-permitida



carácter  $\sigma$



A:  $1s \rightarrow 4a1^*/3s$

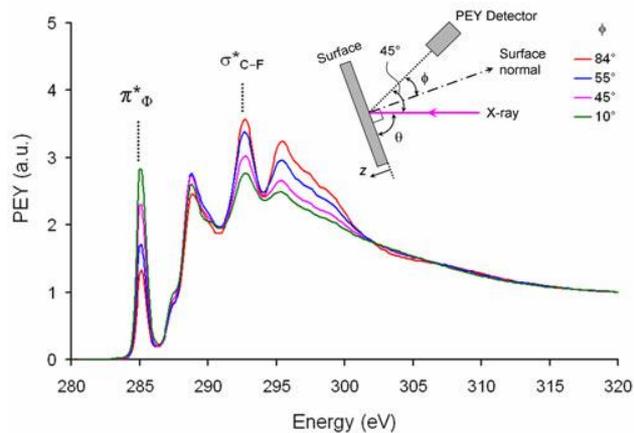
B:  $1s \rightarrow 2b1^*/3s$

carácter  $\pi$

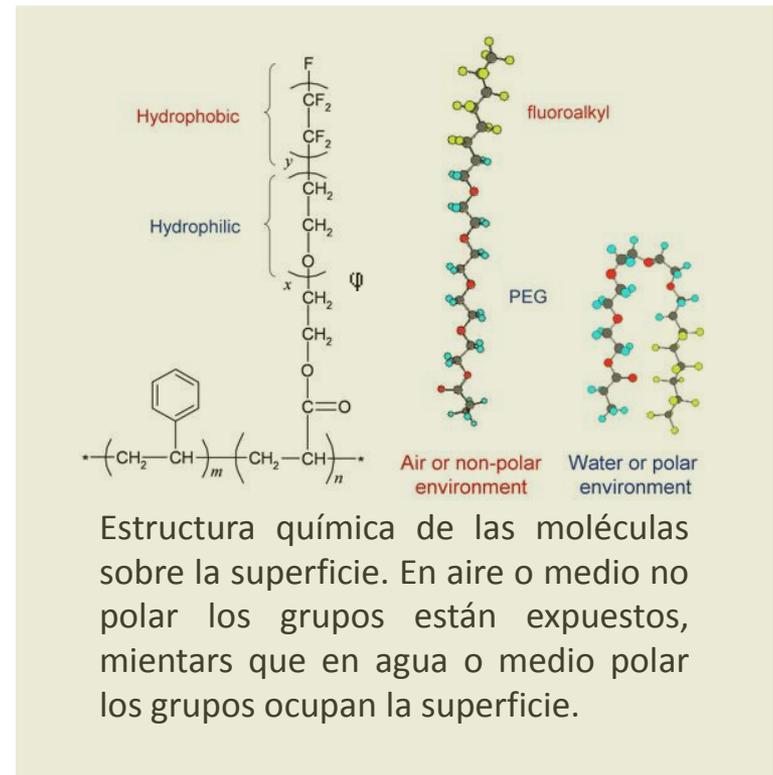
**SIMETRIA DEL ORBITAL**

# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

Experimentos con luz polarizada:



La información obtenida depende del ángulo entre la dirección de polarización de la radiación incidente con la de los enlaces presentes en el átomo absorbente



Estructura química de las moléculas sobre la superficie. En aire o medio no polar los grupos están expuestos, mientras que en agua o medio polar los grupos ocupan la superficie.

# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

## Información Electrónica que se obtiene

- Estados de oxidación promedio
- DOS (estados finales)
- Geometría / Distorsiones
- Estados de espín (polarización)
- Interacciones espín-orbita
- Transferencia de carga
- efectos de campo cristalino y campo ligando
- Efecto de multipletes atómicos

# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

## Información Electrónica que se obtiene

- Estados de oxidación promedio
- DOS (estados finales)
- Geometría / Distorsiones
- Estados de espín (polarización)
- Interacciones espín-orbita
- Transferencia de carga
- efectos de campo cristalino y campo ligando
- Efecto de multipletes atómicos

## Información estructural

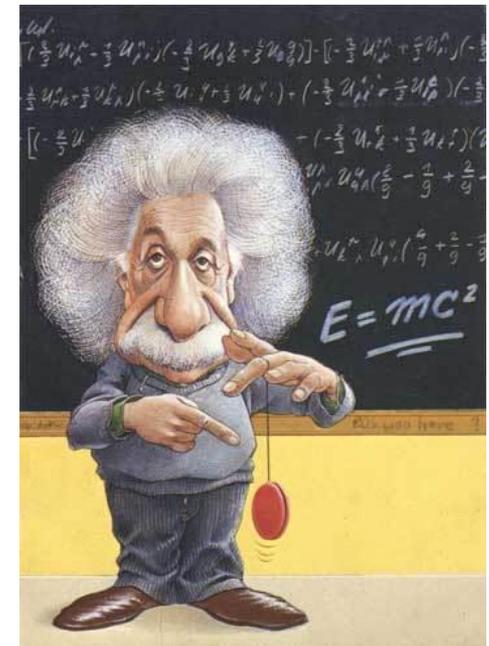
# Transiciones a estados desocupados: espectroscopía XANES

## Por qué XANES?

- Químicamente selectiva
- Versátil (casi todos los elementos de la tabla periódica)
- Buena relación señal/ruido
- Determinaciones directas (cualitativas, “finger print”)
- Determinaciones “In situ” (mejor para rayos X-duros)
- Sensible: orden local, energía, altas diluciones
- Determinaciones cuantitativas
- En algunos casos es posible contar con un modelo para interpretar los espectros

Pero ...

No existe una ecuación general simple para describir el proceso XANES



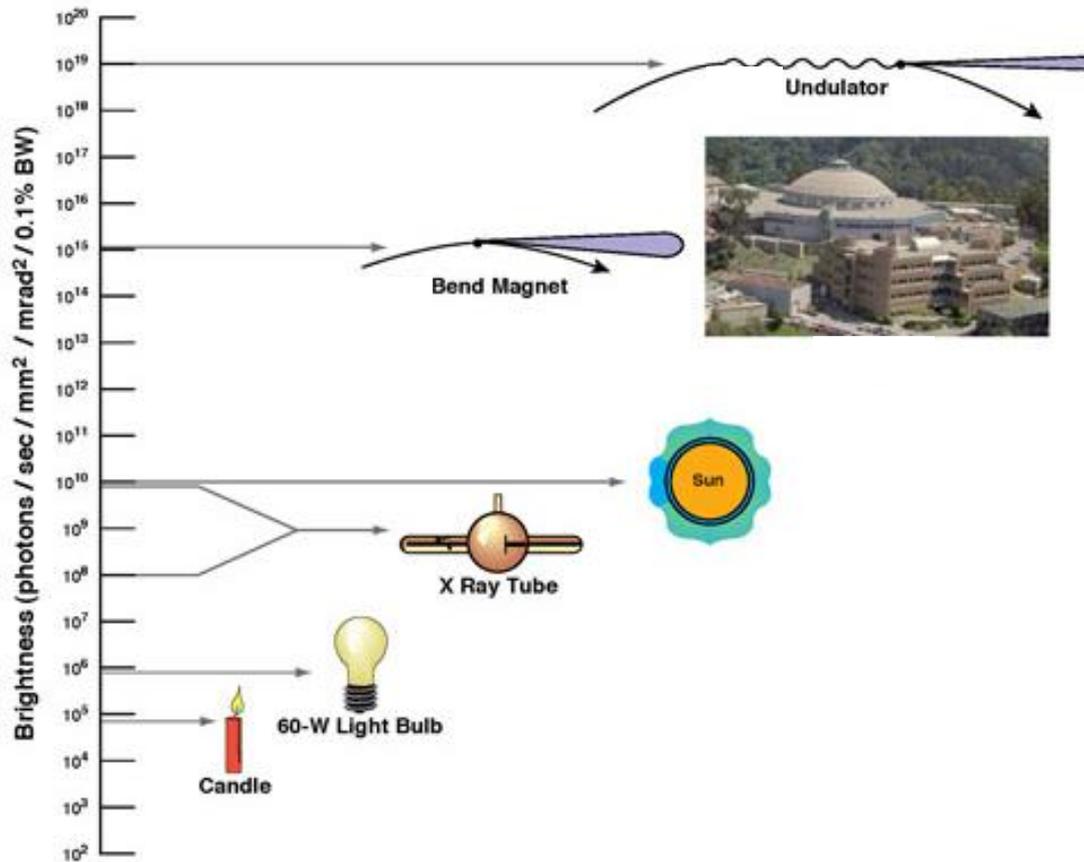
# [ Instrumentación ]

- Fuentes de radiación
- Laboratorio de absorción:
  - Rayos X blandos
  - Rayos X duros
- Modos de detección

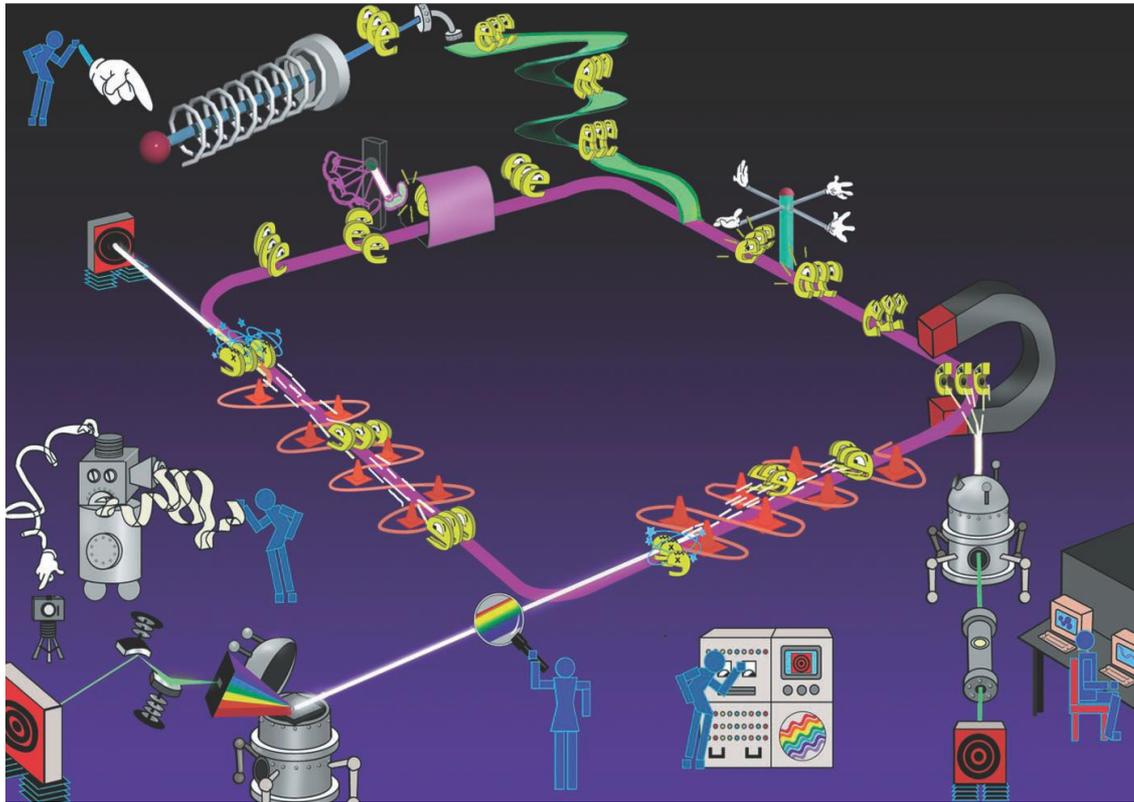


# Brillo de las fuentes de luz

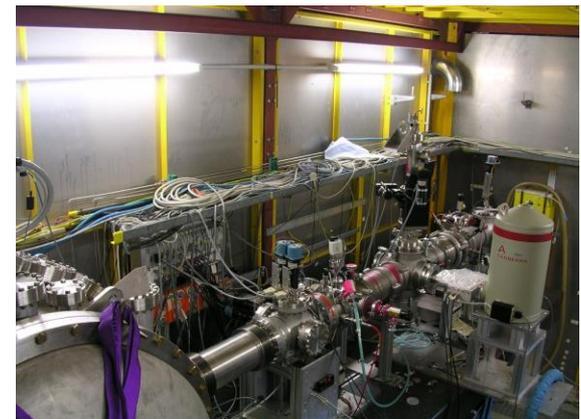
Recién a partir de 1970 aparecen sincrotrones dedicados a producir radiación X (2<sup>da</sup> generación) !! (Darsbury, Inglaterra)



# Fuentes de rayos X: laboratorios de sincrotrón



XAFS Beamline @ , SLC, Japan



XAFS Beamline @ DESY

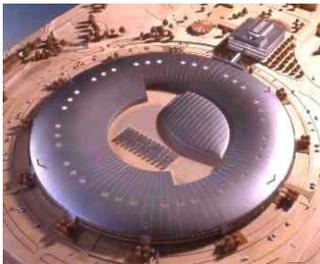
# Fuentes de rayos X: laboratorios de sincrotrón



ALS, USA



ERSF, FR



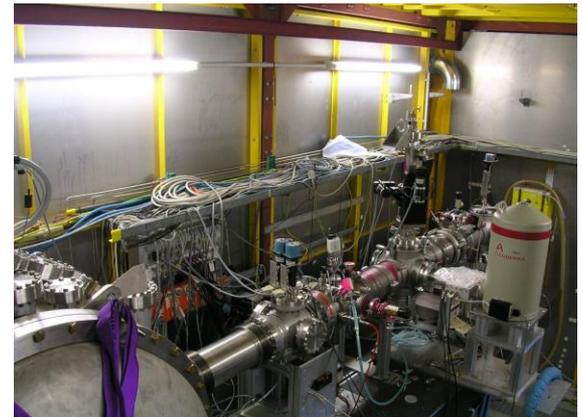
Diamond, UK .



APS, USA



XAFS Beamline @ , SLC, Japan



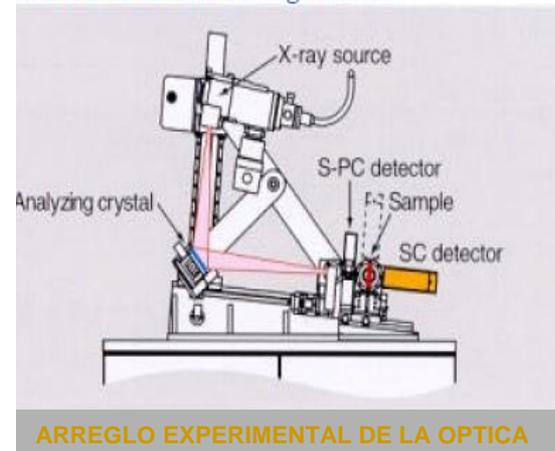
XAFS Beamline @ DESY

# Fuentes de rayos X: laboratorios “in house”

Radiación de frenado:



R-XAS spectrometer



Laboratorio “In house” de absorción de rayos X, INIFTA, La Plata. ARGENTINA ([nano.fisica.unlp.edu.ar](http://nano.fisica.unlp.edu.ar))

# Fuentes de rayos X: laboratorios “in house”

## MONOCROMADORES y REGION EN ENERGÍA

**Ge(220):** 5.000 eV- 11.000 eV (Ti - As)

**Ge(111):** 5.000 eV- 7.000 eV (Ti - Mn)

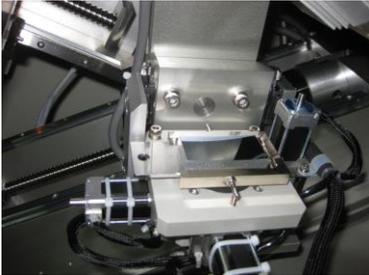
**Ge(400):** 6.300 eV- 16.000 eV (Mn - Rb)

**Ge(311):** 5.000 eV- 13.000 eV (Ti - Se)

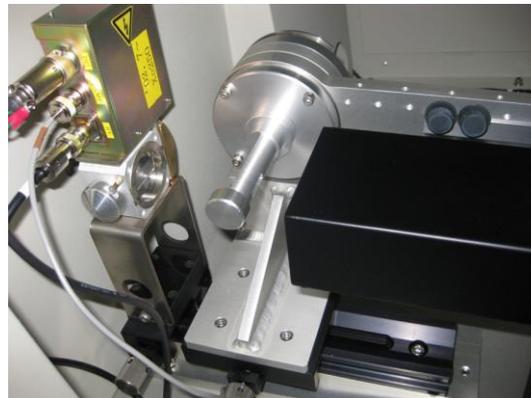
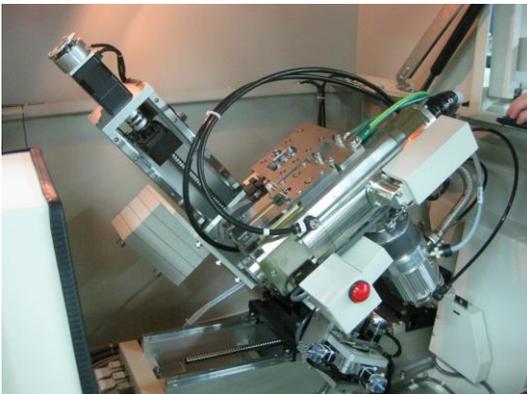
**Ge(840):** 14.000 eV- 25.000 eV (Kr - Pd)

**Si(400):** 6.300 eV- 17.000 eV (Mn - Sr)

**Si(620):** 10.000 eV- 25.000 eV (Ga - Pd)

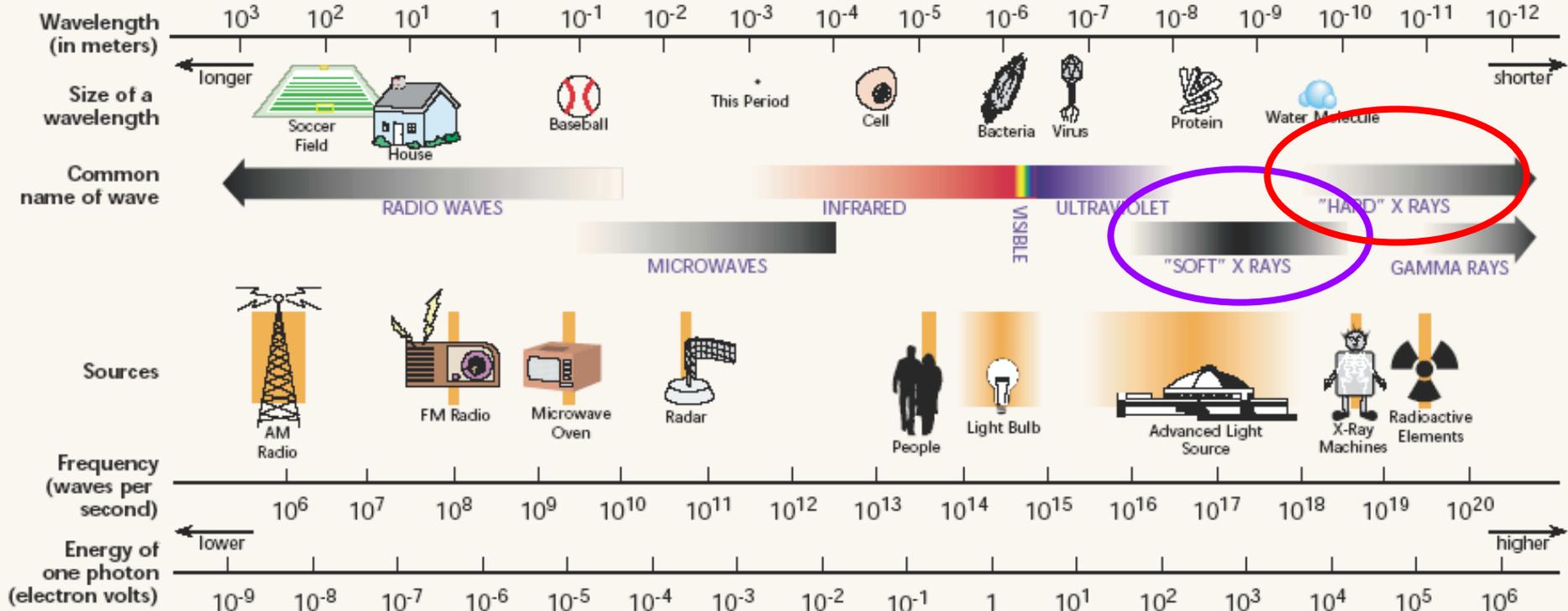


H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Rn	Ac																
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		

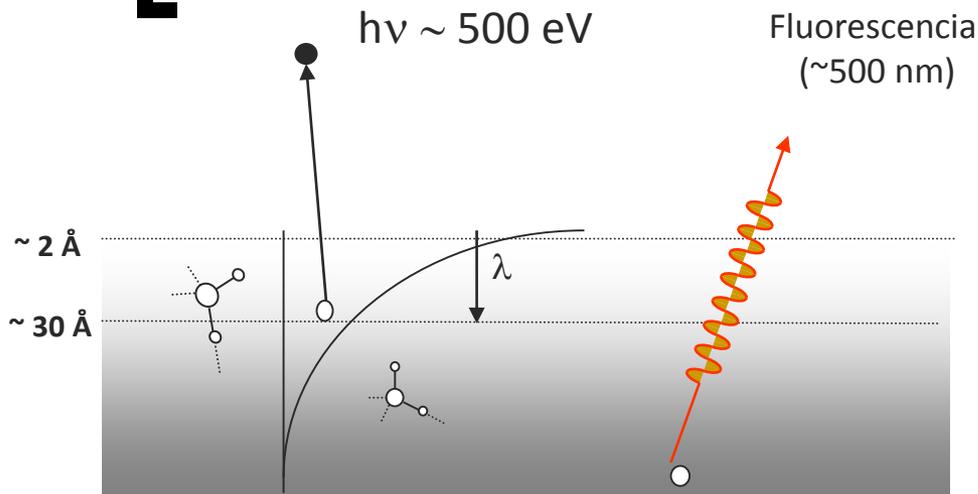


# Regiones de energía:

## THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

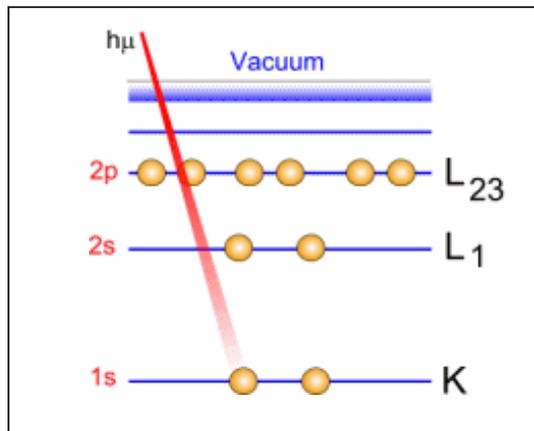


# Sondas: electrones vs. fotones



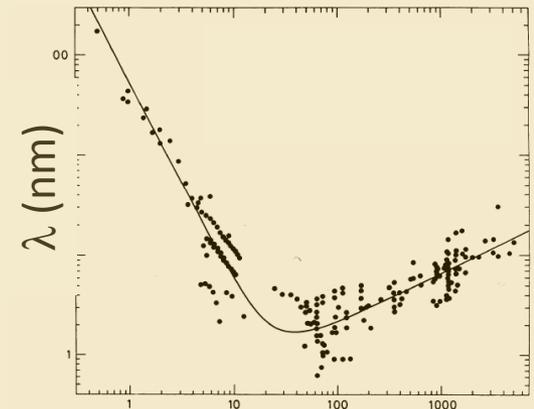
ELECTRONES

FOTONES



Surface sensitivity  $\rightarrow$  Auger electrons

Camino libre medio de los electrones:



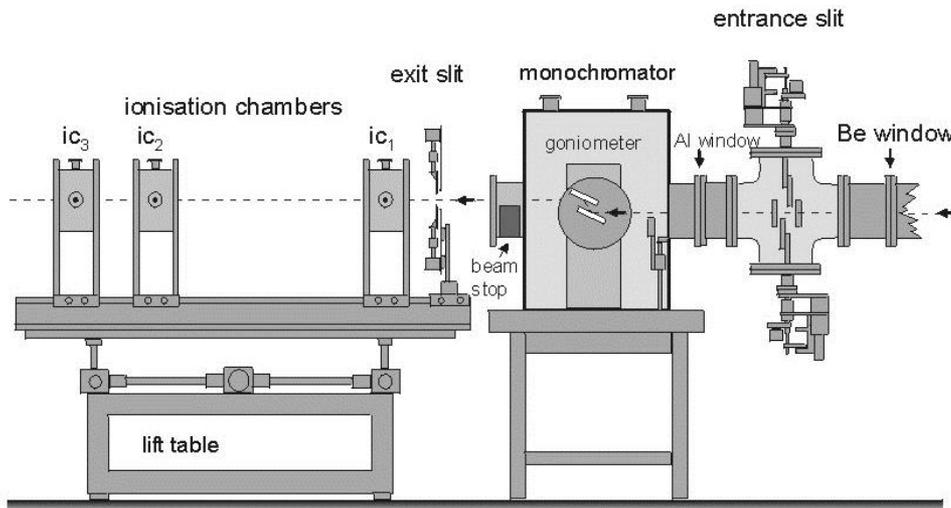
Energía cinética (eV)

1 monocapa = 0.3 nm

$\lambda$  depende de:

- Energía cinética
- Tipo de elemento

# Laboratorio XAFS:



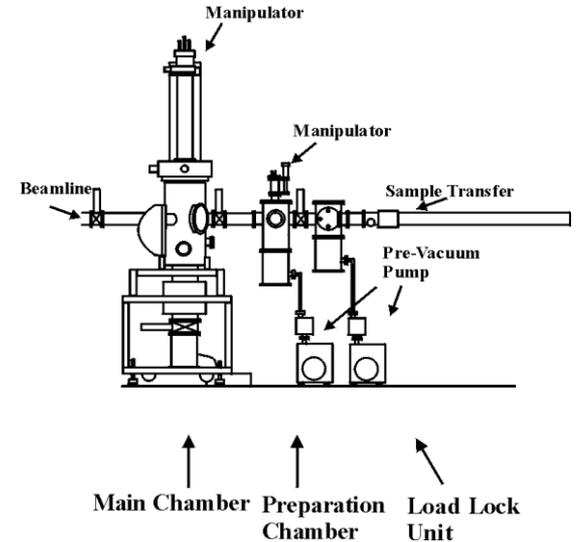
Rayos X “duros”

$$\text{If } \lambda_p = 1 \text{ \AA}$$

$$E_{\text{photon}} = hc/\lambda_p$$



12,4 keV



Rayos X “blandos”

$$\text{If } \lambda_e = 1 \text{ \AA}$$

$$E_{\text{electrom}} = h^2/2m\lambda_e^2$$



150 eV

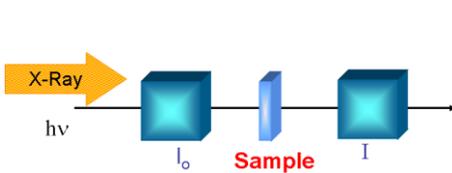
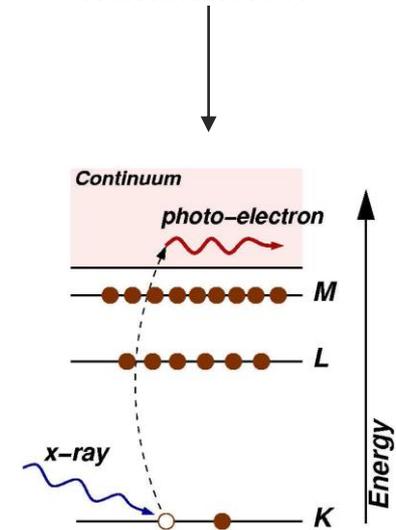
Condiciones de ultra alto vacío (UHV)

# Experimental

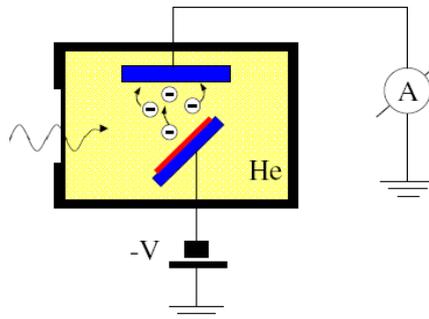
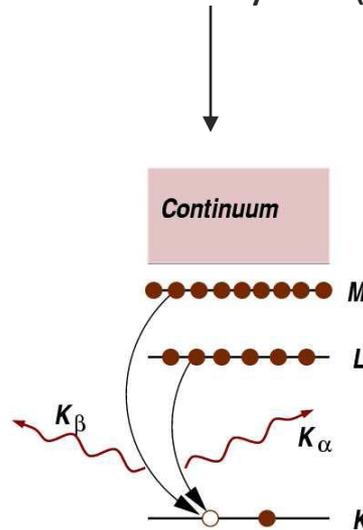


Modos de detección:

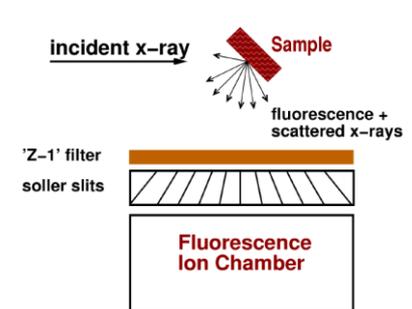
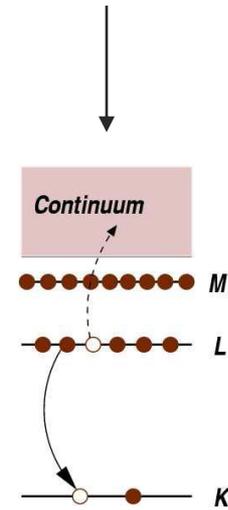
Transmisión



Total electron yield (TEY)



Fluorescencia



# Experimental

## Modos de detección:

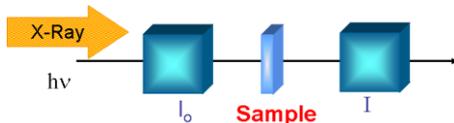
Transmisión



Concentración atómica  
( $> 1\%$ )

**Muestras:**

sólidos (polvo)  
líquidos, gases  
sustratos livianos  
HOMOGENEAS



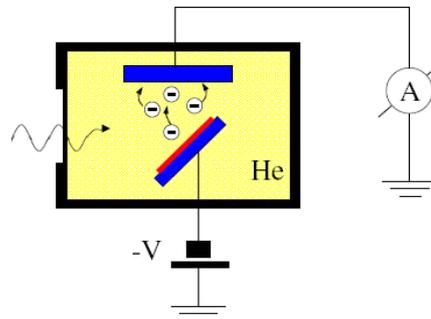
Total electron yield (TEY)



Concentración atómica  
( $> 1\%$ )

**Muestras:**

elementos livianos  
películas delgadas  
análisis de superficies  
CONDUCTORAS



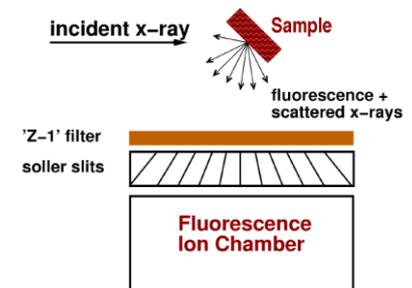
Fluorescencia



Concentración atómica  
( $< 1\%$ )

**Muestras:**

sólidos (polvo)  
líquidos, gases  
cualquier sustrato  
elementos pesados  
ESTABLES (tiempo de adq.)

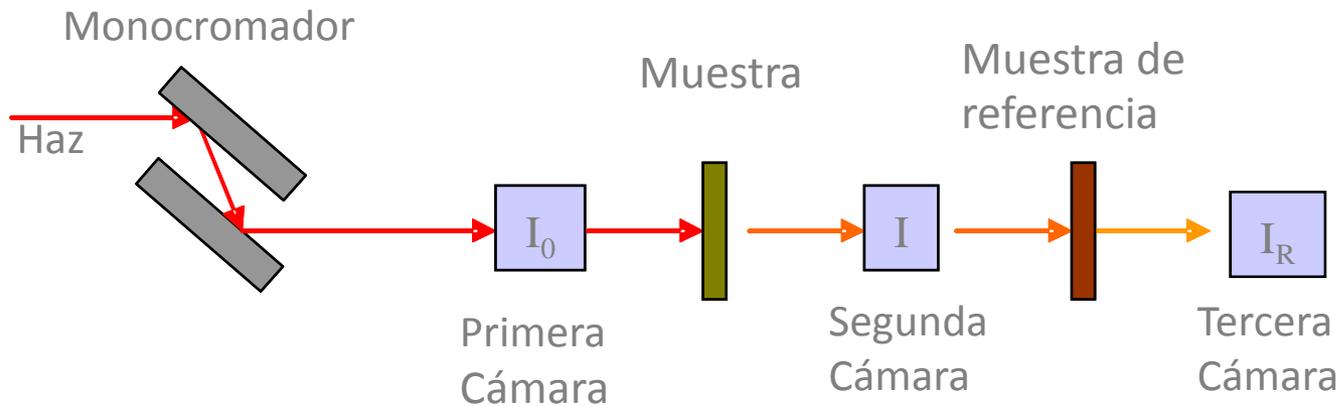
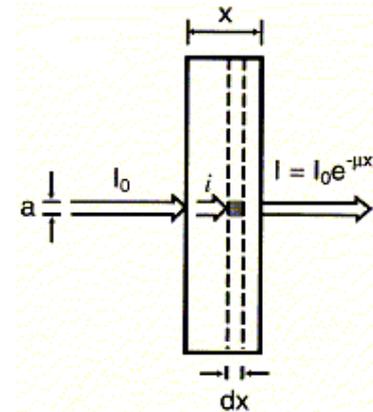


# Construcción de la señal: modo transmisión

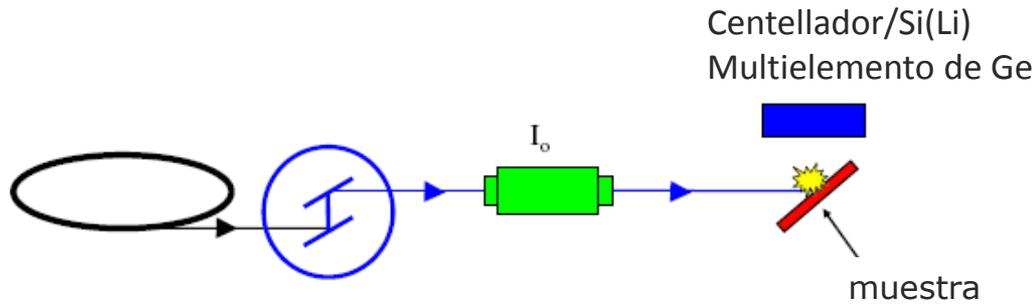
Ley de Lambert:

$$dI = -\mu(E) I dx$$
$$\mu x = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

$\mu(E)$ : coeficiente de absorción de rayos X



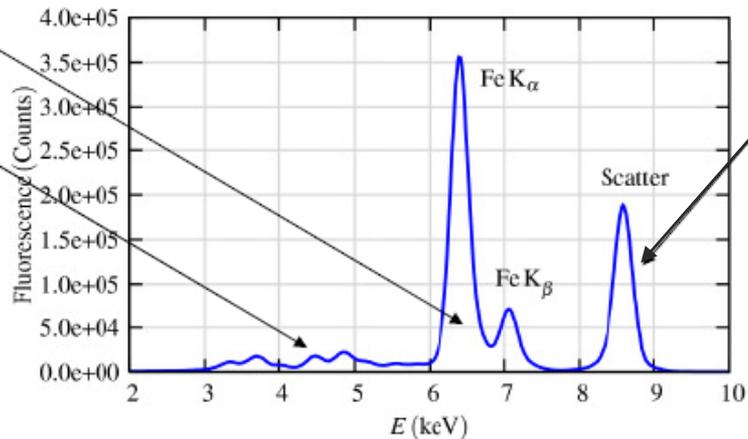
# Construcción de la señal: modo fluorescencia



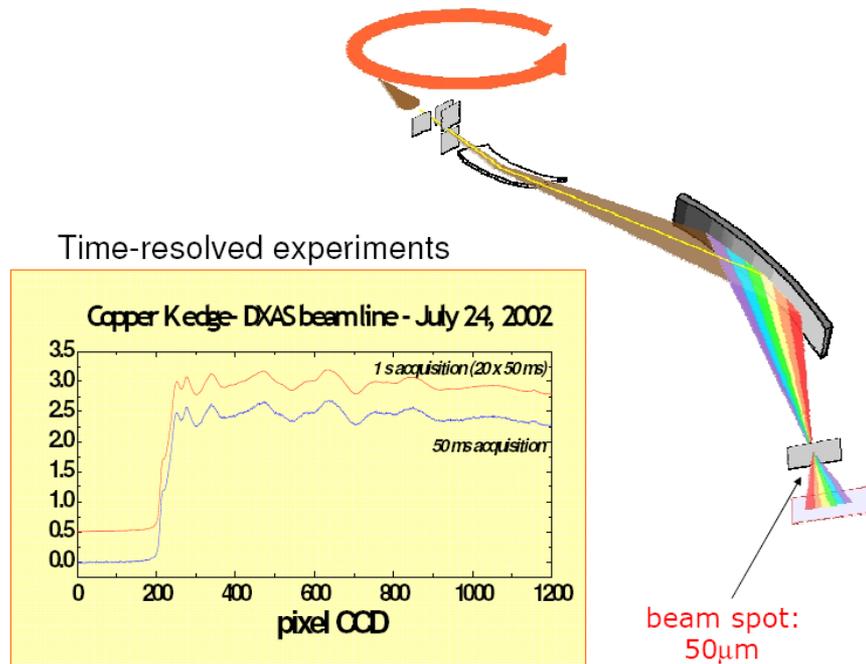
Ideal para bajas concentraciones  
(10% a unos pocos ppm)

$$\mu x = \frac{F_y}{I_0}$$

Líneas de fluorescencia



# XAFS dispersivo (DXAFS)

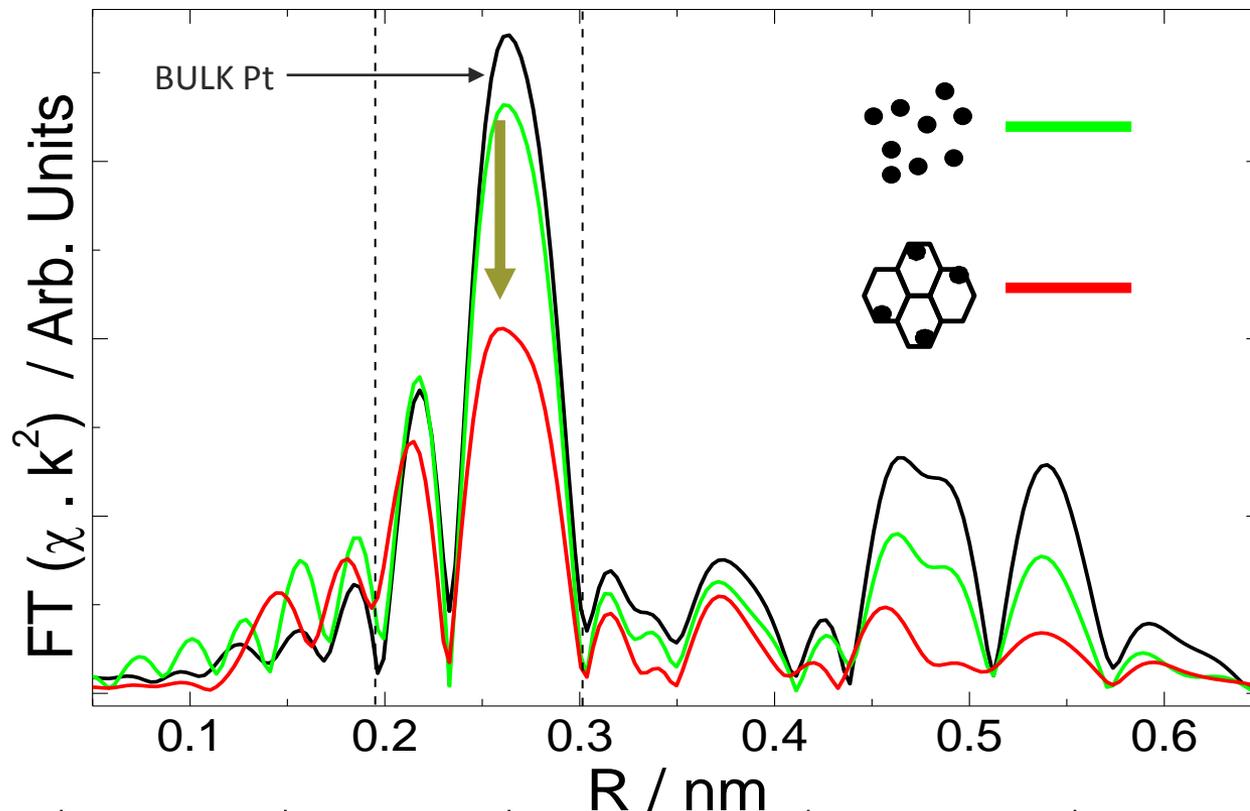


# Nanopartículas soportadas: cambios de forma.

Dr+astica disminución  
de N para las mismas  
nanopartículas



El origen puede ser  
atribuido a cambios en  
la forma (no tamaño!).

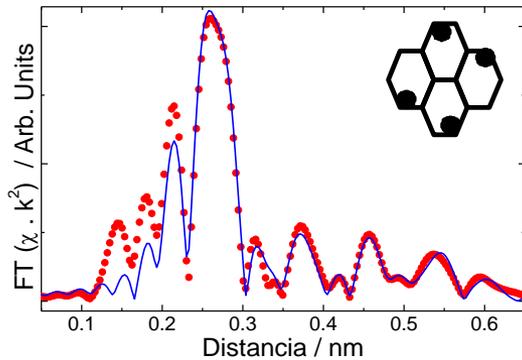
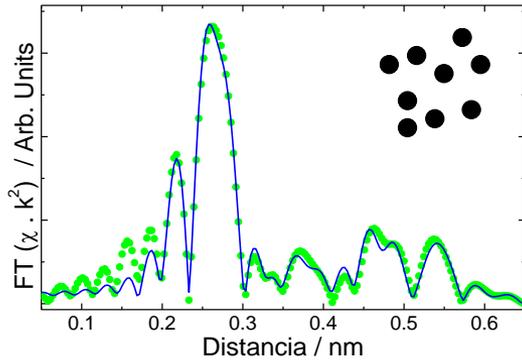


$R_{\text{EXAFS}} = 0.8 \text{ to } 1.05 \text{ nm}$

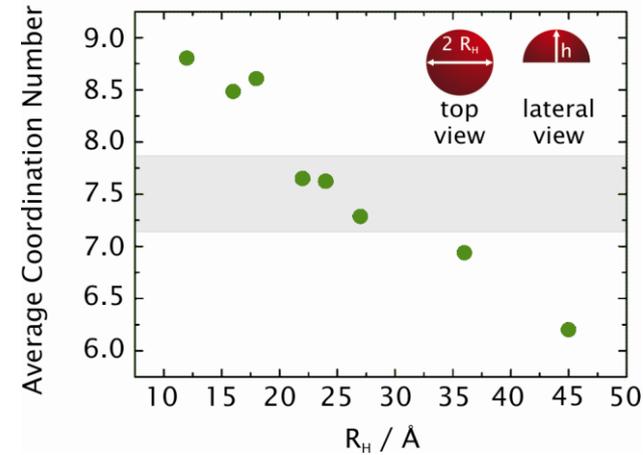
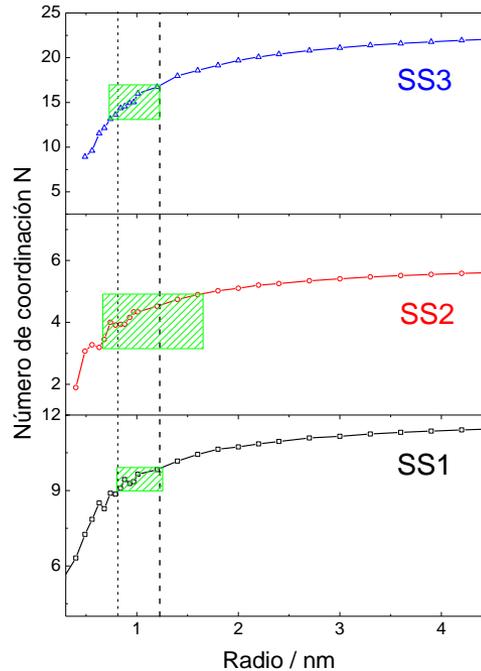
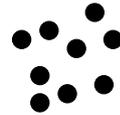
Muestra	N	$E_0$ (eV)	D(nm)	$\sigma^2(\text{nm}^2) \times 10^{-6}$	$C_3(\text{nm}^3) \times 10^{-7}$
Pt NP en suspensión	9.3(7)	1(2)	0.274(1)	35(3)	-1.3(7)
Pt NP en SBA	7.4(8)	-1(2)	0.273(1)	41(4)	-2(1)

# Nanopartículas soportadas: cambios de forma.

EXAFS FT



Considerando forma esférica

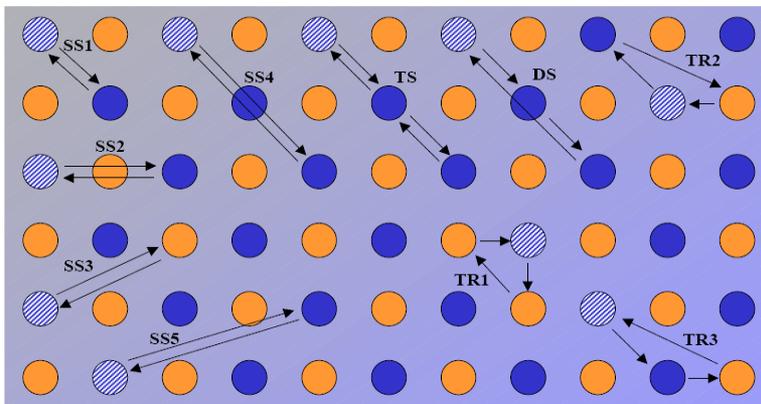
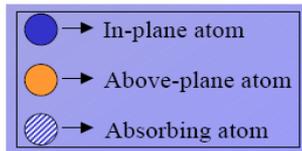


Para Pt NP en SBA es imposible hallar una región común suponiendo una forma esférica.

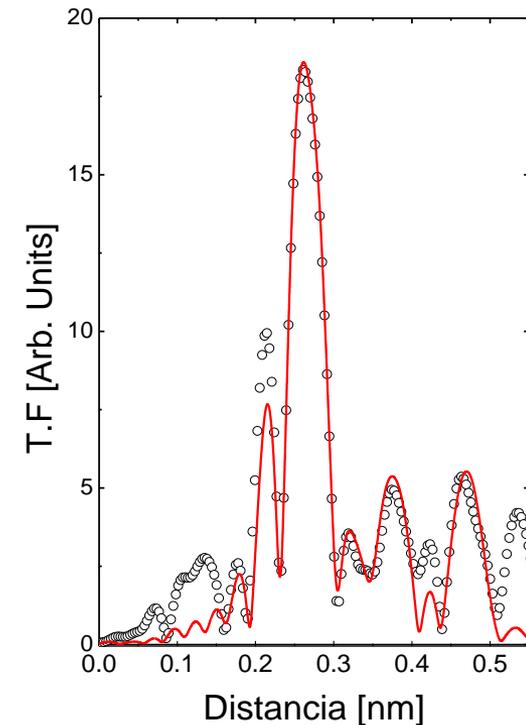
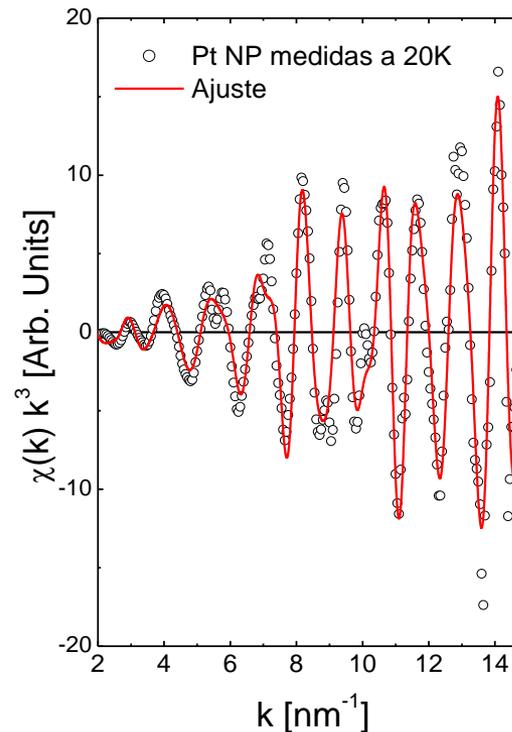
Las únicas posibilidades para configuraciones de secciones esféricas están representadas por hemisferas de diámetros entre 2.6 y 3 nm y altura  $h$  entre 0.54 y 0.63 nm.

# Nanopartículas soportadas: cambios de forma.

- La estructura local se puede analizar considerando dispersión múltiple.



MS paths



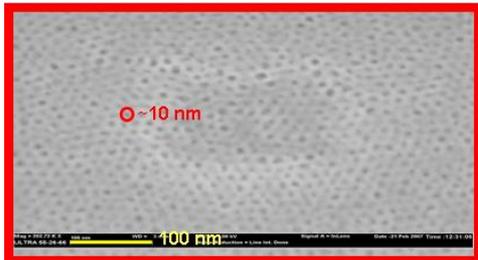
# Estructura de materiales mesoporosos altamente ordenados: Efecto de los tratamientos térmicos y del sustrato

Muestras: películas delgadas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso (150 nm)

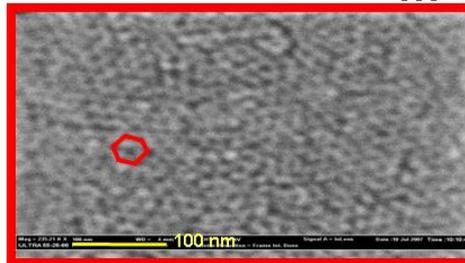
Muestras:

*Galo Soler-Illia*  
Unidad de actividad Química  
CNEA  
Buenos Aires, ARGENTINA.

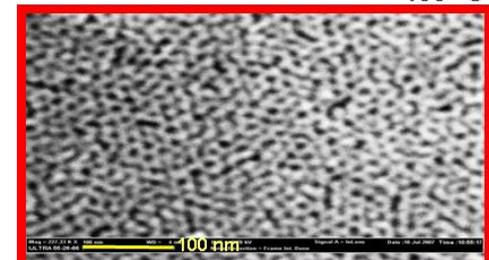
200 °C



350 °C



400 °C

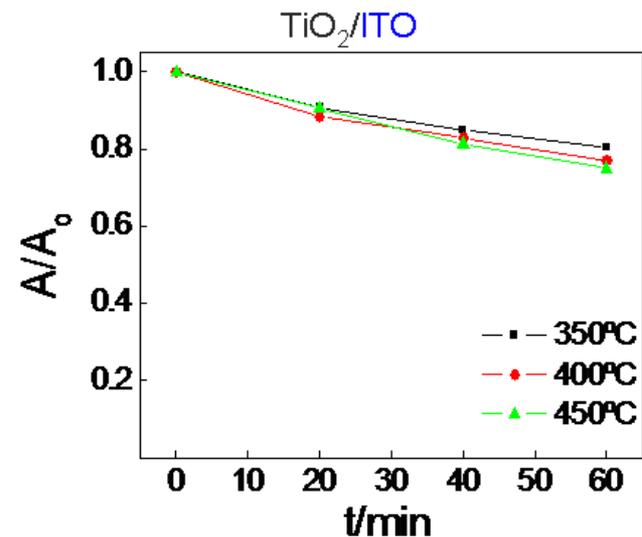
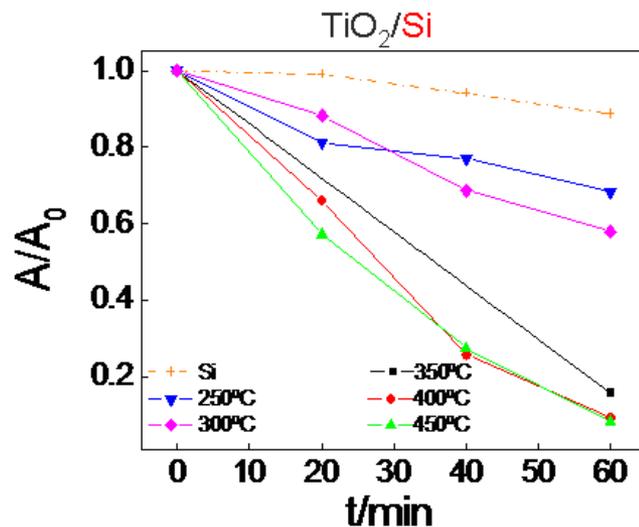


# Estudio Ti K-XANES de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>/ITO y TiO<sub>2</sub>/Si (150 nm)

Fotoactividad (medidas in situ de la fotodegradación de salicilato).

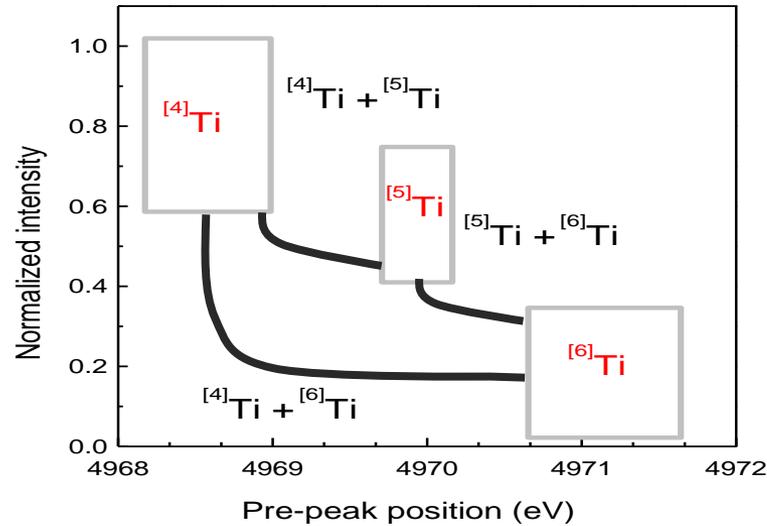
Absorbancia  $A$  a 296 nm en función del tiempo  $t$  respecto a absorbancia a  $t = 0$ :  $A_0$ .



- El sustrato influye sobre el rendimiento fotocatalítico de los materiales.
- La estructura mediante análisis de imágenes o técnicas convencionales no permite indagar sobre el origen de estas diferencias.

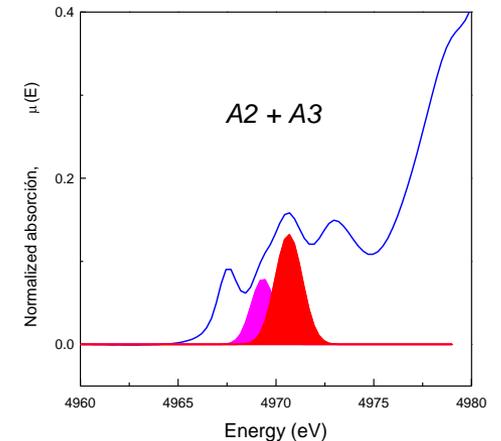
# Estudio Ti K-XANES de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>

“Aproximación cualitativa”



A2 Y A3 SON MAS INTENSAS EN TiO<sub>2</sub> AMORFO:

**Importante:**  
Análisis cuantitativo del entorno local del Ti  
a través de la determinación de la relación  
 $(A_2+A_3)/A_T$



# Estudio Ti K-XANES de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>/ITO y TiO<sub>2</sub>/Si (150 nm)

## Región del pre-borde (Ti-K XANES)

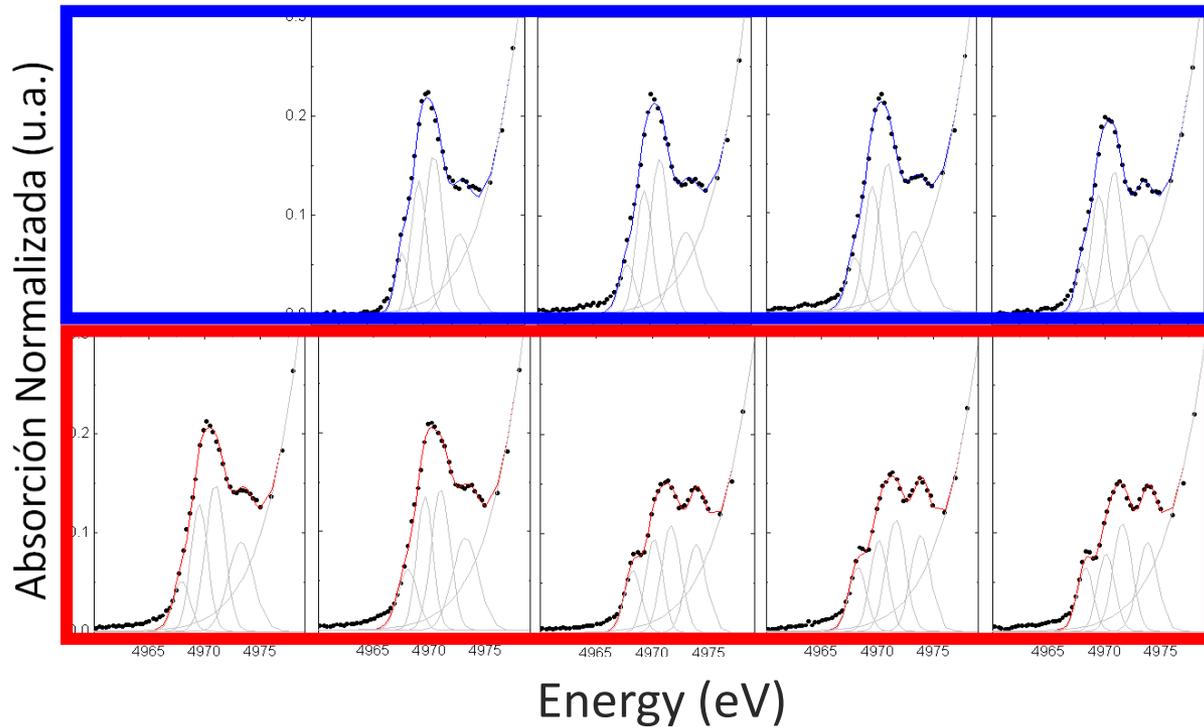
Pretratamiento térmico: 200 °C  
(x 1 h en aire)

300 °C

350 °C

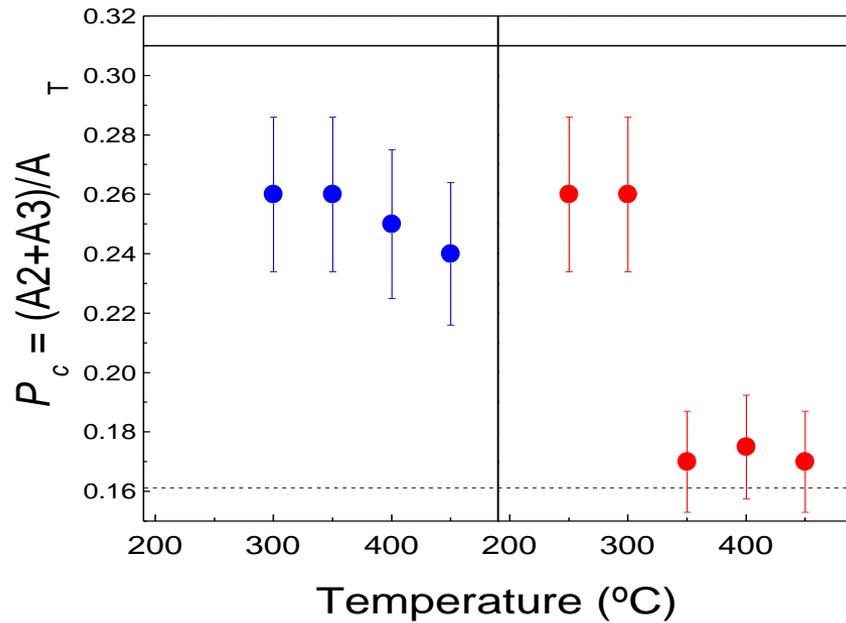
400 °C

450 °C

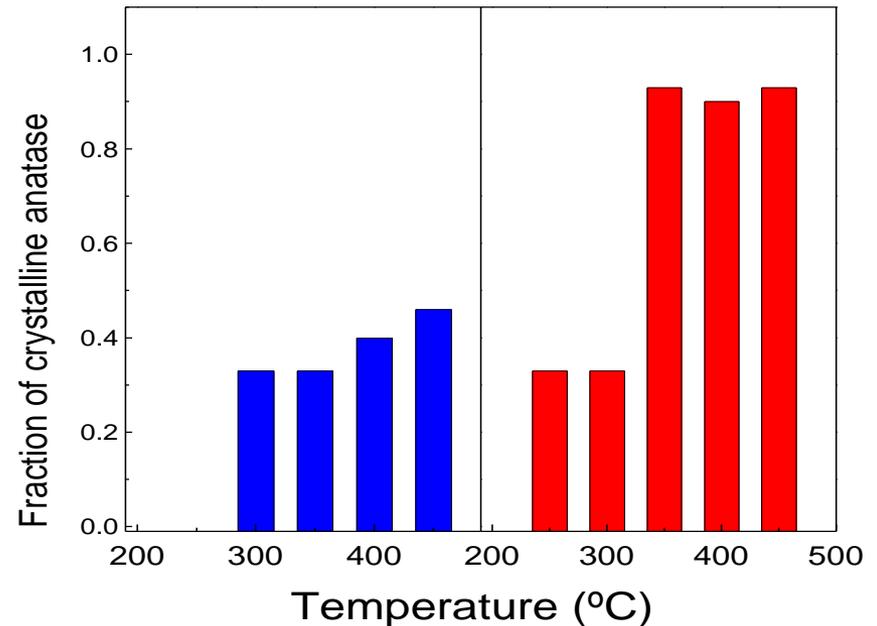


# Estudio Ti K-XANES de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>/ITO y TiO<sub>2</sub>/Si (150 nm)



$$P_c = \frac{(A_2 + A_3)}{A_T}$$

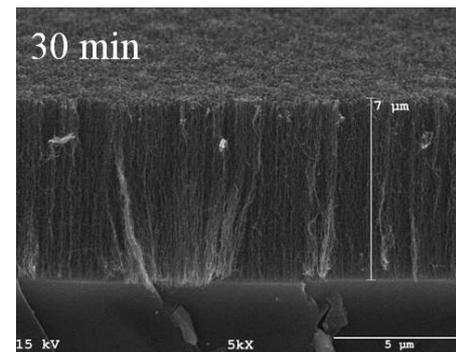


$$P_c = 0.31 - 0.15x_{An}$$

Empleo de luz polarizada.

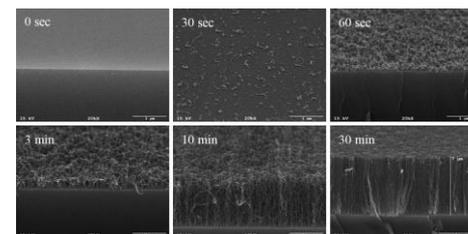
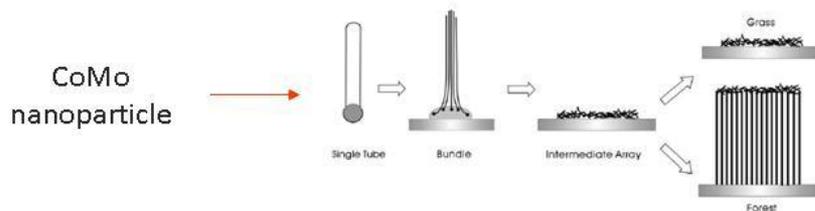
## Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales

- Daniel Resasco  
Síntesis y aplicación de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT).  
Forestas verticales de SWNT



### Síntesis catalítica de nanotubos:

(CoMoCat® Process: <http://www.ou.edu/engineering/nanotube/comocat.html>)



### Influence of a Top Crust of Entangled Nanotubes on the Structure of Vertically Aligned Forests of Single-Walled Carbon Nanotubes

L. Zhang, Z. Li, Y. Tan, G. Lolli, N. Sakulchaicharoen, B.S. Mun, F.G. Requejo, D.E. Resasco  
*Chem. Mater.* 18 (2006) 5624.

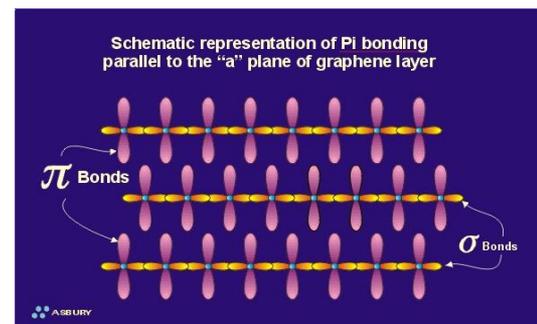
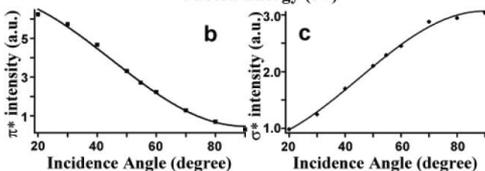
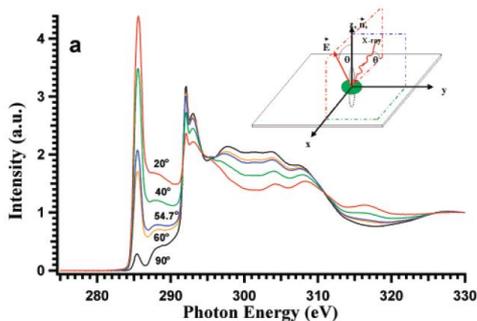
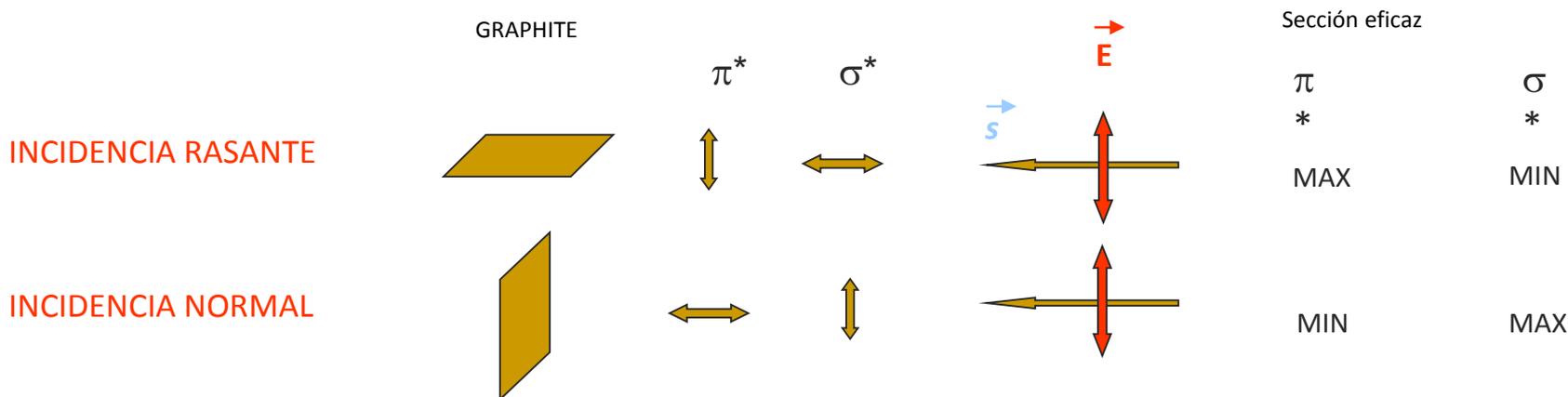
### Angle-resolved x-ray absorption near edge structure study of vertically aligned single-walled carbon nanotubes

Zhongrui Li, Liang Zhang, Daniel E. Resasco, B. Simon Mun, Félix G. Requejo  
*Applied Physics Letters.* 90 (2007) 103115.

Empleo de luz polarizada.

# Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales

## ORIENTACIÓN DE LOS ENLACES EN EL GRAFITO (HOPG)

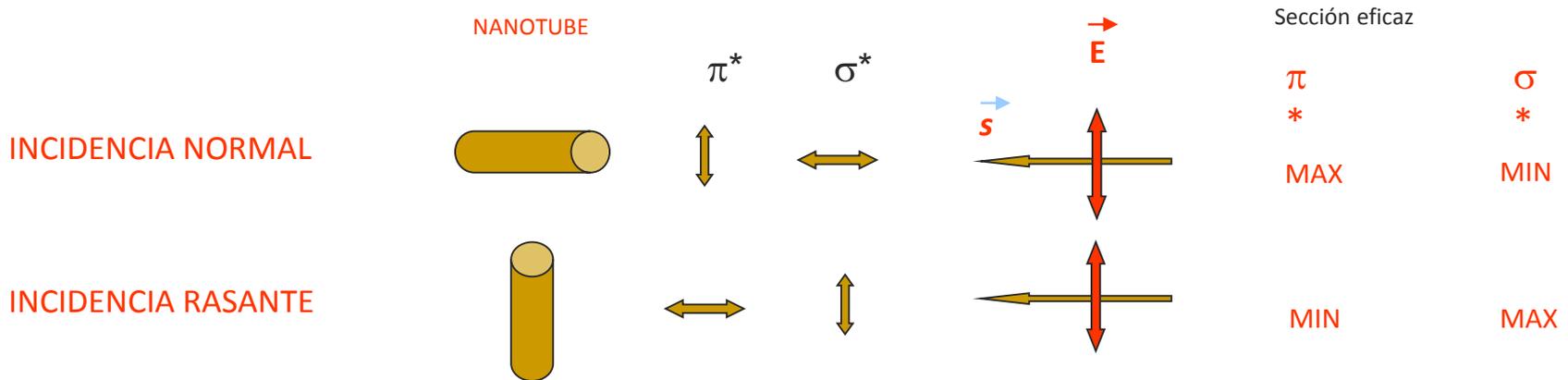


S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. Sambasivan, D.A. Fischer, J. A. Misewich, and S. S. Wong  
*J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 8489

Empleo de luz polarizada.

## Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales

### ORIENTACIÓN PROMEDIO DE LOS ENLACES EN SWCN



Alineamiento promedio teórico:



$$\sigma^* \sim 0.8 + \cos^2\theta$$

$$\pi^* \sim 2 + \sin^2\theta$$

# Empleo de luz polarizada. Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales

## ORIENTACIÓN PROMEDIO DE LOS ENLACES EN SWCN CROSS SECTION

INCIDENCIA NORMAL

$\pi^*$	$\sigma^*$
MAX	MIN

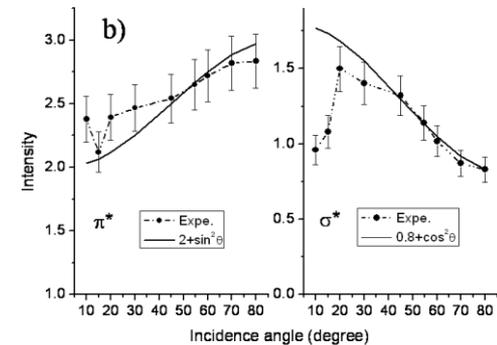
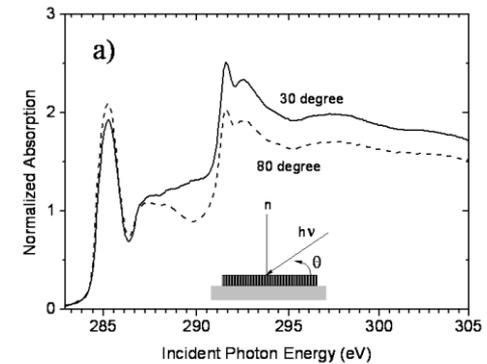
INCIDENCIA RASANTE

MIN	MAX
-----	-----

Alineamiento promedio teórico:

$$\sigma^* \sim 0.8 + \cos^2\theta$$

$$\pi^* \sim 2 + \sin^2\theta$$



Empleo de luz polarizada.

# Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales

## ORIENTACIÓN PROMEDIO DE LOS ENLACES EN SWCN

Sección eficaz

INCIDENCIA NORMAL

$\pi$	$\sigma$
*	*
MAX	MIN

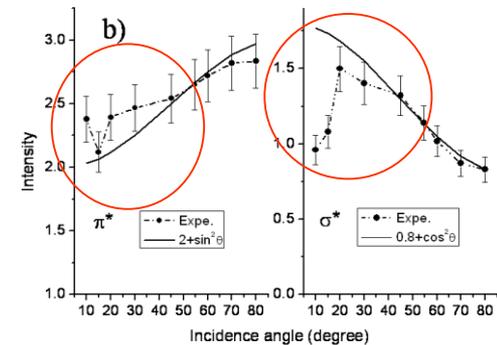
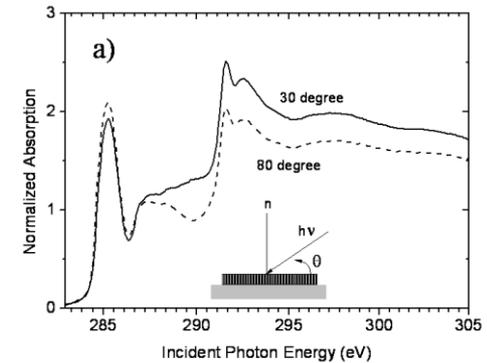
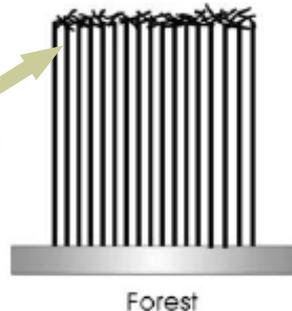
INCIDENCIA RASANTE

MIN	MAX
-----	-----

ACUERDO EXPERIMENTAL:  
Ángulos pequeños → efectos de superficie



Efecto del "CRUST" (desorden



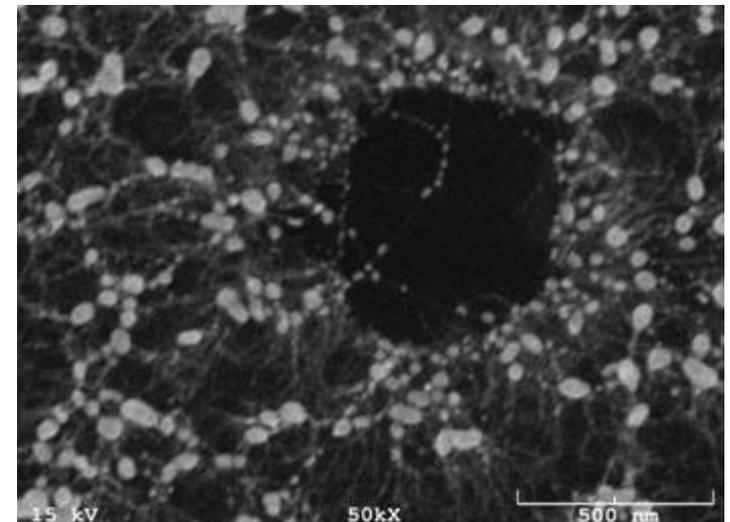
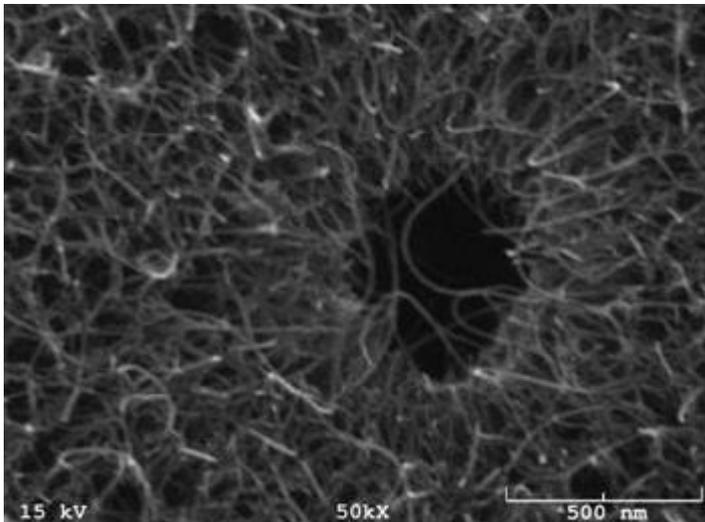
L. Zhang, Z. Li, Y. Tan, G. Lolli, N. Sakulchaicharoen, B.S. Mun, F.G. Requejo, D.E. Resasco  
*Chem. Mater.* 18 (2006) 5624.

Empleo de luz polarizada.

Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales con nanopartículas de Au.

Vista superior de NP de Au en forestas de SWCN:

Las NP de Au son producidas por “ion sputtering” y aglomeramiento por calentamiento.



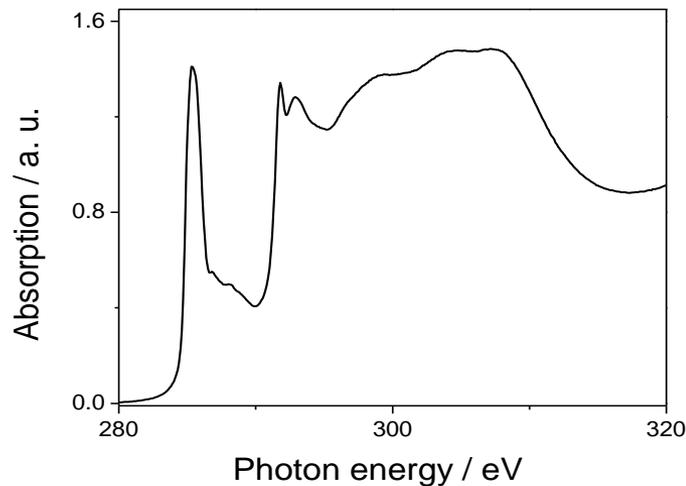
Las NP de Au pueden ser espontáneamente soportadas sobre grafito:

THIOL-CAPPED GOLD NANOPARTICLES ON GRAPHITE: SPONTANEOUS ADSORPTION AND ELECTROCHEMICALLY INDUCED RELEASE  
D. Grumelli, C. Vericat, G. Benitez, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, L.J. Giovanetti, J.M. Ramallo-López, F.G. Requejo, A.F. Craievich and Y. S. Shon.  
*J. Phys. Chem. C* (2007).

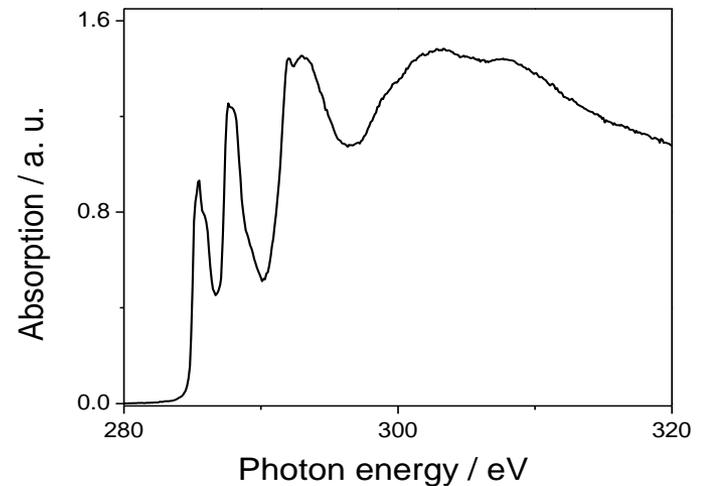
Empleo de luz polarizada.  
Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales  
con nanopartículas de Au.

“Dipping” SWNT en solución de NP de Au

sin Au NP



con Au NP

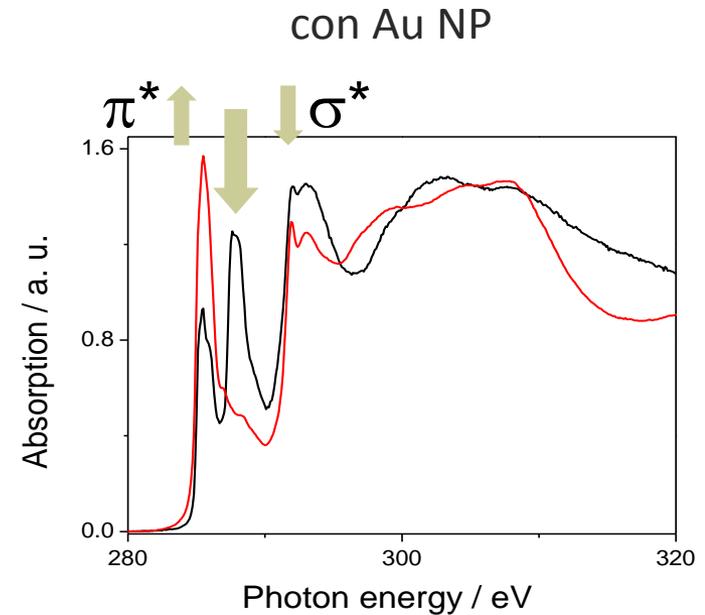
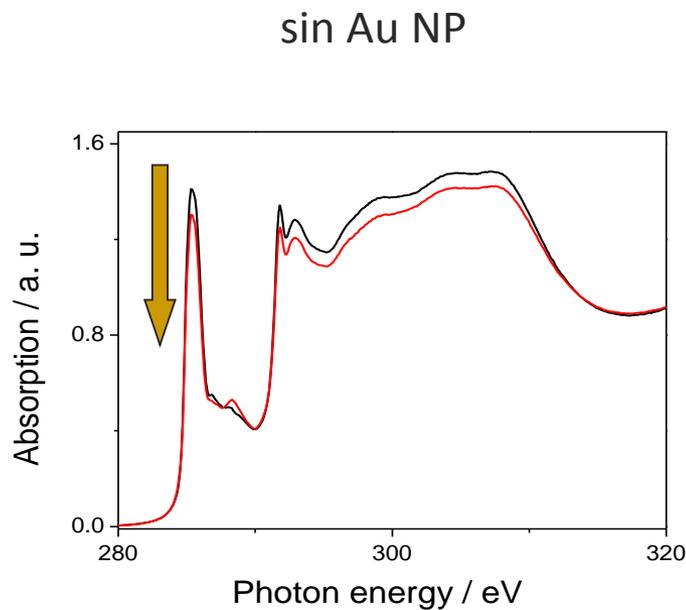


Las NP de Au pueden ser espontáneamente soportadas sobre grafito:

THIOL-CAPPED GOLD NANOPARTICLES ON GRAPHITE: SPONTANEOUS ADSORPTION AND ELECTROCHEMICALLY INDUCED RELEASE  
D. Grumelli, C. Vericat, G. Benitez, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, L.J. Giovanetti, J.M. Ramallo-López, F.G. Requejo, A.F. Craievich and Y. S. Shon.  
*J. Phys. Chem. C* (2007).

Empleo de luz polarizada.  
Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales  
con nanopartículas de Au.

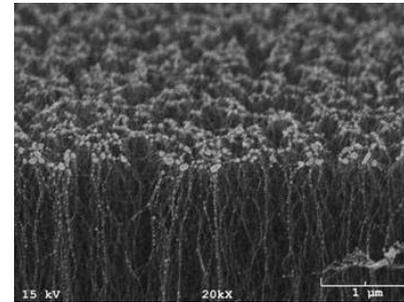
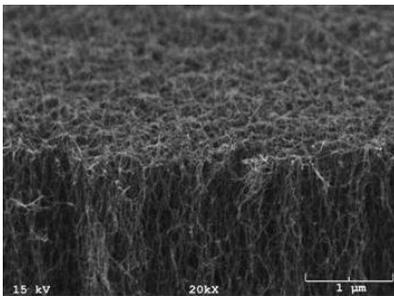
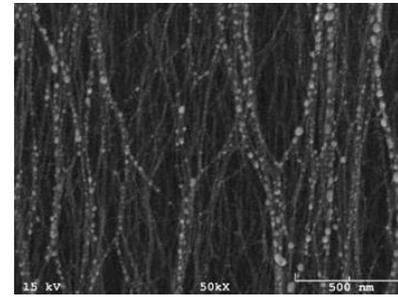
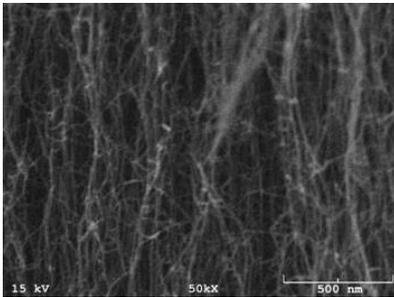
“Dipping” SWNT en solución de NP de Au



Por calentamientos en aire: la superficie aparece más “limpia” y “alineada” (?)

Empleo de luz polarizada.  
Estudio de alineación de forestas de SWNT verticales  
con nanopartículas de Au.

Vista superior de NP de Au en forestas de SWCN:  
Las NP de Au son producidas por "ion sputtering" y aglomeramiento por calentamiento.



Con NP de Au, después del "sputtering"

Con NP de Au, después del "sputtering" y el  
tratamiento térmico

**Mayor alineamiento !**