

Tesis defendida por
Roberto Eduardo San Juan Farfán
y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Miguel Avalos Borja
Director del Comité

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta
Miembro del Comité

Dr. Oscar Edel Contreras López
Miembro del Comité

Dr. Gabriel Alonso Núñez
Miembro del Comité

Dr. Juan Cruz Reyes
Miembro del Comité

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón

Dr. David Hilario Covarrubias
Rosales

Coordinador

Director

Programa de posgrado en Física de
Materiales

Dirección de Estudios de Posgrado

18 de Abril de 2013

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



Programa de Posgrado
En Ciencias en Física de Materiales

Análisis de óxidos e hidróxidos metálicos por EELS y
dinámica de red del diásporo por espectroscopía Raman

Tesis

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Roberto Eduardo San Juan Farfán

Ensenada, Baja California, México
2013

Resumen de la tesis de Roberto Eduardo San Juan Farfán, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

Análisis de óxidos e hidróxidos metálicos por EELS y
dinámica de red del diásporo por espectroscopía Raman

Resumen aprobado por:

Dr. Miguel Avalos Borja
Director de Tesis

Las propiedades vibracionales del diásporo α -AlO(OH) fueron analizadas por medio de espectroscopía Raman a alta presión a través de la celda de diamante hasta 25 GPa. Los resultados sirven de modelo para estudiar el comportamiento de otros minerales en el interior de la corteza terrestre. Comparando los espectros Raman experimentales y teóricos, se observó que las bandas Raman menores a 1400 cm^{-1} presentan un corrimiento hacia números de onda mayores al aumentar la presión, mientras que las señales por encima de 2300 cm^{-1} hacen lo contrario, indicando una disminución en la distancia de los enlaces de hidrógeno. Los espectros Raman experimentales y teóricos también permitieron calcular la capacidad calorífica del diásporo a diferentes presiones comparando el modelo de Kieffer contra la aproximación de Einstein. Por otra parte, se midieron espectros de pérdida de energía de electrones (EELS por sus siglas en inglés, Electron Energy Loss Spectroscopy) de óxidos e hidróxidos de aluminio, hierro y manganeso. La región de bajas pérdidas de los espectros EELS permite medir la energía de plasmón de cada mineral y compararla con el valor calculado. Esta región también proporciona información para estimar el espesor de la muestra analizada. La región del borde de ionización K del oxígeno permite esclarecer el origen de un pre-pico con inicio en 528 eV, relacionado con grupos $(\text{OH})^-$ y metales de transición. Aun cuando los corrimientos y las intensidades en los picos de los espectros, permiten distinguir entre minerales, no existe evidencia del pre-pico en los espectros EELS de los hidróxidos de hierro y manganeso, por lo cual se descarta cualquier relación entre dicho pre-pico y grupos $(\text{OH})^-$ o metales de transición.

Palabras clave: **Diásporo, Raman, EELS, celda de diamante, minerales.**

Abstract of the thesis presented by Roberto Eduardo San Juan Farfán as a partial requirement to obtain the DOCTOR OF SCIENCE degree in Materials Physic.

Metallic Oxides and Hydroxides Analysis by EELS and Diaspore lattice dynamic by Raman Spectroscopy

Abstract approved by:

Dr. Miguel Avalos Borja

Vibrational properties of diaspore α -AlO(OH) were analyzed by Raman spectroscopy at high pressure through the diamond anvil cell up to 25 GPa. The results serve as a model to study the behavior of other minerals within the Earth's crust. Comparing experimental and theoretical Raman spectra it was observed that Raman bands below 1400 cm^{-1} show a shift to higher wave numbers as a function of pressure while signals above 2300 cm^{-1} do the opposite, indicating a decrease in the hydrogen bonding length. Experimental and theoretical Raman spectra were also used to calculate diaspore heat capacity at different pressure and compare the Kieffer's model against the Einstein approximation. On the other hand, Electron Energy Loss Spectra (EELS) of aluminum-, manganese- and iron- oxides and hydroxides were obtained. The low-loss region of EELS spectra allows to measure the plasmon energy of each mineral and compare with calculated values. Also this region provide information to estimate the thickness of the sample analyzed. The region of oxygen K-edge to clarify the appearance of a pre-peak with onset at 528 eV related with $(\text{OH})^-$ groups and transition metals. Even though peaks shifts and intensities of spectra allows to distinguish between minerals, there is no evidence of a pre-peak on iron and manganese hydroxide spectra, hence any relationship between this pre-peak and $(\text{OH})^-$ groups or transition metals is ruled out.

Keywords: **Diaspore, Raman, EELS, diamond anvil cell, minerals.**

Dedicatorias

A mis padres: Rosa María Farfán y Jesús San Juan.

A mis hermanos: Rosa María, Jesús, Oscar y mis sobrinos: Marianne, Jesús, Oscar y Alan.

A toda la familia Fabela San Juan: María del Carmen, Alejandro, Verónica, Alejandro, Edgar, Mariano y mis sobrinos.

A mi novia Karla D'niz Mosqueda de la O y su familia.

A Yohann, Delfino, Osi, Hägen, Julio y Ausencio.

Al heavy metal, mi eterna compañía.

A la banda en Toluca:

Gaby Arce, Ernesto Castillo, Nelly López, Gilberto Arce, Yesica Álvarez, Octavio Mejía, Jaime Sánchez, Rafael Vílchis, Jessica Trujillo, Ignacio Becerril, Nayelli Torres, Viridiana Aydee León Hernández, Gustavo de la Cruz Torres y José Juan Anaya Sandoval.

A la banda en Baja California:

Dr. Juan Manuel Quintana, Luis Flores, Fátima Pérez, Noemí Abundis, Oscar Jaimes, Karla Alejo, Eunice Vargas, Alfredo González, Brenda Acosta, Cesar Meza, Miguel Estrada, Carlos Belman, Duilio Valdespino, Mizraim Granados.

A la banda en San Luis Potosí:

Vero, Drago, y sus hijas Liliana, Jaire y Akira, a Ivonne Jacobson, Gabriela García y la Sra. Leticia Betancourt.

A la banda en Frankfurt: Alexandra Friedrich, Florian Schröder y Johannes Bauer.

¡ESPECIALMENTE, A TODOS AQUELLOS
QUE CREYERON ESTO POSIBLE!

Agradecimientos

A Dios y la Santísima Virgen María.

Al Posgrado CICESE – UNAM (CNYN)

Al CONACYT por la beca de doctorado

Al proyecto: CONACYT-DFG J000.309/2009

A la División de Materiales Avanzados del IPICYT y al LINAN

A mi director de tesis: Dr. Miguel Avalos Borja

Por confiar en mí, compartiendo sus conocimientos y experiencia.

A los miembros de mi comité de tesis:

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta (CNYN Ensenada)

Dr. Oscar Edel Contreras López (CNYN Ensenada)

Dr. Gabriel Alonso Núñez (CNYN Ensenada)

Dr. Juan Cruz Reyes (UABC Tijuana)

A los colaboradores del Instituto de Geociencias de la Universidad Goethe de Frankfurt am Main, Alemania: Dr. Björn Winkler, Dr. Lkhamsuren Bayarjargal y Dr. Alan Woodland. Por su apoyo para realizar las mediciones experimentales de espectroscopía Raman a alta presión.

Al Dr. Víctor Milman del Laboratorio Accelrys de Cambridge, Reino Unido.

Por apoyarnos con los cálculos de los espectros Raman a alta presión.

Al personal del LINAN-IPICYT en San Luis Potosí: M. en C. Beatriz Adriana Escoto Rivera, M. en I. Gladis Labrada Delgado, M en C. Ana Iris Peña Maldonado y el Dr. Nicolás Cayetano Castro, por su apoyo en la caracterización de los minerales utilizados en la tesis.

Al Director de Estudios de Posgrado del CICESE: Dr. David Covarrubias Rosales.
Por su apoyo incondicional al proyecto de tesis.

A la Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón, Coordinadora de programa de posgrado
en Física de Materiales.

Al I.Q. Javier Arcibar Orozco: Por facilitar muestras de goethita y hematita.

Al Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla y Dr. Ángel Rodríguez Vázquez de la UASLP.
Por su asesoría en los cálculos de C_v y C_p del diásporo.

A Lic. Margot Saenz y Lic. Juan Peralta del centro de cómputo del Cnyn-Unam.

*Los conocimientos se aprenden con el tiempo,
La habilidad se adquiere con la práctica,
El talento lo otorga Dios,
Pero el éxito solo se consigue con determinación!
Y solo unos cuantos se atreven a alcanzar el éxito.*

R.E.S.J.F. ✠

Contenido	Página
Resumen español.....	i
Resumen inglés.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
Objetivos.....	5
Hipótesis.....	5
Capítulo 2. Fundamentos teóricos.....	6
2.1 Minerales hidratados en la corteza terrestre.....	6
2.2 El diásporo α -AlO(OH).....	7
2.2.1 Estructura del diásporo.....	8
2.2.2 Comportamiento del diásporo a alta presión.....	9
2.3 Espectroscopía Raman.....	14
2.3.1 Principio físico del Raman.....	14
2.3.2 Instrumentación micro Raman.....	17
2.3.3 Espectroscopía Raman de minerales a alta presión.....	19
2.4 Cálculos de capacidad calorífica.....	21
2.4.1 Modos de vibración de la red.....	22
2.4.2 Modelo de Kieffer y aproximación de Einstein.....	24
2.5 Espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS).....	28
2.5.1 Principio físico de EELS.....	29
2.5.2 Instrumentación para EELS.....	32
2.5.3 El espectro EELS.....	33
2.5.4 Cálculo del espesor de la muestra por EELS.....	36
2.5.5 Medición del espesor con la regla de Kramers-Kronig.....	41
2.5.6 Múltiples dispersiones.....	44
2.5.7 EELS de minerales hidratados.....	45
Capítulo 3. Desarrollo experimental.....	56
3.1 Mediciones micro Raman.....	56
3.1.1 Preparación de las muestras para Raman	56
3.1.2 Montaje de la celda de diamante.....	57
3.1.3 Raman a alta presión.....	59
3.2 Caracterización de minerales.....	60
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental.....	60
3.3 Espectroscopía EELS.....	61
3.3.1 Preparación de muestras para EELS.....	61

Capítulo 4. Resultados y discusión.....	62
4.1 Espectroscopía Raman.....	62
4.1.1 Espectros Raman en condiciones ambiente.....	62
4.1.2 Espectros Raman del diásporo a alta presión.....	67
4.1.2.1 Espectros Raman experimentales.....	67
4.1.2.2 Espectros Raman teóricos.....	69
4.2 Cálculos de capacidad calorífica del diásporo.....	74
4.2.1 Modelo de Kieffer contra la aproximación de Einstein.....	74
4.3 Caracterización de minerales.....	80
4.3.1 Diásporo: Oxo-hidróxido de aluminio (α -AlO(OH)).....	81
4.3.2 Zafiro (α -Al ₂ O ₃).....	84
4.3.3 Grutita: Oxo-hidróxido de manganeso III (α -MnO(OH)).....	86
4.3.4 Pirolusita: Óxido de manganeso IV (β -MnO ₂).....	89
4.3.5 Goethita: Oxo-hidróxido de hierro III (α -FeO(OH)).....	92
4.3.6 Hematita: Óxido de hierro III (α -Fe ₂ O ₃).....	94
4.4 Espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS).....	96
4.4.1 Cálculos de energía de plasmón.....	96
4.4.2 Cálculos del espesor de muestra.....	101
4.4.3 Espectros del borde de ionización K del oxígeno.....	114
4.4.3.1 Diásporo sobre carbono.....	115
4.4.3.2 Diásporo a diferentes tiempos.....	116
4.4.3.3 Minerales de aluminio.....	121
4.4.3.4 Grutita a diferentes tiempos.....	122
4.4.3.5 Minerales de manganeso.....	126
4.4.3.6 Goethita a diferentes tiempos.....	129
4.4.3.7 Minerales de hierro.....	132
4.4.3.8 Óxidos e hidróxidos metálicos.....	134
Conclusiones.....	138
Productos académicos.....	139
Referencias bibliográficas.....	141
Apéndice A.....	152
Apéndice B.....	158
Apéndice C.....	161

Lista de figuras

Figura	Página
1. Estructura del diásporo α -AlO(OH).....	9
2. Representación esquemática de las dispersiones Rayleigh y Raman.....	16
3. Procesos de dispersión Rayleigh y Raman.....	16
4. Espectrómetro micro Raman.....	19
5. Diagrama de un electrón dispersado por un átomo.....	30
6. Diagrama de los procesos electrónicos en los niveles de energía de un sólido.....	31
7. Diagrama esquemático del espectrómetro de pérdidas de energía de electrones.....	33
8. Esquema de un espectro de pérdida de energía.....	36
9. Integrales y energías involucradas en la aplicación del método Log-ratio para medir el espesor de la muestra.....	37
10. Ángulo de convergencia α y ángulo de recolección β para EELS.....	39
11. Espectros EELS del borde K de oxígeno de brucita $Mg(OH)_2$ y alúmina Al_2O_3	49
12. Espectro EELS de hematita α - Fe_2O_3 y lepidocrocita γ - $FeO(OH)$	51
13. Bordes K de oxígeno para minerales anhidros y minerales con grupos hidroxil y/o agua.....	53
14. Celda anvil de diamante Almax-Boehler.....	58
15. Montaje de la celda anvil de diamante.....	59
16. Espectro Raman del diásporo en monocristal y polvo en condiciones ambiente.....	64
17. Comparación entre los espectros de diásporo en monocristal y polvo.....	65
18. Medición Raman a diferentes ángulos sobre los bordes de una lámina de diásporo fijada verticalmente sobre un vidrio y un goniómetro.....	65
19. Espectros Raman del diásporo en monocristal a diferentes ángulos de giro.....	66
20. Comparación entre espectros Raman teóricos y experimentales.....	67
21. Corrimiento de los espectros Raman del diásporo en monocristal en función de la presión.....	68

22. Corrimiento de los espectros Raman del diásporo en polvo en función de la presión.....	68
23. Espectros Raman teóricos del diásporo a diferentes presiones desarrollados con el programa CASTEP.....	70
24. Comparación de distancias de enlace en el diásporo en diferentes condiciones.....	71
25. Corrimientos en las frecuencias Raman del diásporo inducidos por la presión.....	73
26. Capacidad calorífica a volumen y presión constantes del diásporo.....	80
27. Diásporo por microscopía electrónica de barrido.....	81
28. Espectro de dispersión de energía de rayos X del diásporo en el microscopio electrónico de barrido.....	82
29. Diásporo por microscopía electrónica de transmisión en baja resolución.....	83
30. Espectro de dispersión de energía de rayos X del diásporo por microscopía electrónica de transmisión.....	83
31. Número de cuentas a lo largo del análisis puntual del diásporo.....	83
32. Estructura cristalina del Zafiro.....	84
33. Zafiro por microscopía electrónica de barrido.....	85
34. Espectro de dispersión de energía de rayos X del zafiro en el microscopio electrónico de barrido.....	85
35. Estructura cristalina de la grutita.....	86
36. Grutita por microscopía electrónica de barrido.....	87
37. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la grutita en el microscopio electrónico de barrido.....	87
38. Grutita por microscopía electrónica de transmisión en baja resolución.....	88
39. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la grutita en el microscopio electrónico de transmisión.....	88
40. Número de cuentas a lo largo del análisis puntual de la grutita.....	89
41. Estructura cristalina de la pirolusita.....	90
42. Pirolusita por microscopía electrónica de barrido.....	90
43. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la pirolusita en el microscopio electrónico de barrido.....	91
44. Pirolusita por microscopía electrónica de transmisión en baja resolución.....	91

45. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la pirolusita en el microscopio electrónico de transmisión.....	92
46. Estructura cristalina de la goethita.....	93
47. Microscopía electrónica de barrido de la goethita.....	93
48. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la goethita en el microscopio electrónico de barrido.....	94
49. Estructura cristalina de la hematita.....	95
50. Hematita por microscopía electrónica de barrido.....	95
51. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la hematita en el microscopio electrónico de barrido.....	96
52. Espectro de pérdida de energía de electrones del diamante.....	104
53. Espectro de pérdida de energía de electrones del diásporo.....	105
54. Espectro de pérdida de energía de electrones del zafiro.....	107
55. Espectro de pérdida de energía de electrones de la alúmina.....	108
56. Espectro de pérdida de energía de electrones de la grutita.....	109
57. Espectro de pérdida de energía de electrones de la pirolusita.....	110
58. Espectro de pérdida de energía de electrones de la goethita.....	111
59. Espectro de pérdida de energía de electrones de la hematita.....	112
60. Tratamiento del espectro EELS.....	114
61. Espectro EELS de diásporo sobre carbono.....	115
62. Borde de ionización K del oxígeno del diásporo puro y sobre la rejilla del carbón.....	116
63. Serie 1 de espectros EELS del diásporo capturados a intervalos de 1 minuto.....	117
64. Serie 2 de espectros EELS del diásporo capturados a intervalos de 1 minuto.....	118
65. Serie 3 de espectros EELS del diásporo capturados a intervalos de 30 segundos.....	119
66. Serie 4 de espectros EELS del diásporo capturados a intervalos de 15 segundos.....	120
67. Micrografía electrónica de transmisión del diásporo en la zona irradiada durante la medición de espectros EELS.....	120
68. Borde de ionización K del oxígeno en minerales de aluminio.....	122
69. Serie 1 de espectros EELS de la grutita capturados a intervalos de 30 segundos.....	123
70. Serie 2 de espectros EELS de la grutita capturados a intervalos de 30 segundos.....	124

71. Serie 3 de espectros EELS de la grutita capturados a intervalos de 30 segundos.....	125
72. Micrografía electrónica de transmisión de la manganita en la zona irradiada durante la medición de espectros EELS.....	125
73. Borde de ionización K del oxígeno y líneas blancas $L_{2,3}$ en minerales de manganeso.....	127
74. Líneas blancas $L_{2,3}$ en minerales de manganeso.....	128
75. Corrimiento en los máximos de las líneas blancas $L_{2,3}$ de manganeso con diferente estado de oxidación en minerales.....	128
76. Serie 1 de espectros EELS de goethita capturados a intervalos de 20 segundos.....	130
77. Serie 2 de espectros EELS de goethita capturados a intervalos de 20 segundos.....	130
78. Serie 3 de espectros EELS de goethita capturados a 0, 1 y 5 minutos.....	131
79. Micrografía electrónica de transmisión de la goethita en la zona irradiada durante la medición de espectros EELS.....	131
80. Borde de ionización K del oxígeno y líneas blancas $L_{2,3}$ en minerales de hierro.....	132
81. Espectro EELS de Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	133
82. Espectro EELS de la goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$).....	134
83. Borde de ionización K del oxígeno en hidróxidos metálicos de aluminio, manganeso y hierro.....	136
84. Borde de ionización K del oxígeno en óxidos metálicos de aluminio, manganeso y hierro.....	137

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Información de las regiones del espectro EELS.....	36
2. Presiones experimentales dentro de la celda de diamante y la profundidad correspondiente al interior de tierra.....	69
3. Frecuencias Raman ν_i del diásporo, la dependencia con la presión ν_i/dP a partir del análisis lineal y sus correspondientes parámetros de Grüneisen γ	72
4. Contribución de los modos acústicos, ópticos y de Einstein a la capacidad calorífica en el modelo de Kieffer.....	76
5. Capacidad calorífica del diásporo en condiciones ambiente calculada con el modelo de Kieffer y la aproximación de Einstein.....	78
6. Capacidades caloríficas del diásporo a diferentes presiones.....	79
7. Energía del plasmón de volumen de alótropos de carbono y oro.....	99
8. Energía del plasmón de volumen de minerales.....	101
9. Camino libre medio inelástico del diamante.....	102
10. Espesor absoluto del diamante.....	103
11. Propiedades y espesor de las muestras de minerales.....	113
12. Entalpías de formación de los minerales analizados.....	136

Capítulo 1

Introducción

La corteza y los mantos profundos de la tierra están formados por una variedad de minerales como silicatos y óxidos metálicos que contienen hidrógeno y oxígeno en su estructura química. La presencia de estos elementos, ya sea en forma de agua o del ion hidroxilo (OH)⁻, modifica las propiedades físicas de los minerales, afecta su estabilidad mecánica, transiciones de fase y puntos de fusión. Incluso unas cuantas partes por millón de hidrógeno en los minerales ocasionan cambios significativos en sus propiedades físicas. Por ejemplo, se sabe que la transformación de coesita a cuarzo (ambos con fórmula SiO₂) es más eficiente si está presente el (OH)⁻ en la estructura y estudios experimentales demuestran que el agua puede reducir la temperatura de transición del cuarzo (Johnson 2006, Kepler 2006). Estas afectaciones en el comportamiento de los minerales se debe a la formación de enlaces de hidrógeno los cuales se pueden representar como R-O-H...O-R' donde R y R' representan parte de la estructura, O-H representan un enlace predominantemente covalente entre el átomo donador y el átomo de hidrógeno con una distancia típica de $d(\text{OH}) \sim 1 \text{ \AA}$, y d(H...O) representa el enlace de hidrógeno entre el hidrógeno y el átomo aceptor, con una distancia típica de $d(\text{H...O}) \sim 1.5 \text{ \AA} - 1.72 \text{ \AA}$. Con base en esta idea, se han dedicado numerosos estudios para elucidar las relaciones entre la estructura y las propiedades de los minerales con enlaces de hidrógeno (Aines 1984, Chang 2007, Phillips 2000).

Los modelos de composición sobre la estructura y propiedades termodinámicas de los minerales, así como su estabilidad a altas presiones y temperaturas son esenciales para interpretar procesos que ocurren en las capas internas del planeta, datos sísmicos complejos, deshidratación de fases minerales y vulcanismo (Angel *et al.* 2007, Meade, Jeanloz 1991; Thompson 1992, Lundger,

Giardi 1994, Stalder, Ulmer 2001). Por esta razón es de particular interés la comprensión del comportamiento dinámico de minerales en términos de su estructura microscópica (Li *et al.* 2006).

Actualmente, los modernos difractómetros y espectrómetros permite la determinación precisa de la composición estructural, propiedades fisicoquímicas y dinámicas de red de los minerales a alta presión (Choudhury 2008). Estos estudios de minerales en función de la presión son relevantes debido a que cualquier afectación estructural a los minerales produce un desplazamiento de las señales analíticas de difracción de rayos X, espectroscopía IR y Raman. El análisis por difracción de rayos X a alta presión, permite monitorear los parámetros de red de los minerales para saber si existen cambios significativos en las distancias de la celda unitaria o cambios de fase cristalina (Rossman 2006, Friedrich *et al.* 2007a,b, Winkler *et al.* 2008b). En 1994 Mao *et al.* reportaron un estudio de difracción de rayos X de diásporo utilizando la celda de diamante y calibrando la presión por medio de fluorescencia de polvo de rubí Al_2O_3 embebido en la muestra (Mao *et al.* 1978). Numerosos estudios tienen una cuantificación similar de la presión en otros materiales. Para brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, el desplazamiento de la vibración de tensión νOH es de $-0.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ según Kruger *et al.* (1989), mientras que la portlandita isoestructural, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, presenta un desplazamiento de -2.1 a $-3.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (Shinoda *et al.* 2000). Sin embargo, también existen ejemplos donde la frecuencia de tensión νOH no se ve afectada por incrementos de presión y no presenta desplazamientos a energías mayores. En la katoíta $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4(\text{OH})_4]_3$ la señal νOH permanece constante a 3600 cm^{-1} hasta presiones de 5 GPa aproximadamente. En coesita anhidra, SiO_2 , el hidrógeno se puede incorporar por hidrogenación y se ha observado que la presión induce desplazamiento hacia mayores energías en un factor de $\sim 7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (Koch–Müller *et al.* 2003). En topacio, el desplazamiento inducido por presión es $0.63 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ a energías mayores (Bradbury, Williams 2003).

La determinación de las posiciones atómicas por métodos de difracción ofrece un entendimiento único que no pueden obtenerse por estudios espectroscópicos. Sin embargo, como el átomo de hidrógeno tiene solo un electrón, contribuye solo en una pequeña parte al factor de estructura en los estudios de difracción de rayos X. La determinación de coordenadas atómicas de átomos de hidrógeno en minerales con estructura química compleja, por estudios de difracción de rayos X de polvos a alta presión está actualmente fuera del alcance. Los estudios de cristalografía a alta presión proporcionan un método de prueba de la repulsión interatómica entre átomos y entre moléculas y su influencia sobre el empaquetamiento molecular y el enlace. Estudios recientes de monocristal han revelado, por ejemplo, que los aumentos de presión llevan a nuevas morfología en compuestos moleculares y cambios en los enlaces tanto de compuestos inorgánicos, orgánicos y compuestos híbridos orgánicos–inorgánicos. Además de utilizar un medio de presión que no disuelva la muestra de monocristal, se busca que la compresión aplicada sea homogénea y que la muestra esté libre de cualquier diferencia de presión o por una tensión inducida de corte. Para esto, la mayoría de los estudios de difracción de rayos X de monocristal a alta presión utilizan alcohol o aceite de silicón como medio de transmisión, los cuales limitan eficientemente estos estudios a una presión máxima de alrededor de 10 GPa (Angel *et al.* 2007).

A presiones mayores, la tensión ejercida por el medio lleva a un deterioro en la calidad del cristal y aun cuando se recomienda el uso de gases nobles como medio de presión, permitiendo realizar experimentos a presiones mayores, no siempre funciona. Por ejemplo, las reflexiones sobre el diásporo a 50 GPa no fueron significativas (Friedrich *et al.* 2007a,b).

Como ya se mencionó, un aumento en la presión sobre un mineral se verá reflejado en variaciones de las señales de los espectros de Raman. Combinando esta técnica con cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad DFT se

podrán relacionar las afectaciones a las vibraciones de la red con los parámetros estructurales y las posiciones atómicas.

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones EELS (por sus siglas en inglés **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy) en combinación con el microscopio electrónico de transmisión es una valiosa herramienta analítica tanto para minerales como para ciencia de materiales. EELS puede ser utilizado para el análisis químico cuantitativo y cualitativo proporcionando información sobre los enlaces y la estructura cristalográfica de la muestra, hasta un nivel atómico (Egerton 2005a, Garvie 2010).

El hidrógeno en su forma elemental produce una señal de pérdida en el núcleo que lo hace detectable por la presencia de un borde de ionización a 13.6 eV. La presencia de hidrógeno cambia la estructura electrónica como es evidente en los bordes de pérdida del núcleo. El problema para cuantificar hidrógeno se debe a que los hidrógenos enlazados no producen bordes de pérdida del núcleo debido a que el único electrón cercano al núcleo ($1s^1$) está involucrado en enlace. El hidrógeno combinado con otros elementos transfiere su electrón a la estructura de banda de todo el sólido, destruyendo los niveles de energía, los cuales pueden originar los bordes de ionización característicos. En hidruros metálicos, los átomos de hidrógeno no producen un borde de ionización pero originan un corrimiento en la energía del plasmón (Egerton 2005a, Egerton 2011, Garvie 2010).

Hasta el momento, ha habido pocos estudios de EELS en minerales que contienen hidrógeno. Hasta donde se sabe, el diásporo (α -AlO(OH)) no se ha estudiado por EELS. Para complementar estos estudios es interesante comparar los resultados con mediciones y cálculos de compuestos en donde la fuerza del enlace sea débil y este orientado linealmente (Kostlmeier, Elsasser 1999, Keast 2005, Mauchamp *et al.* 2006).

Objetivos

Estudiar el comportamiento dinámico de la red del diásporo y de los grupos $(OH)^-$ sometido a diferentes presiones por medio de espectroscopía Raman y comparar con cálculos teóricos.

Calcular la capacidad calorífica del diásporo a partir de los espectros Raman experimentales y teóricos tanto en condiciones ambiente como a diferentes presiones.

Determinar las diferencias de los espectros EELS de minerales anhidros y minerales con grupos $(OH)^-$.

Hipótesis

Los enlaces de hidrógeno entre átomos de oxígeno y grupos $(OH)^-$ del diásporo, incrementan su frecuencia vibracional en función de la presión debido a una disminución en su longitud.

Las frecuencias vibracionales Raman del diásporo puede ser estimadas por cálculos de cálculos teóricos para analizar la dinámica de red del mineral a diferentes presiones.

Las frecuencias vibracionales activas en Raman permiten calcular propiedades termodinámicas tales como la capacidad calorífica tanto en condiciones ambiente como a diferentes presiones.

Las diferencias en los espectros EELS permiten distinguir entre minerales con y sin grupos $(OH)^-$ debido a la presencia de los enlaces de hidrógeno y a los diferentes metales en su estructura química.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Minerales hidratados

El hidrógeno es un elemento presente en trazas en la tierra, especialmente en el manto, formando parte de minerales. En general existen dos tipos de hidrógenos contenidos en minerales: El primero se llama hidrógeno estequiométrico, el cual es parte de la estructura del mineral y se expresa explícitamente en la formula química (por ejemplo como H_2O en el yeso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). El segundo tipo se llama hidrógeno en trazas en donde todo el hidrógeno está incluido en minerales pero no forma parte esencial de su estructura. Estos minerales son llamados anhidros, tales como la olivina $(Mg, Fe, Mn)_2SiO_4$, los granates $A_3B_2(SiO_4)_3$ (donde A y B pueden ser Mg, Al; Fe, Al; Ca, Al.), piroxeno $((Ca, Mg, Fe)SiO_3)$ y cuarzos (SiO_2) . Ambos tipos de hidrógeno forman enlaces de hidrógeno de tipo $-O-H \cdots O-$ con los átomos de oxígeno que están en los extremos de los poliedros de coordinación de los minerales, siendo importantes elementos estructurales en ciertas fases de silicatos (Aines 1984).

La correlación entre las características estructurales y observaciones espectroscópicas han sido ampliamente discutidas por Novak (1974). Cuando se comparan los parámetros estructurales y las frecuencias de tensión de los enlaces, se observa que los cambios inducidos por la presión difieren significativamente con respecto a los esperados a presión ambiente. Debido a esto, los resultados a presión ambiente no se pueden utilizar para obtener las posiciones de los átomos de hidrógeno en experimentos a alta presión. Hirth y Kohlstedt (1996) encontraron que la presencia de agua en trazas puede afectar significativamente las propiedades reológicas de minerales anhidros como la olivina $(Mg, Fe, Mn)_2 \cdot SiO_4$.

Los casos donde el enlace de hidrógeno se presenta entre una molécula de agua y la estructura de un mineral ha sido resumido por Winkler (1996). Además, la influencia de la temperatura en la vibración de tensión νOH en varios silicatos ya ha sido estudiada por Freund (1974) y Aines, Rossman (1985). A pesar del gran volumen de datos disponibles sobre aspectos estructurales estáticos derivados de experimentos de difracción y aspectos dinámicos generalmente obtenidos por espectroscopía vibracional, no hay muchos datos sobre el cambio sistemático de la banda νOH con respecto a incrementos de presión (Winkler *et al.* 1989).

Anteriormente la interpretación de los espectros y la asignación de bandas de infrarrojo se basan en la comparación de otras estructuras. Esto generalmente permitía identificar enlaces de hidrógeno en silicatos, para los cuales, las vibraciones de tensión y torsión están usualmente bien definidas y separadas en comparación con las de otros grupos estructurales. Sin embargo este análisis no revela detalles del arreglo atómico cuando están presentes varios enlaces de hidrógeno por lo que es necesario buscar otras técnicas de apoyo como la microscopía electrónica.

2.2 El diásporo $\alpha\text{-AlO(OH)}$

El estudio de la estructura y propiedades de los óxidos e hidróxidos de aluminio es importante desde los puntos de vista comercial y mineralógico. Específicamente, los hidróxidos de aluminio son los precursores hidratados de las alúminas, una familia de óxidos con alta área superficial que son ampliamente utilizados en catálisis y refinamiento en la industria petroquímica, isomerización, procesos de hidroconversión de residuos o como sorbantes para gases de deshidratación. La bauxita, que es la mayor fuente de aluminio, se compone principalmente por tres hidróxidos que son: bohemita $\gamma\text{-AlO(OH)}$, diásporo $\alpha\text{-AlO(OH)}$ y gibsita $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, siendo este último el mineral mayoritario (Kloprogge

2002, Ruan 2001). Otros compuestos importantes de aluminio son la bayerita $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y la alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas fases se pueden transformar entre sí con incrementos controlados de temperatura bajo condiciones apropiadas y el producto final dependerá de la estructura del hidróxido inicial (Frost 1999, García 2005, Jiang 2008).

2.2.1 Estructura del diásporo

El diásporo es un oxo-hidróxido de aluminio, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, que cristaliza en un sistema ortorrómbico (grupo espacial Pbnm con $Z=4$) con $a=4.39 \text{ \AA}$, $b=9.42 \text{ \AA}$ y $c=2.84 \text{ \AA}$. El diásporo tiene una buena simetría, una celda unitaria relativamente pequeña (Volumen de la celda unitaria = 117.96 \AA^3 , (Busing, Levy 1958) además de ser químicamente simple con tan solo tres tipos de átomos y 16 átomos por celda unitaria (Hill 1979). La estructura del diásporo que se muestra en la figura 1 (generada con el programa Mercury 3.0 a partir de datos de difracción de rayos X reportados por Busing, Levy 1958), se puede describir en términos de un arreglo hexagonal de oxígenos ligeramente distorsionado con empaquetamiento cerrado y átomos de aluminio ocupando algunos de los intersticios octaédricos (Demichellis 2007) formando "cadenas dobles tipo rutilo" (Edwin 1935). Estas cadenas dobles se arreglan de manera paralela al eje c y se conectan a otras similares por medio de oxígenos comunes en las esquinas. Los grupos hidroxilo se encuentran en las esquinas del octaedro y los átomos de aluminio en el centro de dicho octaedro formando enlaces de hidrógeno en el plano (010) a través de canales formados por los poliedros de coordinación y forman enlaces de hidrógeno con los oxígenos cercanos (figura 1).

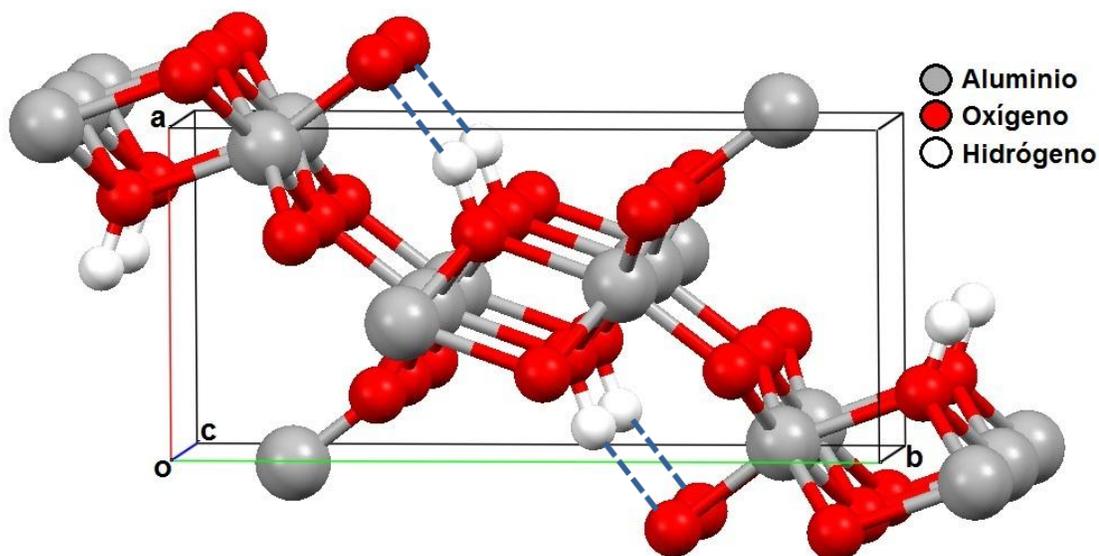


Figura 1. Estructura del diásporo α -AlO(OH).

Desde una perspectiva cristalográfica, el diásporo es un sistema modelo para estudiar la dependencia de la dinámica de red en función de la presión y el comportamiento de los enlaces de hidrógeno a alta presión, los cuales son importantes para entender mecanismos de compresión, análisis computacionales del diagrama de estabilidad, modelación de velocidad de ondas sísmicas en las profundidades de la corteza y mantos superiores de la tierra, probar potenciales intermoleculares y cálculos teóricos. La caracterización de las propiedades físicas de las fases de hidróxidos tales como el diásporo, son un punto de partida para entender el efecto que tiene la incorporación de hidrógeno sobre la elasticidad en aluminosilicatos más complejos (Frost 1999, Friedrich *et al.* 2007a,b, Demichellis *et al.* 2007, Ruan *et al.* 2001, Winkler *et al.* 2001a).

2.2.2 Comportamiento del diásporo a alta presión

Las predicciones en estudios teóricos de Winkler *et al.* (2001a) sobre el mecanismo de compresión estructural y compresibilidad de la α -AlO(OH) han sido confirmados subsecuentemente por difracción de rayos X de monocristal in situ a

presiones por encima de 7 GPa por Friedrich *et al.* (2007a) usando la técnica de la celda anvil de diamante. La estructura de la α -AlO(OH), ha sido investigada por difracción de rayos X de monocristal por sincrotrón in situ a 50 GPa utilizando la técnica de la celda anvil de diamante por Friedrich *et al.* (2007a). Adicionalmente Friedrich *et al.* (2007b) reportan que los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad a presiones mayores de 40 GPa revelan información en la dependencia con la presión de la geometría del enlace de hidrógeno y las propiedades vibracionales del diásporo, el cual retiene su estructura hasta 51.5 GPa a temperatura ambiente, lo cual es mayor de 30 GPa por encima de la presión de transición a δ -AlO(OH) encontrada en experimentos a alta temperatura.

La compresión del diásporo procede principalmente por un acortamiento de los enlaces de hidrógeno que cruzan el canal de la estructura cristalina en el plano (001) en una dirección casi paralela al eje "a"; explicando así, la pronunciada compresión de dicho eje. Esta anisotropía de la compresibilidad se confirma en este estudio junto con otros reportes sobre el diásporo (Haussühl 1993, Xu *et al.* 1994). Los datos teóricos del diásporo muestran que a presiones por encima de 10 GPa el eje c es más compresible que el eje b. A presiones mayores de 50 GPa, el diásporo (α -AlO(OH)) presenta un arreglo donde las dos distancias H–O–H se vuelven similares. Además bajo estas condiciones se incrementa significativamente la fuerza y la simetría del enlace de hidrógeno (Friedrich *et al.* 2007). Esto se confirma al observar que la frecuencia de los modos de tensión O–H decrece en función de la presión. Aun así, la extrapolación de datos indica que es poco probable que ocurra una completa simetrización de estos enlaces por debajo de 100 GPa, debido a que después del aumento de simetría, las frecuencias correspondientes incrementan gradualmente (Tsuchiya 2008).

Con frecuencia la dinámica de los enlaces de hidrógeno en cristales es caracterizada utilizando espectroscopías vibracionales infrarroja o Raman identificando los grupos (OH). En tales mediciones la frecuencia de tensión del

enlace O–H se correlaciona con las características de los enlaces de hidrógeno, de los cuales los más débiles tienen frecuencias de tensión de O–H de 3600 cm^{-1} , los intermedios de 2800 a 3100 cm^{-1} y los enlaces fuertes de mayores de 2700 cm^{-1} . Sin embargo, en ambas espectroscopías el intervalo de longitud de onda es limitado y no proporcionan información sobre la dependencia de los vectores de onda de las vibraciones de tensión. Una alternativa para realizar investigaciones experimentales son los estudios basados en cálculos modelados por mecánica cuántica y una extensión de estos estudios a presiones significativamente elevadas no solo permite la posterior corroboración de las predicciones en el comportamiento de compresión, sino que también contribuye al entendimiento de la estabilidad. Varios autores (Li *et al.* 2006, Demichelis *et al.* 2007, Friedrich *et al.* 2007a,b, Winkler *et al.* 2008) presentan una combinación de estudios teóricos y experimentales de las vibraciones de tensión O–H del diásporo $\alpha\text{-AlO(OH)}$ utilizando teoría del funcional de la densidad y algún tipo de espectroscopía. Incluso la combinación de difracción de rayos X de monocristal por sincrotrón in situ y cálculos basados en DFT es ideal para estudiar el mecanismo de compresión del diásporo, $\alpha\text{-AlO(OH)}$ (Friedrich 2007a,b, Winkler 2008).

En 1992 Xu *et al.* desarrollaron el primer estudio de difracción de rayos X del diásporo a alta presión obteniendo un módulo volumétrico $B_0=225\text{ GPa}$ sin utilizar ningún medio de transmisión de presión. En 1994 Mao *et al.* reportaron un estudio de difracción de rayos X del diásporo utilizando la celda de diamante y calibrando la presión por el método de fluorescencia de polvo de rubí Al_2O_3 (Mao *et al.* 1978) embebido en la muestra. En ese artículo presentan valores experimentales como evidencia de que no hay una transición de fase estructural en el diásporo entre 1.63 y 24.54 GPa aunque no pueden asegurar del todo que no ocurran cambios en la simetría del grupo espacial o transiciones de segundo orden debido a que la difracción de rayos X de polvos es insensible a tales cambios. En ese mismo año Greene *et al.* (1994) indican que el diásporo es estable a por lo menos 65 GPa a

temperatura ambiente. Además se ha reportado que el diásporo es estable a condiciones de 14 GPa y 950 °C (Schmidt 1995; Ohtani *et al.* 2001, Mao 1994, García 2005, Jiang 2008).

Predicciones previas utilizando mecánica cuántica proponen una transición de fase de α -AlO(OH) a δ -AlO(OH) alrededor de 18 GPa (Li *et al.* 2006). Los experimentos de difracción de rayos X de polvos muestran que el diásporo se mantiene estable en condiciones de 1000 °C y una presión menor de 17 GPa mientras que a esta misma temperatura y una presión de entre 19 y 21 GPa a 1000 °C se favorece la formación de la δ -AlO(OH). Esto es probablemente a una influencia significativa de la temperatura, pero es sorprendente que una estructura relativamente abierta pueda ser presurizada alrededor de 30 GPa por encima de su transición de fase sin mostrar picos anchos ni ninguna otra indicación de un inicio de amorficidad. Experimentos de difracción de rayos X de polvos demostraron que la estructura cristalina de δ -AlO(OH) sin átomos de hidrógeno puede ser ortorrómbica con un grupo espacial $P2_1nm$ la cual es muy parecida a la estructura del $CaCl_2$ (Suzuki *et al.* 2000). Los cálculos sugieren una transición de fase del diásporo α -AlO(OH) a δ -AlO(OH) alrededor de 18 GPa (Li *et al.* 2006), que es una buena aproximación con los experimentos de 17.9 GPa reportado por Ohtani *et al.* (2006). Por medio de cálculos, se predice la posibilidad de que ocurra una transición de fase asimétrica a simétrica del enlace de hidrógeno en la δ -AlO(OH) por debajo de 50 GPa a condiciones de presión de los mantos inferiores (Li *et al.* 2006). Tsuchiya *et al.* 2002 reportó la simetrización del enlace de hidrógeno para la δ -AlO(OH) a 30 GPa. Mientras que el diásporo es estable al menos por encima de 15 GPa y 1123 K (Schmidt 1995), la δ -AlO(OH) fue sintetizada y se encontró que es estable a presiones de 17 a 25 GPa alrededor de 1000 a 1200 °C y de 40 a 130 GPa entre 1270 y 1750 K (Suzuki *et al.* 2000; Ohtani *et al.* 2001; Sano *et al.* 2006). A partir de los datos y su buena aproximación con el comportamiento elástico reportado por Haussühl (1993),

concluyen que el diásporo es mas compresible que su fase a alta presión δ -AlO(OH) la cual se considera como la fase hidratada menos compresible conocida con un modulo volumétrico $B_0=252$ GPa (Vanpeteghem *et al.* 2002). Debido a esta extraordinaria estabilidad, esta fase es una potencial reserva de agua en capas frías y un soporte de agua en los mantos profundos (Friedrich 2007a,b, Li 2006, Tsuchiya 2008).

El modulo volumétrico (B_0) del diásporo, calculado por medio de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de segundo orden, permite obtener valores de $B_0=150$ GPa y $B_0=150.9$ GPa para los datos experimentales y teóricos respectivamente (Friedrich *et al.* 2007b). Estos valores son iguales a los determinados previamente a partir de datos experimentales por encima de 7 GPa dentro de una derivación estándar $B_0=150$ GPa (Friedrich *et al.* 2007a) y similar a los obtenidos a partir de datos computacionales por encima de 40 GPa. Estos valores confirman que el diásporo es mucho mas compresible que su fase a alta presión δ -AlO(OH) $B_0=252$ GPa (Vanpeteghem *et al.* 2002). El modulo volumétrico para el α -AlO(OH) obtenido a partir de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad de $B_0=148$ GPa, es consistente con el previamente obtenido a partir de mediciones de constantes elásticas, pero difiere fuertemente con los valores derivados a partir de experimentos de difracción de rayos X a alta presión.

Se han utilizado estudios estructurales a alta presión para obtener los mecanismos de compresión y la fuerza relativa de los enlaces del diásporo (Friedrich *et al.* 2007a,b). Sin embargo, aun no se ha investigado experimentalmente la dependencia de la presión sobre la dinámica de red del diásporo.

2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener información química y estructural de una sustancia en pocos segundos midiendo la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en su longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar semicuantitativamente la cantidad de una sustancia en una muestra de casi cualquier material o compuesto (excepto metales en estado de oxidación cero) permitiendo así su identificación, detectar vibraciones en una molécula y caracterizar fases puras y mixtas de minerales que tienen un empaquetamiento atómico similar. Esta técnica se puede llevar a cabo sin ningún tipo de preparación especial o alteración de la superficie de la muestra, permitiendo así el estudio de sólidos, líquidos y gases, en masa como partículas macroscópicas, polvos o incluso capas superficiales. Una ventaja adicional del Raman es que la presencia de agua no causa interferencia como en el caso de la espectroscopía de Infrarrojo, obteniendo así espectros de soluciones acuosas (Smith, Dent 2005, Gillet 1996, Ruan *et al.* 2001, Knight, White 1989).

2.3.1 Principio físico del Raman

Cuando un haz de luz monocromática de la región infrarroja se hace incidir sobre una muestra, los fotones pueden ser absorbidos, dispersados o no interactuar del todo con la materia y pasar a través de ella. Sin embargo, los principales efectos son de dos tipos:

- 1) **Colisiones elásticas:** Se generan cuando la radiación incidente choca con una molécula sin perder energía, produciendo así la llamada dispersión Rayleigh que se muestra en la figura 2. Esta dispersión solo se

aprecia con altas concentraciones de la muestra o en partículas de tamaño coloidal (mayores a $1 \mu\text{m}$).

2) Colisiones inelásticas: Cuando hay transferencia de energía entre el fotón y la molécula induciendo vibraciones moleculares de acuerdo a los modos normales de vibración. En este caso aparece la dispersión Raman de luz pero con ligeras diferencias en la longitud de onda y una intensidad menor que la dispersión Rayleigh, originando dos casos:

a) Dispersión Stokes: El fotón incidente transmite energía a la molécula con la que choca, induciendo vibraciones e incrementando su longitud de onda debido a la pérdida de energía.

b) Dispersión anti-Stokes: El fotón absorbe energía al chocar con moléculas excitadas disminuyendo su longitud de onda (Knight, White 1989)

Si la energía de un fotón incidente corresponde a la energía entre el estado base de una molécula y su estado excitado, el fotón puede ser absorbido, distorsionando (polarizando) la nube de electrones alrededor del núcleo y la molécula será promovida a un estado excitado de alta energía llamado estado virtual.

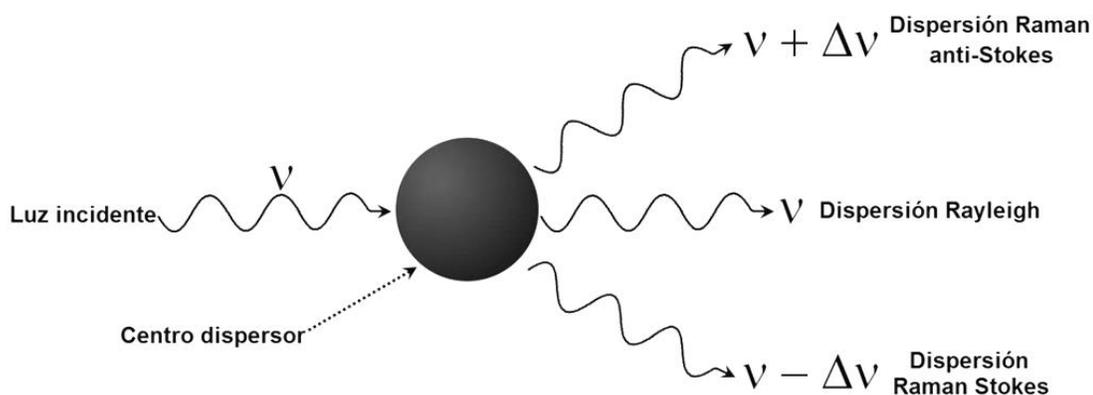


Figura 2. Representación esquemática de las dispersiones Rayleigh y Raman.

El efecto de dispersión Raman desde el estado vibracional base m conduce a una absorción de energía de la molécula y su promoción a un estado vibracional excitado n (dispersión Stokes) como se muestra en la figura 3. Sin embargo, debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden presentarse en un estado excitado tal como n en la figura 3. Las dispersiones de estos estados al estado base m (anti-Stokes) involucran transferencia de energía al fotón dispersado.

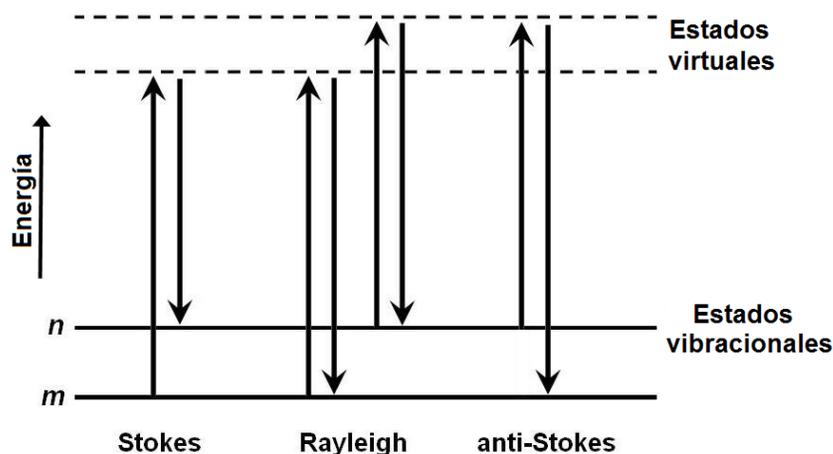


Figura 3. Procesos de dispersión Rayleigh y Raman. (Smith, Dent, 2005, p. 4)

Este estado efímero no es estable y el fotón es rápidamente re irradiado. Una pequeña porción de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e

independientes de la frecuencia de la luz incidente. La radiación dispersada a partir de una molécula es una unidad vibratoria de energía diferente de la del haz incidente, que es detectado. En la dispersión Raman no se requiere que la radiación incidente coincida con la diferencia de energía entre los estados base y excitado. La regla básica de selección es que la dispersión Raman surge de un cambio en la polarizabilidad de la molécula. Esto significa que las vibraciones simétricas darán una dispersión Raman más intensa. La dispersión Raman es posible sólo si el vector de campo eléctrico oscilante tiene un componente distinto de cero y paralelo a la dirección del movimiento de tensión para ser excitado (Smith, Dent 2005).

La diferencia de energía entre los fotones incidentes y dispersados se analiza con un espectrómetro óptico para generar el espectro vibracional "Raman", que es único para cada compuesto y sirve como una "huella digital" para su identificación. Tal diferencia de longitudes de onda entre la radiación incidente y dispersada correspondiente a la región de infrarrojo medio que se encuentra entre 2,5 y 50 μm ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, hay algunas diferencias entre los grupos funcionales que son activos en la espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman, por lo que las técnicas son complementarias (Smith 2005, Skoog 2001).

2.3.2 Instrumentación micro Raman

Los modernos instrumentos de espectroscopía Raman están constituidos por tres componentes: Fuente de laser, sistema de iluminación de la muestra y un espectrofotómetro.

- a) **Fuentes:** Se utilizan láseres de alta intensidad para producir la dispersión Raman suficientemente intensa para que sea medible con una relación señal/ruido razonable. Principalmente se emplean láseres

de HeNe de 632 nm, argón de 488 nm, Nd:YAG a 532 nm cuando se requiere más sensibilidad debido a que la intensidad de las líneas Raman se representan menos del 0,001% de la radiación incidente.

- b) Sistema de iluminación de la muestra:** Actualmente, los espectrómetros Raman se acoplan a un microscopio óptico como se muestra en la figura 4. Este acoplamiento del espectrómetro visible con un microscopio para separar la luz en un punto del sistema de detección es extremadamente eficiente. En esta disposición, el láser se enfoca a través de un orificio y después se recolecta como un haz paralelo expandido. Este acoplamiento permite enfocar muestras muy pequeñas y detectar bajas concentraciones de un material.
- c) Espectrofotómetro:** El instrumento trabaja en una geometría de retro dispersión que permite el análisis de muestras a granel, así como análisis de superficie. El instrumento que se muestra en la figura 4, está equipado con filtros de holografía y rejillas que sirven para atenuar las líneas Rayleigh al pasar por las bandas. Estos filtros presentan una buena transmisión tanto en las regiones de Stokes y anti-Stokes. Esto proporciona una resolución más alta, corto tiempo de adquisición de espectro y una mejor relación señal-ruido razón, además de la reducción de la fluorescencia. Una vez que la radiación dispersada se recoge de la parte posterior a través del microscopio, el haz incide sobre el filtro en el ángulo ideal para la transmisión de la radiación dispersada. Esta luz se pasa por el monocromador y llega hasta el detector CCD (charge-coupled device) (Galen 1997, Rouessac 2000).

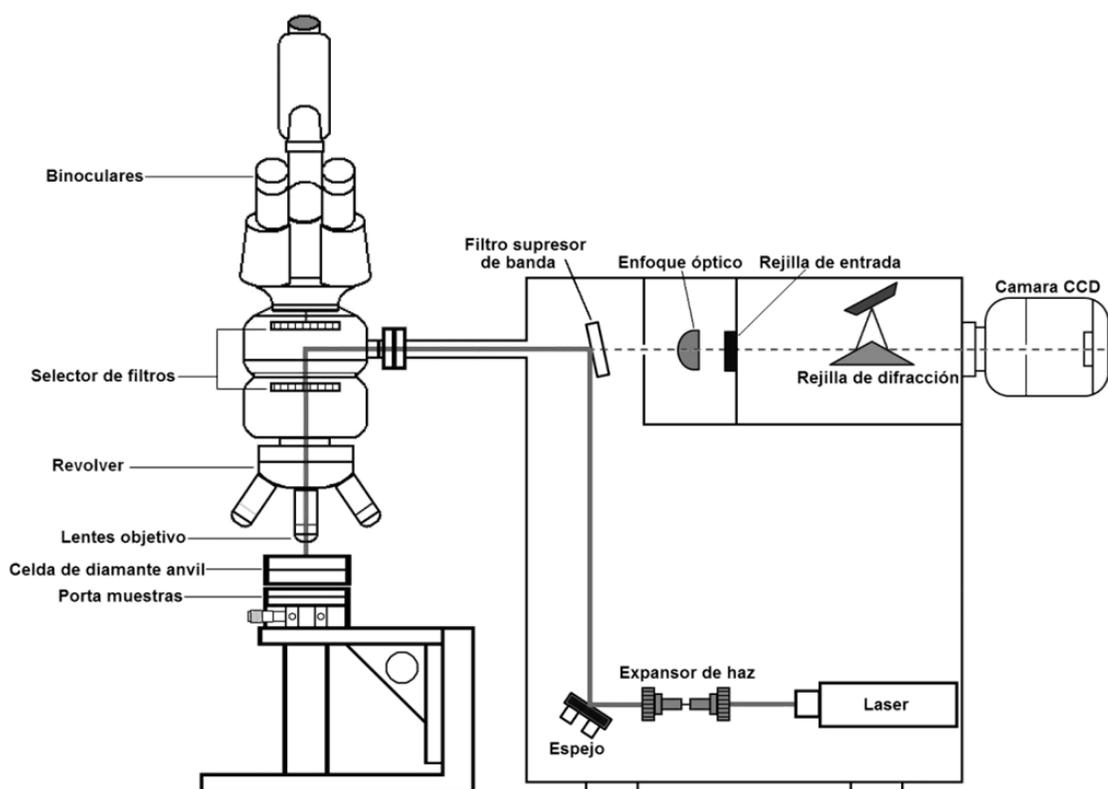


Figura 4. Espectrómetro micro Raman.

2.3.3 Espectroscopía Raman de minerales a alta presión

El análisis Raman proporciona evidencia definitiva sobre modificaciones estructurales. Por ejemplo, la dispersión Raman ha probado ser una valiosa herramienta en los estudios de transiciones de fase estructural. En muchos experimentos, estas transiciones son inducidas por cambios en presión o temperatura. Normalmente, las frecuencias de los fonones se incrementan lentamente cuando la red de un cristal se contrae (Shim *et al.* 2007, Rouessac 2000, Weber, Merlin 2000). Actualmente la espectroscopía es ampliamente utilizada debido a que los avances en los últimos años permiten realizar mediciones Raman in situ de alta calidad bajo condiciones de alta presión y temperatura simulando el interior el de la tierra. Acoplando la espectroscopía Raman con la celda de diamante (DAC) y un microscopio óptico se pueden

investigar minerales bajo condiciones extremas de presión, la cual se mide utilizando el método desarrollado por Mao *et al.* (1979) basado en el corrimiento de las líneas de fluorescencia del rubí (Al_2O_3) mezclado con la muestra (Gillet 1996, Comodi 2006, Shim 2007, Frost 2006, Hemley 1986).

Las mediciones Raman obtenidas de un monocristal orientado en condiciones ambiente permiten hacer asignaciones simétricas para los modos Raman activos observados y subsecuentemente estudiar la dinámica de red bajo presión. El espectro Raman de la muestra dentro de la celda de diamante a 0 GPa se compara con el espectro obtenido de la muestra en el exterior. También es posible pulverizar la muestra y analizar las diferentes orientaciones de la red cristalina.

En el 2001 Ruan *et al.* reportaron espectros Raman del diásporo de alta calidad bajo condiciones ambiente. Las bandas en los espectros Raman fueron observadas en la región de baja frecuencia entre 200 and 1200 cm^{-1} y las tensiones de los grupos hidroxilo en la región entre 2800 and 3700 cm^{-1} . La región de baja frecuencia entre 200 y 1200 cm^{-1} contiene modos $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$, los cuales involucran deformaciones Al-O-H, translación y vibraciones de flexión del esqueleto Al-O-Al. Los resultados de difracción y espectroscopía sugieren que el enlace de hidrógeno debe formarse a alta presión entre uno de los grupos hidroxilo y el oxígeno de una capa octaedral (Comodi 2006, Shim 2007, Ruan 2001, Decremps 2002).

El cambio de pendiente de las diferentes frecuencias de las bandas Raman en función de la presión se caracteriza en términos del parámetro de Grüneisen γ_i , el cual mide el grado de afectación de cada modo de vibración. En particular, el parámetro de Grüneisen se puede obtener monitoreando los cambios en los modos de vibración inducidos por la presión.

Haciendo suposiciones sobre densidad de estados y datos de espectroscopía vibracional, también se pueden obtener parámetros geofísicos importantes tales como la capacidad calorífica, la expansión térmica y la entropía. (Comodi 2006, Shim 2007, Wever 2000).

2.4 Cálculos de capacidad calorífica

Los estudios teóricos y experimentales de espectroscopía Raman de minerales a alta presión proporcionan información sobre las vibraciones de red. Esto permite entender las propiedades termodinámicas de los sólidos en el interior de la tierra, las cuales están directamente relacionadas con la capacidad calorífica de los minerales que la constituyen en ambientes de alta presión y temperatura. La capacidad calorífica a volumen constante C_V , se define como el cambio de la energía interna U en función de la temperatura absoluta T , $C_V = (\partial U / \partial T)_V$. La capacidad calorífica a presión constante C_P es el cambio de entalpía en función de la temperatura, $C_P = (\partial H / \partial T)_P$. Para calcular la capacidad calorífica de un cristal se debe estimar la energía asociada con cada modo de vibración utilizando por ejemplo el modelo de Debye (1912) el cual considera la energía total del sistema como una sumatoria sobre $3N$ osciladores caracterizados por un conjunto de valores del vector de onda k con frecuencias $\omega(k)$. El modelo de Debye se utiliza comúnmente en estudios de geología para predecir o extrapolar la capacidad calorífica de los minerales y relacionarla con sus propiedades térmicas. Einstein propuso que los osciladores fuesen independientes, idénticos entre sí y con una frecuencia característica (Novrotsky 1995, Kieffer 1979a).

En 1979 Perkins *et al.* combinaron mediciones experimentales de capacidad calorífica a baja temperatura con calorimetría diferencial de barrido para obtener valores termodinámicos del diásporo contribuyendo al conocimiento de las propiedades termodinámicas de minerales en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. En 1995 Xu *et al.* calcularon la capacidad calorífica del corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) utilizando

mediciones de espectroscopía Raman a alta presión con la técnica de la celda de diamante. Adicionalmente determinaron otros parámetros termodinámicos como entropía, coeficiente de expansión térmica y el parámetro de Grüneisen para el zafiro a diferentes presiones por medio del modelo de Kieffer. Recientemente Petruska *et al.* (2010) calcularon la capacidad calorífica del pirofosfato de zirconio ZrP_2O_7 utilizando mediciones experimentales de espectroscopía Raman a alta presión con la técnica de la celda de diamante y una alternativa más directa que es la aproximación de Einstein para la contribución de N osciladores a la capacidad calorífica.

2.4.1 Modos de vibración de la red

En un cristal, los átomos ordenados separados entre sí por una distancia “a” se encuentran en una posición de mínima energía. Cuando se desplazan de su posición de equilibrio, las oscilaciones colectivas de los electrones generan fonones. Los sólidos con más de un tipo de átomo, ya sea con diferentes masas o fuerzas de unión exhiben dos tipos de vibraciones o fonones, acústicos y ópticos. En los modos acústicos los átomos vecinos vibran en fase y a frecuencias menores que los ópticos, los cuales son activos en Raman y puede interactuar indirectamente con la luz. De acuerdo con la teoría de la dinámica de red se toma la celda primitiva como la unidad vibratoria fundamental del cristal. Dicha celda tiene asociados $3s$ grados de libertad ($s = nZ$, donde n es el número de átomos por fórmula química y Z el número de moléculas por celda) y $3nN_A$ grados de libertad (N_A es el número de Avogadro) por mol de sustancia.

Por otro lado, el volumen de la celda unitaria se designa como V_L y el volumen de la primera zona de Brillouin V_R es por tanto $(2\pi)/V_L$. Para simplificar, la primera zona de Brillouin se reemplaza por una esfera del mismo volumen con radio K_{max} . Finalmente, el volumen de la primera zona de Brillouin se calcula con la ecuación 1:

$$V_R = \frac{(2\pi)^3}{V_L} = \frac{N_A(2\pi)^3}{V_L} = \frac{4}{3}\pi K_{max}^3 \quad (1)$$

donde K_{max} es el vector de onda que define la frontera de la primera zona de Brillouin que se puede calcular despejando y sustituyendo el volumen de la celda por el volumen molar ($V_m = \text{peso molecular entre densidad}$) para obtener la ecuación 2:

$$K_{max} = 2\pi \left(\frac{3N_A}{4\pi V_m Z} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Tres de los 3s grados de libertad en un cristal son modos de vibración acústicos. Cada rama acústica puede ser caracterizada a longitudes de onda largas ($K \rightarrow 0$) para una velocidad de sonido promedio u_1 (en km/s), una rama transversal u_2 y una longitudinal u_3 . A partir de estas velocidades es posible calcular la frecuencia angular de cada rama con la ecuación 3:

$$\omega_i = u_i K_{max} (2/\pi) \quad (3)$$

Con dicha frecuencia angular se puede obtener directamente el número de onda asociado a cada rama por medio de la ecuación 4:

$$v_i = \omega_i / 2\pi c \quad (4)$$

donde $c = 3 \times 10^{10}$ cm/s es la velocidad de la luz.

2.4.2 Modelo de Kieffer y aproximación de Einstein

El modelo de Kieffer ha sido utilizado satisfactoriamente en el cálculo de parámetros termodinámicos de varios minerales. El modelo de Kieffer se basa en la contribución de las vibraciones de la red utilizando tres distribuciones de frecuencia para los modos de vibración acústicos, ópticos y de Einstein en un cristal. La densidad de estados de los modos acústicos se calcula con la ecuación 5 siguiendo el modelo de Kieffer:

$$g(\omega)d\omega = \sum_{i=1}^3 \frac{3N_A(2/\pi)^3 [\text{sen}^{-1}(\omega/\omega_i)]^2}{Z(\omega_i^2 - \omega^2)^{1/2}} d\omega \quad (5)$$

donde ω_i es la frecuencia máxima para cada rama acústica.

Existen $3s[1 - (1/s) - q]$ modos ópticos por celda, donde q es la fracción del total de modos que son de tipo tensión o stretching representados por un oscilador de Einstein y presenta valores de 0 a 0.32 (0 para el zafiro) como indica Kieffer (1979b) para una serie de varios minerales y se calcula dividiendo el número de estos modos entre $3n$. Se asume que los modos ópticos se distribuyen uniformemente sobre un intervalo de frecuencias que abarca el espectro Raman entre los límites inferior ω_l y superior ω_u . Esta banda de frecuencias uniformemente distribuida se llama continuo óptico y su densidad de estados se calcula con la ecuación 6:

$$g(\omega) = 3N_A n \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{1}{s}\right) - q\right]}{(\omega_u - \omega_l)} \right\} \quad (6)$$

Dependiendo de la composición del material, se llegan a presentar también modos de tensión o stretching, los cuales presentan frecuencias mayores a límite superior ω_u . Estos modos se representan en el modelo de Einstein como:

$$g(\omega) = 3qN_A n[\delta(\omega - \omega_e)] \quad (7)$$

donde $\delta(\omega - \omega_e)$ es la función para las frecuencias de Einstein que se relacionan con modos internos de silicatos y vibraciones de tensión de grupos O-H (Kieffer 1980). El modelo de Kieffer permite calcular la capacidad calorífica a volumen constante de acuerdo a la ecuación 8:

$$\begin{aligned} C_v = & \left(\frac{3N_A k_B}{s} \right) \sum S_1(x_i) \\ & + 3N_A k_B \left[1 - \left(\frac{1}{s} \right) - q \right] \cdot K_1(x_l, x_u) \\ & + 3N_A k_B q \sum E_1(x_{e,i}) \end{aligned} \quad (8)$$

donde $k_B=1.38 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzman, el termino $S_1(x_i)$ es la contribución de los modos acústicos a la capacidad calorífica, el termino $K_1(x_l, x_u)$ es la aportación del continuo óptico y $E_1(x_{e,i})$ la fracción de los modos de Einstein. La frecuencia adimensional de cada modo i de vibración se calcula con la ecuación 9:

$$x_i = \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \quad (9)$$

donde $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ J·s es la constante de Planck dividida entre π , ω_i es la frecuencia angular en rad/s calculada al multiplicar el número de onda ν en cm^{-1} por $2\pi c$, despejando de la ecuación 4 y T es la temperatura absoluta en Kelvin.

$S_1(\chi_i)$ es el resultado de la función de contribución de los modos acústicos obtenido a partir de la integral de la ecuación 10:

$$S_1(\chi_i) = (2/\pi)^3 \int_0^{\chi_i} \left\{ \frac{[\sin^{-1}(x/\chi_i)]^2 \cdot x^2 \cdot e^x}{[(\chi_i^2 - x^2)^{1/2}(e^x - 1)]} \right\} dx \quad (10)$$

Los valores de $S_1(\chi_i)$ fueron reportados por Kieffer (1979c) aunque Xu *et al.* (1995) indican que dichos valores son tres veces más altos que los valores exactos, lo cual fue confirmado resolviendo la integral definida con el software Mathematica 6.0. La segunda parte de la ecuación 1, $K_1(\chi_l, \chi_u)$ es la contribución de los modos ópticos, también llamado continuo óptico se calcula con la ecuación 11:

$$K_1(\chi_l, \chi_u) = \int_{\chi_l}^{\chi_u} \left\{ \frac{x^2 \cdot e^x}{[(\chi_u - \chi_l) \cdot (e^x - 1)]} \right\} dx \quad (11)$$

La tercera parte de la ecuación se obtiene de la ecuación 12:

$$E(x_{e,i}) = \frac{x_{e,i}^2 e^{x_{e,i}}}{(e^{x_{e,i}} - 1)^2} \quad (12)$$

donde $(x_{e,i})$ se obtiene con la frecuencia de los modos de tensión, los cuales representan menos del 25 % del aporte a la capacidad calorífica.

El C_V se define como la sumatoria de la contribución al calor específico C_i de cada modo de vibración obtenido a partir de la ecuación 13 (Ashcroft 1976, Kittel 2005, Petruska *et al.* 2010):

$$C_V = \sum C_i, \quad \text{donde } C_i = \frac{R(x_i^2 e^{x_i})}{(e^{x_i} - 1)^2} \quad (13)$$

donde $R = N_A K_B = 8.314 \text{ J/mol K}$ es la constante de los gases.

Las contribuciones al C_p surgen de las vibraciones de red y de las relaciones de orden-desorden magnético, eléctrico y posicional. La relación entre calor específico a presión constante C_p y a volumen constante C_V esta dado por la ecuación 14:

$$C_{pa} = C_V(1 + \alpha\gamma_0 T) \quad (14)$$

donde T es la temperatura absoluta, α es el coeficiente de expansión térmica volumétrica que describe como cambia el tamaño del material en función de la temperatura y se puede calcular con:

$$\alpha = \frac{C_v \rho \gamma_0}{B_0} \quad (15)$$

donde ρ es la densidad en Kg/m^3 y γ_0 es el parámetro de Grüneisen promedio que se puede calcular con:

$$\gamma_0 = \frac{\sum C_i \gamma_i}{C_V} \quad (16)$$

donde C_i es la contribución de cada modo a la capacidad calorífica y γ_i es el parámetro de Grüneisen de cada modo que se calcula con:

$$\gamma_i = \left(\frac{dv_i}{dP} \right) \frac{B_0}{v_i} \quad (17)$$

donde (dv_i/dP) es el cambio del número de onda para cada modo de vibración ν_i en función de la presión y B_0 es el modulo volumétrico en N/m^2 . Otra alternativa para calcular la capacidad calorífica a presión constante es utilizar la ecuación 18:

$$C_{Pb} = C_V + (\alpha^2 B_0 V_m T) \quad (18)$$

donde, V_m es el volumen molar en m^3/mol (Kieffer 1979c, Kittel 2006).

2.5 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.

EELS (ELECTRON ENERGY-LOSS SPECTROSCOPY)

La espectroscopía por pérdida de energía de electrones EELS (por su siglas en inglés (Electron Energy Loss Spectroscopy) es una técnica de caracterización acoplada al microscopio electrónico de transmisión en donde el haz de electrones transmitidos es direccionado a un espectrómetro electrónico de alta resolución, el cual separa los electrones de acuerdo a su energía cinética y produce un espectro de pérdida de energía de electrones, mostrando la intensidad de la dispersión como función del decremento de la energía cinética de los electrones. El espectro EELS contiene información correspondiente a pérdidas discretas de energía de estos electrones dispersados debido a la excitación de estados vibracionales y plasmones. EELS provee información sobre la composición y ambiente químico de la muestras, así como detalles estructurales y geométricos.

La espectroscopía EELS es una de muchas técnicas disponibles para determinar la estructura y la composición química de un sólido gracias a que proporciona información sobre las características electrónicas de una muestra. El rayo incidente EELS ofrece una tasa de conteo de pérdidas de electrones superior a la de rayos X característicos, debido a que la dispersión de capas internas se

concentra en un estrecho intervalo angular (permitiendo la recolección eficiente de el espectro de pérdida de energía) y debido a que el número total de fotones de rayos X emitidos dividido entre el número de electrones perdidos desde el núcleo está por debajo del 2% para Z menor de 11 (Egerton 2005).

2.5.1 Principio físico del EELS

Cuando un haz de electrones incide sobre un material, interactúa con los átomos que lo forman por medio de fuerzas electrostáticas o Coulombianas. Como resultado de esas fuerzas, algunos electrones son dispersados, la dirección de su momento cambia y en muchos casos pueden transferir una cantidad apreciable de energía a la muestra. Las dispersiones pueden ser de dos tipos, elásticas e inelásticas.

Para realizar un experimento de EELS, se utiliza el cañón del microscopio electrónico de transmisión TEM (por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy) que acelera electrones con una energía de entre 10 KeV y 10 MeV. Estos son llamados electrones rápidos y pueden ser transmitidos a través de una muestra delgada evitando ser absorbidos por la misma. Posteriormente se utiliza un sistema de deflexión electrostática combinado con una serie de rejillas para generar un haz de electrones mono energético. De esta manera se seleccionan electrones de energía definida emitidos por el cátodo. Los electrones que pasan a través del monocromador golpean la superficie de la muestra. Una parte de los electrones incidentes pierden una fracción de su energía al interactuar con los átomos de la muestra en un proceso inelástico por medio de fuerzas electrostáticas o Coulombianas. Como resultado de esas fuerzas, algunos electrones son dispersados, la dirección de su momento cambia y en muchos casos pueden transferir una cantidad apreciable de energía a la muestra. Las dispersiones de los electrones pueden ser de dos tipos, elásticas o inelásticas.

a) Dispersiones elásticas: Son interacciones Coulombianas con un núcleo atómico, cada uno de los cuales representa una alta concentración de carga positiva. El campo eléctrico a su alrededor es intenso y un electrón incidente que se aproxime puede ser deflectado en ángulo grande. Si dicho ángulo supera los 90° , el electrón será retro dispersado y puede llegar a emerger desde la muestra hasta la superficie por la cual entro, como se ilustra en la figura 5a. La mayoría de los electrones viajan lejos del centro de los átomos, en la zona donde el campo nuclear es débil debido a la distancia y al hecho de que los núcleos son parcialmente apantallados por los electrones de las capas internas del átomo.

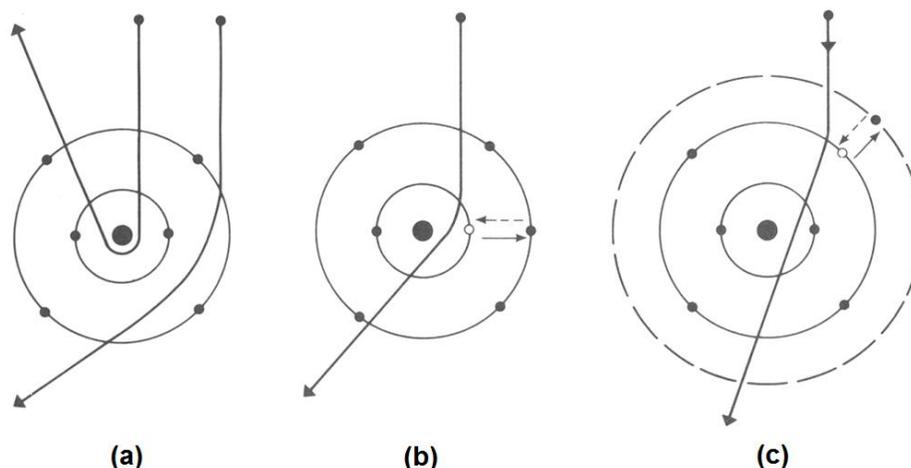


Figura 5: Diagrama de un electrón dispersado por un átomo. (a) Dispersión elástica con el núcleo. (b) Dispersión inelástica en una capa interna (c) Dispersión inelástica ocasionada por una capa externa. Las flechas punteadas son procesos de relajación. (Egerton, 2011, p. 3).

b) Dispersiones inelásticas: Ocurren como resultado de interacciones Coulombianas entre un electrón incidente y los electrones atómicos que rodean cada núcleo. Algunos procesos inelásticos pueden ser entendidos en términos de la excitación de un electrón en un orbital atómico como se observa en la figura 5b y 5c, ó en términos de la teoría de bandas de energía para un nivel altamente energético como se muestra en la figura 6.

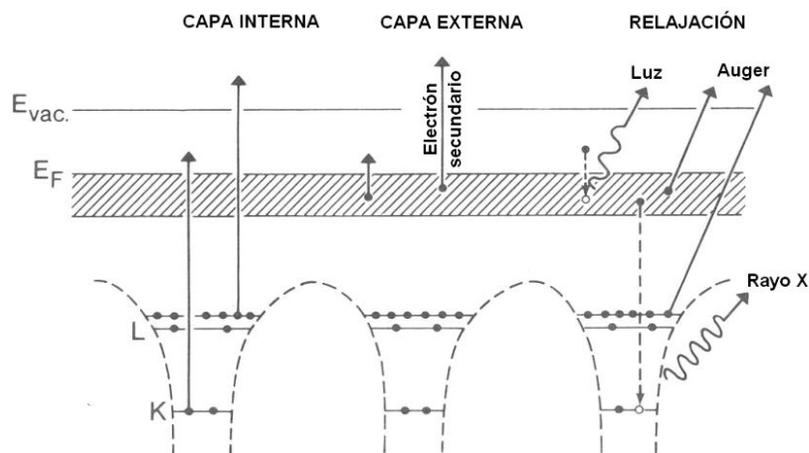


Figura 6: Diagrama de los procesos electrónicos en los niveles de energía de un sólido. (Egerton, 2011, p. 4).

Debido a que la energía total se conserva en cada colisión, el electrón incidente perderá una cantidad de energía igual a la necesaria para producir una transición y posteriormente será dispersado. Como resultado de la dispersión en una capa interna, el átomo blanco es llevado a un estado altamente excitado (o ionizado) el cual perderá rápidamente el exceso de energía. En el proceso de relajación, un electrón de una capa interna de baja energía, realiza la transición hacia un sitio vacante y el exceso de energía es liberado como radiación electromagnética (rayos X) o en forma de energía cinética de otro electrón atómico (emisión Auger). Los electrones de capas externas también pueden sufrir excitación de un solo electrón. En un aislante o semiconductor, un electrón de valencia hace la transición entre bandas o a través de la brecha de energía (gap). En el caso de un metal, un electrón de conducción hace una transición a un estado más elevado, posiblemente dentro de la misma banda de energía. Si el estado final de esas transiciones se encuentra por encima del nivel desocupado del sólido y si el electrón atómico excitado tiene la suficiente energía para alcanzar la superficie, puede ser emitido como un electrón secundario. En el proceso de relajación, en ocasiones se emite radiación electromagnética en la región visible, aunque en muchos materiales las transiciones inversas son menos radiantes y la

energía originalmente depositada por el electrón incidente aparece en forma de calor. Particularmente en el caso de compuestos orgánicos, no todos los electrones de valencia regresan a su configuración original; la ruptura permanente de enlaces químicos se describe como daños por radiación o ionización (Egerton 2005).

Las interacciones inelásticas incluyen excitación de fonones, transiciones inter e intra bandas así como ionizaciones de las capas internas; esto último, es utilizado particularmente para la detección de componentes elementales de un material. Por ejemplo, si un haz de electrones incide sobre la muestra, un número de electrones mayor al esperado, atravesará el material saliendo con menor energía que con la que entro. La diferencia de energía es la cantidad necesaria para remover un electrón de una capa interna de un átomo. Esto se puede tomar como evidencia de que hay una cantidad significativa de un elemento que coincida con tal diferencia de energía, en la parte del material que fue golpeada por el haz. Con algunos cuidado y observando un amplio intervalo de pérdidas de energía, se pueden determinar los tipos y el número de átomos golpeados por el haz. El ángulo de dispersión (cantidad con la que son desviados los electrones) puede ser medida, dando información sobre la relación de dispersión de cualquier material excitado ocasionando la dispersión inelástica (Egerton 2005).

2.5.2 Instrumentación para EELS

Para el análisis EELS se puede utilizar el filtro de imagen de Gatan (Gatan Imaging Filter) GIF por sus siglas en ingles, que está montado al final de la columna del microscopio de transmisión. El haz de electrónico entra al espectrómetro a través de una abertura y posteriormente pasa por el sistema de alineación y un prisma magnético que se muestra en la figura 7. El prisma magnético dispersa el haz electrónico a diferentes ángulos en forma de un abanico que es amplificado por un sistema de cuádruplos y se proyecta sobre el detector

de electrones. El GIF utiliza lentes tanto cuadrupolos como sextupolos para corregir las aberraciones del espectrómetro. Con este tipo de espectrómetro, se adquiere de forma simultánea todo el conjunto de canales de energía que originan un espectro de pérdida de energía. De esta manera, se puede muestrear la distribución de los electrones dispersados en ángulo, así como la energía. El espectrómetro separa los electrones de acuerdo a su energía cinética y produce un espectro de pérdida de energía, mostrando la intensidad de la dispersión en función de la disminución de energía cinética en los electrones incidentes (Egerton 2011).

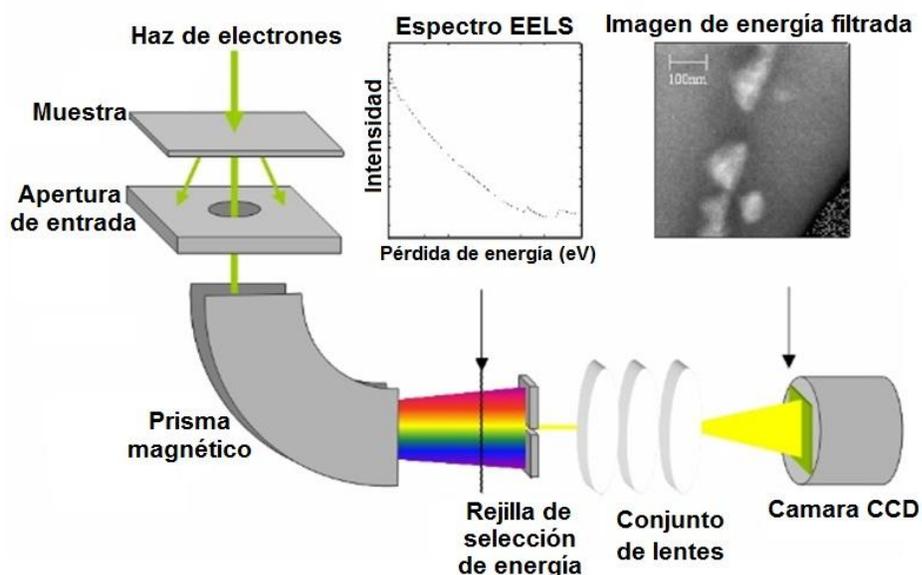


Figura 7: Diagrama esquemático del espectrómetro de pérdidas de energía de electrones. (Weyland *et al.*, 2005, p. 164).

2.5.3 El espectro EELS

Un espectro EELS típico se puede dividir en diferentes zonas características como se muestra en la figura 8. En la primera zona aparece el pico elástico o pico de cero pérdidas (figura 8a), el cual es producido por los electrones

que no son dispersados o que son dispersados elásticamente y transmitidos a través de la muestra sin pérdidas significativas de energía. Además el pico cero incluye electrones que emergen de la muestra sin perder energía y sin ser deflectados después de pasar por la muestra. A pesar de todo, el pico cero no incluye información analítica de muestra.

La segunda parte es la región entre el pico de cero pérdidas y 50 eV (región de baja pérdida, figura 8a) y está caracterizada por un pico ancho que es ocasionado por las dispersiones inelásticas de los electrones de las capas atómicas externas, plasmones y transiciones interbandas. La dispersión inelástica es ocasionada por la interacción electrostática entre los electrones incidentes y atómicos en una variedad de formas. En el caso de un semiconductor o un aislante, la excitación de los electrones de valencia a la banda de conducción (o algún nivel de energía desocupado) ocasiona un componente espectral proporcional a la densidad conjunta de estados.

La tercera parte está por encima de 50 eV donde la intensidad en el espectro decae drásticamente comparada con las primeras regiones (figura 8b), haciendo conveniente el uso de una escala logarítmica. La intensidad en la señal proveniente de las capas atómicas internas aumenta rápidamente y después decae lentamente conforme se incrementa la pérdida de energía. Los bordes de ionización están superpuestos en este declive, el cual representa la excitación de los electrones pertenecientes a las capas atómicas internas (figura 8b) El borde de ionización se presenta en el valor de la energía de enlace E_k de cada capa ($k = K, L, M, \text{etc.}$) y como bien conocida para todos los elementos, estos pueden ser identificados. Cuando vemos a detalle los picos de los electrones de valencia (baja pérdida) y de los bordes de ionización se aprecian diferencias que se ven reflejadas en la estructura cristalográfica o en las bandas de energía de la muestra. Si un elemento o compuesto se presenta en formas diferentes, se producen espectros muy distintos (Egerton 2005).

Una cuarta parte es el borde de pérdidas del núcleo, el cual se puede dividir en dos regiones: La región de pérdida de energía cercana al borde de la estructura, en inglés energy-loss near edge structure (ELNES) que se extiende de 30 a 50 eV a partir del inicio del borde y la región de pérdida de energía de estructura fina extendida en inglés extended electron energy-loss fine structure (EXELFS).

La región de pérdida de energía cercana al borde de la estructura (ELNES) de un borde de pérdida del núcleo puede proporcionar información sobre la valencia, coordinación y sitio de simetría del átomo excitado. En metales de transición generalmente se tiene una alta densidad de estados desocupados d en el nivel de Fermi, originando las llamadas líneas blancas (figura 8b) generadas por transiciones de electrones p a dichos estados desocupados. La intensidad relativa de las líneas blancas decrece conforme aumenta el número atómico en la serie de Ti a Cu, reflejando el sistemático llenado electrónico de la banda $3d$. Los cambios en la intensidad de las líneas blancas se puede asociar con cambios en el número de huecos electrónicos d a lo largo de la serie. Sin embargo este método tiende a sufrir errores sistemáticos en los últimos metales.

Las energías del nivel cercano al núcleo pueden cambiar varios eV dependiendo del ambiente químico o de la carga efectiva de los átomos correspondientes. En el caso de un compuesto, cualquier incremento en la energía de enlace de un nivel base, relativo a su valor en un elemento puro es llamado desplazamiento químico (Egerton, Malac 2005, Wirth 1997). Las diferentes regiones del espectro EELS aportan distintos tipos de información como se puede resumir en la tabla 1 (Egerton 2011):

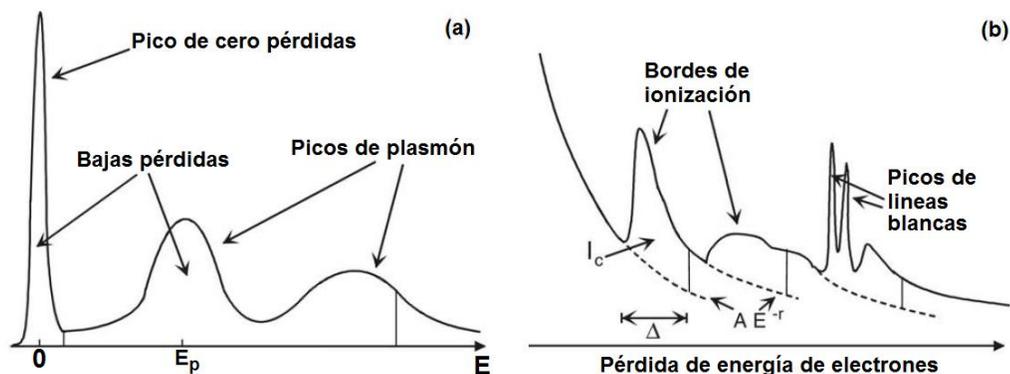


Figura 8. Esquema de un espectro de pérdida de energía. a) Región de baja pérdida, y b) región de pérdida del núcleo mostrando los bordes de ionización y sus fondos asociados. (Egerton, 2005, p. 45).

Tabla 1. Información de las regiones del espectro EELS.

Medición EELS	Información que se obtiene	Medición EELS	Información que se obtiene
Intensidad de bajas pérdidas	Espesor de la muestra	Estructura fina cercana al borde	Información de enlace
Energía de plasmón	Densidad de electrones de valencia	Desplazamiento químico de los bordes	Estados de oxidación
Desplazamiento del pico de plasmón	Composición de mezclas	Relación de líneas blancas L o M	Valencia y propiedades magnéticas
Estructura fina de bajas pérdidas	Función dieléctrica	Estructura fina extendida	Distancias interatómicas
Intensidad de pérdidas del núcleo	Análisis elemental	Cresta de Bethe	Información de enlaces

2.5.4 Cálculo del espesor de la muestra por EELS

El procedimiento más común para estimar el espesor de una muestra dentro de una región definida por el haz incidente es medir el espectro de bajas pérdidas y comparar el área bajo el pico de cero pérdidas I_0 con el área total bajo el espectro completo I_t que se indican en la figura 9. La medición de I_t y I_0

involucra una selección de las energías ε , δ y Δ que definen los límites de integración que se muestran en la figura 9:

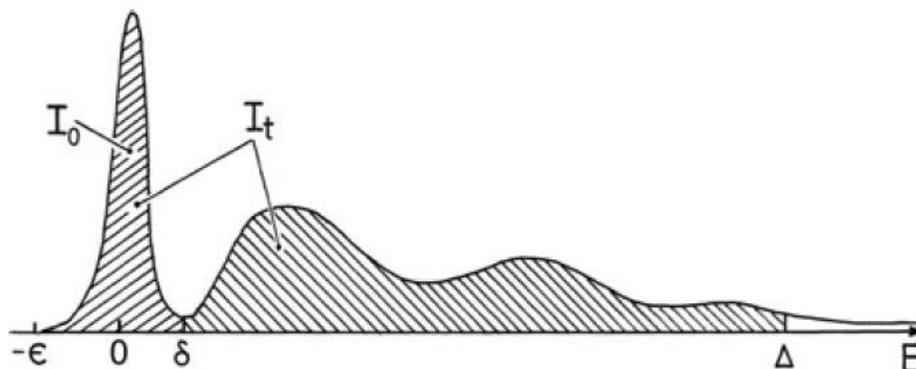


Figura. 9 Integrales y energías involucradas en la aplicación del método Log-ratio para medir el espesor de la muestra. (Egerton, 2011, p. 295).

El límite inferior ($-\varepsilon$) de la región de cero pérdidas se puede tomar en cualquier parte a la izquierda del pico de cero pérdidas cuando la intensidad sea prácticamente cero. El punto de separación δ para las regiones de cero pérdidas e inelástica se puede considerar como el primer mínimo en intensidad en el supuesto de que los errores del traslape de los extremos de los componentes de cero pérdida e inelástico aproximadamente se cancelan. Alternativamente, I_0 se mide ajustando el pico de cero pérdidas a una función apropiada, cuya integral es conocida. El límite superior Δ debe corresponder a una pérdida de energía por encima de la cual la contribución a I_t no afecte la precisión requerida. Aunque $\Delta \approx 100$ eV es suficiente para una muestra de elementos ligero muy delgada, se necesita un valor mayor para una muestra más gruesa o con número atómico alto, donde las dispersiones inelásticas se extienden a altas pérdidas de energía, debido a las contribuciones para múltiples dispersiones y capas internas respectivamente. A partir de la estadística de Poisson, el espesor t se calcula con

la ecuación 19 y el valor del camino libre medio λ para todas las dispersiones inelásticas:

$$t = \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \lambda \quad (19)$$

Antes de aplicar la ecuación 19, se debe restar cualquier fondo instrumental del espectro. Particularmente para muestras muy delgadas, la estimación correcta del fondo es esencial para la medición precisa del espesor. En el caso de datos obtenidos a partir de una cámara CCD, el fondo apropiado puede ser un espectro de “corriente oscura” registrado poco antes o después de los datos de pérdida de energía, obtenido con el mismo tiempo de integración e igual número de lecturas.

El camino libre medio inelástico λ se puede calcular utilizando la ecuación 20 propuesta por Iakubovskii *et al.* (2008a, 2008b), la cual está ajustada en términos de la densidad ρ de la muestra y tiene una precisión del 10% para un intervalo amplio del semiángulo de recolección β y dejando un margen para el semiángulo de convergencia α , a diferencia de la ecuación 21 de Malis *et al.* (1988) que solo es confiable para semiángulo menores de 5 mrad (Zhang *et al.* 2012).

$$\lambda = \frac{200 FE_0}{11 \rho^{0.3} \ln\left\{\frac{(\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_E^2 + |\alpha^2 - \beta^2|)}{(\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_C^2 + |\alpha^2 - \beta^2|)} \times (\theta_C^2 / \theta_E^2)\right\}} \quad (20)$$

donde $\theta_E = 5.5 \rho^{0.3} / (FE_0)$, $\theta_C = 20$ mrad y F es el factor relativista (0.51 para $E_0 = 300$ keV) obtenido de la ecuación 22. Para realizar este cálculo es necesario especificar la energía del haz incidente E_0 , el semiángulo de convergencia α y el semiángulo de recolección β que se muestran en la figura 10. El intervalo angular de dispersión permitida en el espectrómetro (semiángulo de recolección β) es controlado por variaciones en el tamaño de las aperturas de las lentes objetivo.

$$\lambda \approx \frac{106 F (E_0/E_m)}{\ln(2\beta E_0/E_m)} \quad (21)$$

$$F = \frac{T}{E_0} = \frac{m_0 v^2}{2E_0} = \frac{1 + E_0/1022 \text{ keV}}{(1 + E_0/511 \text{ keV})^2} \quad (22)$$

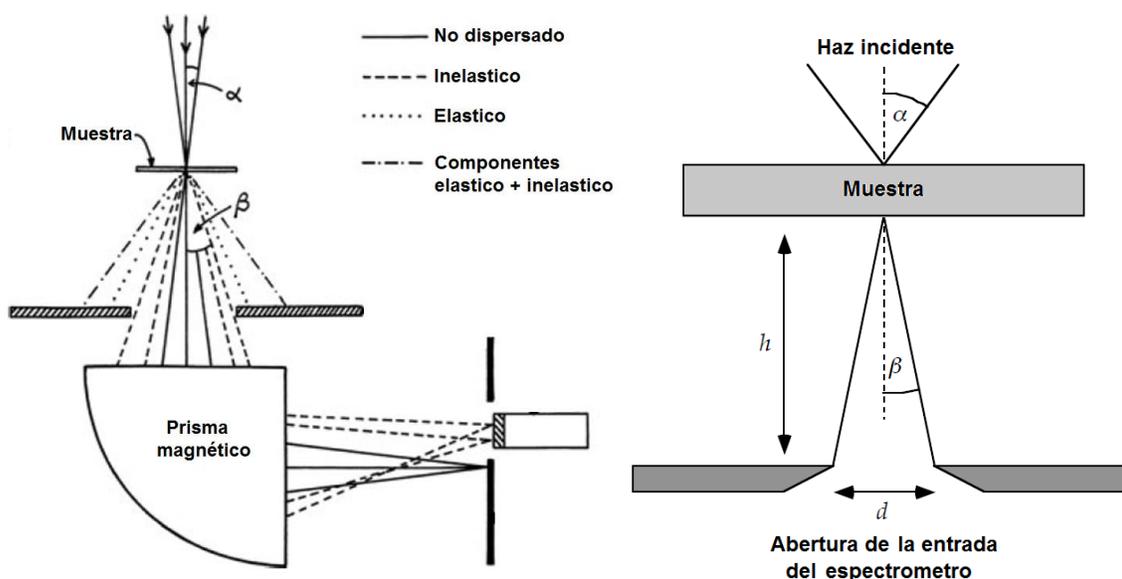


Figura 10. Ángulo de convergencia α y ángulo de recolección β para EELS.
(Egerton, 2011, p. 108).

La ecuación 19 se ve poco afectada por la dispersión elástica, incluso si incluso una gran fracción de esta última es interceptada por una abertura de ángulo limitante. En la práctica la ecuación 19 es válida (dentro de un 10%) para t/λ de hasta 4. Para el caso de muestras muy delgadas ($t/\lambda < 0.1$), las excitaciones de la superficie son significativas y pueden ocasionar sobre estimación del espesor.

El programa Digital Micrograph de Gatan contiene tres métodos para calcular el espesor de una muestra por medio del espectro de pérdidas de energía de electrones EELS. Los dos primeros métodos son el log-ratio (relative) y log-ratio (absolute), que calculan el espesor relativo en términos del camino libre medio inelástico y el espesor absoluto en unidades de distancia respectivamente por medio de la ecuación 19. El otro es el Kramers-Kronig sum rule (absolute) que calculan el espesor de la muestra también en unidades de distancia. Estos métodos reducen la necesidad de medir un intervalo amplio de energía extrapolando el espectro a altas pérdidas de energía, ingresando información adicional relacionada con el espectro para calcular el camino libre medio inelástico λ . La rutina solicitará parámetros experimentales de adquisición necesarios para este cálculo.

1. Separar el pico de cero pérdidas: Las cuentas del pico de cero pérdidas son removidas utilizando la instrucción “*Extract Zero-Loss*” dentro del sub-menú “*Zero-loss*” en menú “*EELS*”. Si las múltiples dispersiones han sido previamente removidas en el espectro con la deconvolución Fourier-log, se utiliza directamente el espectro resultante para continuar con la rutina.
2. Calcular el espesor relativo t : El espeso relativo t se calcula como un múltiplo del camino libre medio inelástico utilizando la ecuación 19.
3. Salida de resultados: El resultado del espesor relativo expresado en términos del camino libre medio, se convierte a un valor absoluto basado en el cálculo de del camino libre medio inelástico derivado del número atómico efectivo del material en cuestión, obtenido de la ecuación 23:

$$Z_{\text{eff}} \approx \frac{\sum_i f_i Z_i^{1.3}}{\sum_i f_i Z_i^{0.3}} \quad (23)$$

donde f_i es la fracción atómica de cada elemento con número atómico Z_i .

2.5.5 Medición del espesor con la regla de Kramers-Kronig

El análisis de Kramers-Kronig de un espectro de pérdidas de energía proporciona un valor para el espesor absoluto de una muestra, junto con los datos dieléctricos dependientes de la energía, sin necesidad de la composición química de la muestra. El procedimiento involucra extraer la distribución de dispersión simple $S(E)$ a partir de un espectro medido, haciendo uso de la regla de sumas de Kramers-Kronig para obtener la función de pérdida de energía $\text{Im}[-1/\varepsilon(E)]$ y remover el componente de dispersión de superficie de $S(E)$.

Si el espesor de la muestra es el único requerimiento, el procedimiento se simplifica. Combinando las ecuaciones 24 y 25 se obtiene la ecuación 26:

$$S(E) = \frac{2I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right] \int_0^\beta \frac{\theta d\theta}{\theta^2 + \theta_E^2} = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right] \ln \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right] \quad (24)$$

$$1 - \text{Re} \left[\frac{1}{\varepsilon(0)} \right] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right] \frac{dE}{E} \quad (25)$$

$$t = \frac{4a_0 F E_0}{I_0 \{1 - \text{Re}[1/\varepsilon(0)]\}} \int_0^\infty \frac{S(E) dE}{E \ln(1 + \beta^2/\theta_E^2)} \quad (26)$$

donde $a_0 = 0.0529$ nm, F es el factor relativista y θ_E es el ángulo característico definido por la ecuación 27. En general, $\text{Re}[1/\varepsilon(0)] = \varepsilon_1/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$, donde ε_1 y ε_2 son las partes real e imaginaria de la permitividad óptica. Sin embargo, $\text{Re}[1/\varepsilon(0)]$ se puede considerar como cero para un metal o metaloide y como $1/n^2$ para un aislante o semiconductor de índice de refracción n .

$$\theta_E = \frac{E}{\gamma m_0 v^2} = \frac{E}{(E_0 + m_0 c^2)(v/c)^2} \quad (27)$$

El procedimiento para calcular el espesor de la muestra utilizando la regla de sumas de Kramers-Kronig consta de varios pasos que son:

1. **Verificar que las múltiples dispersiones han sido removidas:** La regla de sumas de Kramers-Kronig requiere la distribución de dispersiones simple de la región de bajas pérdidas como entrada. La remoción de múltiples dispersiones se realiza con la rutina de deconvolución de Fourier-Log en el espectro de interés.
2. **Entrada de parámetros específicos:** Se requieren algunos parámetros experimentales con respecto a la adquisición del espectro. Además, es necesario el índice de refracción del material para la luz visible. Esto puede ser aproximado para cualquier valor elevado para la mayoría de los metales y semiconductores (un valor de 1000 será suficiente), para valores de mayor precisión se requieren otras formas.
3. **Obtener la integral de cero pérdidas, I_0 :** Este valor se obtiene del cuadro de diálogos de resultados al aplicar la instrucción “Extract zero-loss” del sub menú “Zero-Loss” en el menú “EELS”. Dicho valor es necesario es solicitado cuando se tiene un espectro de dispersión simple, con el pico de cero pérdidas y al cual no se pueden restar múltiples dispersiones.
4. **Calcular espesor absoluto, t :** La regla de sumas de Kramers-Kronig enfocada en calcular el espesor t utilizando la ecuación 28:

$$t = \frac{4a_0FE_0}{I_0(1-n^2)} \int_0^\infty \frac{S(E)dE}{E \ln(1+\beta^2/\theta_E^2)} \quad (28)$$

donde a_0 es el radio de Bohr, F es el factor relativista, E_0 la energía del haz, I_0 la intensidad de cero pérdidas, n el índice de refracción del material para luz visible, $S(E)$ es la distribución de dispersión simple, β es el semiángulo de colección y θ_E se refiere al ángulo de dispersión característico a una energía E . Si en el espectro aun no se han restado las múltiples

dispersiones y la muestra tiene una relación $(t/\lambda) < 1.2$, entonces también se aplica un factor C de corrección apropiado para el valor de t para corregir por las múltiples dispersiones, siguiendo la relación dada por la ecuación 29:

$$C \approx 1 + 0.3(t/\lambda) = 1 + 0.3 \ln \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad (29)$$

Nótese que esta corrección se hace cada vez menos válida conforme se incrementa el espesor de la muestra, y por lo tanto se recomienda de antemano remover las múltiples dispersiones utilizando la deconvolución Fourier-Log.

- 5. Salida de resultado:** El resultado del espesor se presentan en nanómetros. Además, el valor del espesor, las cero pérdidas calculadas y las integrales de intensidad de espectro totales son escritas en las etiquetas de información de imagen del espectro.

La recomendación en general de Zhang *et al.* (2012) para medir el espesor de una muestra por medio de su espectro EELS es utilizar el método Log-ratio y la fórmula de Iakoubovskii *et al.* (2008a,b) para obtener el camino libre medio inelástico cuando se tenga un semiángulo de recolección $\beta > 20$ mrad o el método de la regla de sumas de Kramers-Kronig si $\beta \approx 10$ mrad.

En resumen, a partir de la región de bajas pérdidas del espectro EELS se puede obtener el espesor relativo de una muestra en términos del camino libre medio inelástico, el espesor absoluto en nanómetros y la constante dieléctrica. Estos valores se pueden calcular directamente en el programa Digital Micrograph de Gatan o con ayuda de algoritmos suplementarios para Mat Lab, diseñados por Mitchell y Schaffer (2005) que se pueden descargar de la página <http://tem-eels.com>.

2.5.6 Múltiples dispersiones

En la práctica, las contribuciones de pérdidas superficiales deben ser tomadas en cuenta. Esto se añade como un refinamiento a lo anterior basado en una primera estimación de ε_1 y ε_2 . Dado que la función de pérdida de energía está relacionada con la distribución de dispersión sencilla $S(E)$, el análisis de Kramers-Kronig requiere de un espectro de baja pérdida (incluyendo la información por debajo de 0 eV de pérdida) en el cual se hayan removido previamente las múltiples dispersiones. Esto es importante debido a que dependiendo del espesor de la muestra, el electrón transmitido puede ser dispersado inelásticamente más de una vez, ocasionando una pérdida de energía total igual a la suma de las pérdidas individuales. Los picos debidos a las múltiples dispersiones tienen una intensidad apreciable cuando el espesor de la muestra se aproxima o excede el camino libre medio de los procesos de dispersión (Gatan 2003, Egerton 2011). El método de deconvolución de Johnson y Spence (1974) para remover múltiples dispersiones, supone que sólo los eventos de dispersión son independientes y que la probabilidad de las múltiples dispersiones está dada por las estadísticas de Poisson. Por lo tanto, este método es capaz de eliminar las múltiples dispersiones, desde cualquier lugar dentro del espectro de pérdidas de energía, incluida las dispersiones mixtas (núcleo + plasmones) más allá de un borde de ionización.

Dentro del programa Digital Micrograph de Gatan, existen dos opciones para remover las múltiples dispersiones que son las rutinas: Fourier-log y Fourier-ratio. La rutina Fourier-log requiere solamente una entrada: un espectro continuo que se extiende desde cero pérdidas de energía a través de los bordes de interés, sin tener huecos ni regiones de saturación del detector, particularmente importante en el pico de cero pérdidas (Gatan 2003, Gatan 2010, Egerton 2011). La rutina Fourier-ratio que elimina las múltiples dispersiones de la región de los bordes de ionización, requiere también de la región del espectro de bajas pérdidas para poder operar. Las dos rutinas de remoción se basan en la suposición de que éstas, dan lugar a una redistribución de los conteos dentro del espectro, de

acuerdo con la distribución de probabilidad representada por la forma de la parte de bajas pérdidas del espectro. Estas dos rutinas de remoción de múltiples dispersiones sólo son válidas si en la adquisición de datos si cumple las siguientes condiciones:

1. El área de la muestra tiene un espesor relativamente uniforme y no incluye perforaciones o agujeros grandes que se extiendan sobre una fracción significativa del espesor de la muestra.
2. La composición de la zona analizada de la muestra no varía apreciablemente en las dimensiones laterales.
3. El semiángulo de recolección debe ser lo suficientemente grande para garantizar que la dispersión obedezca las estadísticas de Poisson. Sin embargo esto no es una condición extremadamente restrictiva.

2.5.7 EELS de minerales hidratados

Actualmente la espectroscopía EELS en combinación con un microscopio electrónico de transmisión es una valiosa herramienta analítica tanto para mineralogía como para ciencia de materiales. EELS puede ser utilizado para el análisis químico cualitativo y semicuantitativo proporcionando información sobre enlaces y estructura cristalina de la muestra (Egerton, Malac 2005, Garvie 2010).

Con excepción de las fuerzas mono polares, los enlaces de hidrógeno son las interacciones más energéticas en los cristales moleculares. Estos enlaces afectan considerablemente la forma en que las moléculas están empaquetadas y el sentido de que en el empaquetamiento observado es casi inevitable tener el máximo número de tales enlaces. Sin embargo, el enlace de hidrógeno es por sí solo la interacción no enlazada más relevante en la naturaleza, siendo el principal factor que determina la estructura del agua, el pliegue de las proteínas y los pares

de bases en el ácido desoxirribonucleico ADN. Por esta razón muchos estudios de empaquetamiento de cristales son esencialmente intentos por entender las leyes que gobiernan los enlaces de hidrógeno intermoleculares en un ambiente experimental fácilmente reproducible dado por el cristal molecular. El enlace de hidrógeno ocurre cuando un átomo de hidrógeno está unido a dos (o a veces más) átomos.

La situación se puede ilustrar esquemáticamente como D-H-A, donde D es el donador de hidrógeno y A es el aceptor. En principio todos los átomos son electronegativos pero solo C, N, O, F, Cl, Br o I pueden jugar el papel de A y D, aunque los fuertes enlaces de hidrógeno están necesariamente asociados con los elementos más electronegativos (N, O, F, Cl).

En general se puede concluir que la contribución de transferencia de carga en el enlace de hidrógeno es pequeña, así que esta interacción se define cualitativamente como una atracción electrostática más que una transferencia de carga o simplemente una interacción electrostática. Los enlaces de hidrógeno pueden ser clasificados de acuerdo a su topología como intramoleculares, intermoleculares o bifurcados y de acuerdo a su energía desde débiles hasta muy fuertes.

- 1) Enlace de hidrógeno débil: se puede observar para cualquier par de átomos donador y aceptor cuando los dos grupos no pueden alcanzar la correcta aproximación por alguna razón estérica. El factor principal es usualmente el ángulo D-H-A el cual por maximizar la interacción electrostática entre el dipolo D-H y el aceptor con carga negativa, puede estar en el intervalo de 160 a 180°. Una segunda razón de porque un enlace de hidrógeno se clasifica como débil viene de la pequeña electronegatividad intrínseca de los átomos unidos al hidrógeno, un ejemplo clásico son las interacciones C-H-A.

- 2) Enlace de hidrógeno medio: es típicamente de agua, alcoholes, aminas, amidas y ácidos carboxílicos. Su geometría es bien conocida: el grupo O-H-O tiende a ser lineal; la distancia D-H no es significativamente alargada con respecto a lo observado en la ausencia de enlaces de hidrógeno.
- 3) Enlace de hidrógeno de fuerza media: se pueden pensar como derivado de enlaces de hidrógenos de fuerza media reforzados por la presencia de cargas positivas y/o negativas. Un posible intervalo de energías va de 6 a 20 kcal/mol.
- 4) Enlace de hidrógeno muy fuerte: se asocia con iones. Esta caracterizado por distancias D-H significativamente alargadas, con una posición casi centrada del protón, distancias D-A definitivamente más cortas que la suma de los radios de van der Waals y energías de enlace intermedias entre enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno verdaderos. Complejos como $[F-H-F]^-$ o $[H_2O-H-H_2O]^+$ tienen entalpías de formación de 150 a 250 y de 130 a 150 Kcal/mol y pueden ser considerados especies químicas verdaderas donde la transferencia de carga (enlaces covalentes) es relevante y se puede hablar de enlaces de hidrógeno solo en sentido formal (Giacovazo *et al.*, 1995).

El hidrógeno en su forma elemental produce señal de pérdida de energía que lo hace detectable por la presencia de un borde de ionización a 13.6 eV. Aunque esta energía de ionización corresponde a la transición de estados continuos de un átomo aislado. A pérdidas de energía ligeramente más bajas, se tiene serie de Lyman de transiciones para niveles discretos, dando señales que no se pueden resolver en los sistemas de espectroscopía del MEB. El resultado es un borde de pérdida con un máximo en aproximadamente 12 eV, seguido de una decaimiento

gradual en el lado de las altas pérdidas. La espectroscopía EELS ha sido utilizada para detectar hidrógeno molecular presente como burbujas en carburo de silicio (Hojou *et al.* 1992) y en especímenes biológicos hidratados congelados después de la irradiación dentro del microscopio electrónico (Leapman, Sun 1995). La presencia de hidrógeno cambia la estructura electrónica en los bordes de pérdida del núcleo. El problema para la cuantificación de hidrógeno se debe a que el hidrógeno enlazado no produce bordes de pérdidas porque el único electron cercano al núcleo ($1s^1$) está involucrado en el enlace. El hidrógeno combinado con otros elementos (en compuestos o en solución) transfiere su electron a la estructura de banda del sólido, lo cual no siempre es evidente en los cambios del borde de ionización. En hidruros metálicos, los átomos de hidrógeno no producen un borde pero ocasionan un desplazamiento en la energía del plasmón (Egerton, Malac 2005, Egerton 2011).

En 1997 Wirth reportó que EELS es un buen método para determinar el contenido de $(OH)^-$ o moléculas de agua en minerales, después de analizar una serie de 20 compuestos naturales y sintéticos tales como brucita $Mg(OH)_2$, gipsita $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (figura 2a), alúmina Al_2O_3 , talco $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$, tremolita $Ca_2(Mg,Fe)_5[(OH)/Si_8O_{22}]$ zoisita $Ca_2Al_3[(O/OH)/SiO_4/Si_2O_7]$ entre otros. Con excepción de la alúmina, brucita y gipsita, todos los demás minerales son silicatos. La estructura de pérdida del núcleo de borde de oxígeno en alúmina fue utilizada como referencia anhidra (figura 11b).

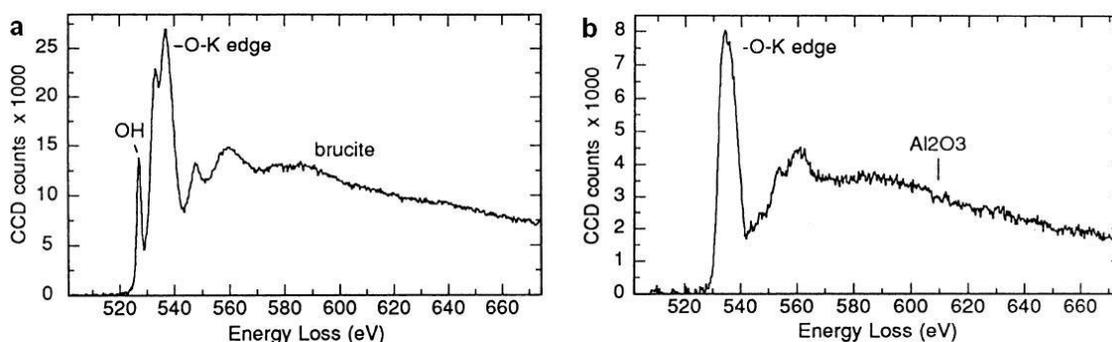


Figura 11. Espectros EELS del borde K de oxígeno de: a) brucita $Mg(OH)_2$ y b) alúmina Al_2O_3 (Wirth, 1997, p. 564, 566).

Wirth (1997) reporto cantidades de agua de 1.5 a 31 % en peso. Los minerales que contienen grupos $(OH)^-$ en forma de moléculas de agua como silicatos en capa o cadena exhiben un pico característico en el espectro de ELNES a 528 eV antes del inicio del borde K del oxígeno a 532 eV. Este pico a 528 eV se puede atribuir a moléculas de agua en la estructura de estos minerales. Debido a que la intensidad del pico a 528 eV se incrementa con el contenido de agua en los minerales, éste se puede utilizar para el análisis semicuantitativo de la cantidad de agua por fórmula unitaria en los materiales estudiados. Esto indica una posibilidad de medir el contenido de agua en minerales con una resolución espacial mucho mayor que la de la espectroscopía óptica. Este pico a 528 eV no se observa en minerales sin grupos $(OH)^-$.

La función de onda del nivel base se altera considerablemente en varios eV dependiendo del ambiente químico y de la carga efectiva del átomo. En el caso de una molécula $(OH)^-$ el electrón del hidrógeno se ha transferido completamente al átomo de oxígeno incrementando así la carga negativa. Un desplazamiento químico de 4 eV aproximadamente, parece ser razonable debido a que la función de onda del nivel base del oxígeno se ve alterada. A partir de consideraciones teóricas se espera que la mínima fracción atómica detectable de $(OH)^-$ debe ser baja debido a que solo depende del oxígeno. Por otra parte, en muchos minerales el oxígeno se encuentra en diferentes esferas de coordinación y está enlazado a

un variedad de átomos. Las unidades moleculares presentan huellas digitales características el borde K del oxígeno cercano a la estructura. Esta estructura característica de borde muestra un agudo inicio del borde a 532 eV, seguido de un pico estrecho con un máximo a 535 eV aproximadamente y dos pequeños pero amplios picos en la región cercana al borde a 553 eV y 560 eV aproximadamente. La existencia del pico a 528 eV se explica por el desplazamiento químico en el inicio del borde K del oxígeno debido al electrón adicional del átomo de hidrógeno. Este pico a 528 eV no es el resultado de bordes debidos a otros elementos o daños durante el tiempo de exposición a la irradiación con electrones.

Un año después, van Aken *et al.* (1998) criticaron fuertemente el reporte de Wirth y publicaron espectros experimentales EELS de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO(OH)}$) que se muestran en la figura 12, donde se aprecia que el pico previo al borde de ionización K del oxígeno con alta intensidad puede existir también en compuestos y minerales sin agua, especialmente en aquellos que contienen metales de transición tales como Ti, V, Cr, Ni, Cu y Fe. Estos minerales tienen un espectro del borde de ionización K del oxígeno que exhibe intensidades similares del pico previo al borde, sin importar que tengan diferente contenido de (OH)⁻. Para lepidocrocita, los detalles estructurales no están tan bien resueltos como para la hematita y el pre borde en el espectro del borde K del oxígeno de la lepidocrocita tiene incluso menor intensidad que el respectivo pico de la hematita.

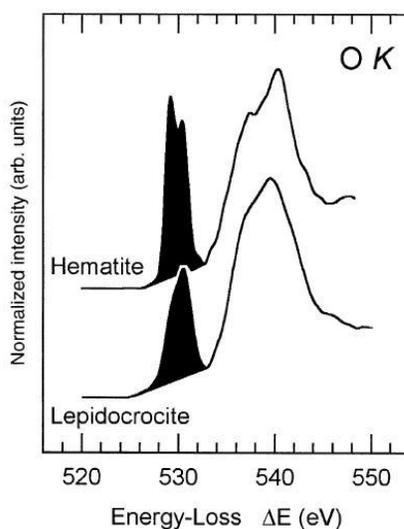


Figura 12. Espectro EELS de hematita α -Fe₂O₃ y lepidocrocita γ -FeO(OH) (van Aken *et al.* 1998, p. 496).

van Aken *et al.* (1998) también señalaron que las muestras investigadas por Wirth (1997) tienen estructuras cristalinas complejas con sitios O, (OH)⁻ y H₂O cristalográficamente no equivalentes. En una primera aproximación, el borde de ionización K del oxígeno es el resultado de la superposición del espectro de varios oxígenos en diferentes posiciones atómicas con distintos ambientes y esto complica un simple análisis de la estructura observada. Debido a la complejidad de las estructuras de los cristales, la estructura fina del borde K del oxígeno se traslapa así que los picos previos al borde en espectro del borde K no pueden ser claramente atribuidos a los grupos (OH)⁻ o moléculas de agua. Las mediciones de pérdida de energía de electrones en el borde K del oxígeno en óxidos de metales de transición 3d muestra distintos picos previos al borde que se originan por la excitación del orbital 1s del oxígeno en estados vacíos que consisten en una fuerte hibridación de los orbitales 2p del oxígeno con la banda 3d del metal de transición.

La conclusión de van Aken *et al.* (1998) es que la interpretación del pre-pico previo al borde en 528 eV debido a grupos (OH)⁻ o moléculas de agua dentro de

los compuestos es cuestionable, debido a que no solo la hibridación sino también efectos estructurales pueden causar la aparición de dicho pico.

Para una determinación más objetiva de las contribuciones relacionadas a los grupos $(\text{OH})^-$, los espectros experimentales del borde K del oxígeno deben ser comparados con cálculos de estructura de banda o teoría de orbital molecular. En el mismo número de la misma revista Wirth (1998) responde a van Aken *et al.* (1998) diciendo que si el pico previo a borde era ocasionado siempre en presencia de átomos de hierro, uno puede esperar el mismo pico en el espectro de la olivina $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Sin embargo, este no es el caso, como se muestra en el espectro de la olivina. También especies sintéticas sin metales de transición como la tobelina (NH_4 -mica) y el topacio $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F,OH})_2$ exhiben la señal relacionada con los grupos $(\text{OH})^-$ a 528 eV. Los datos experimentales presentados por van Aken *et al.* (1998) indican que en presencia de grandes cantidades de hierro, especialmente Fe^{+3} , y $(\text{OH})^-$ o agua el pico previo al borde no puede ser simplemente interpretado como un pico relacionado con agua (Wirth 1998).

Doce años después de los reportes de Wirth (1997) y van Aken *et al.* (1998), Garvie (2010) retomó el rema de la detección de grupos $(\text{OH})^-$ por EELS con nueva evidencia experimental. El borde K del oxígeno de $(\text{OH})^-$ y minerales hidratados muestra formas similares a los bordes en minerales anhidros que están libres de metales de transición 3d con altas valencias (figura 13). Los minerales con altas concentraciones de metales de transición 3d muestran un pico agudo con un máximo cerca de 530 eV, mientras que los minerales con metales de transición 3d de baja valencia generalmente carecen de dicho pico, por ejemplo, se puede comparar a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Fe^{+3}) con la fayalita Fe_2SiO_4 (Fe^{+2}) (figura 4a). El borde K del oxígeno de la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (figura 4b) ha sido analizada en detalle y es interpretada que proviene de estados híbridos 2p del oxígeno y 1s del hidrógeno con orbitales 3s y 3p del magnesio. Los cálculos de la estructura de banda muestra que los estados híbridos H s y O p están

evidentemente 10 eV por encima del inicio del borde, pero el hidrógeno no contribuye significativamente a los estados desocupados en la región cercana al borde. El yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y lawsonita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ contienen agua en su estructura y sus bordes K del oxígeno experimentales no presentan intensidades significativas cerca de 530 eV (figura 13b). El borde K del oxígeno para el agua ha recibido considerable atención debido a su ubicuidad y la complejidad estructural de sus fases. El espectro EELS del hielo medido a 72 K presenta el inicio del borde cerca de 533 eV, un hombro a 538 eV y un máximo cerca de 540 eV, pero no hay picos debajo de 533 para este, por así llamarlo, de oxido con hidrógeno.

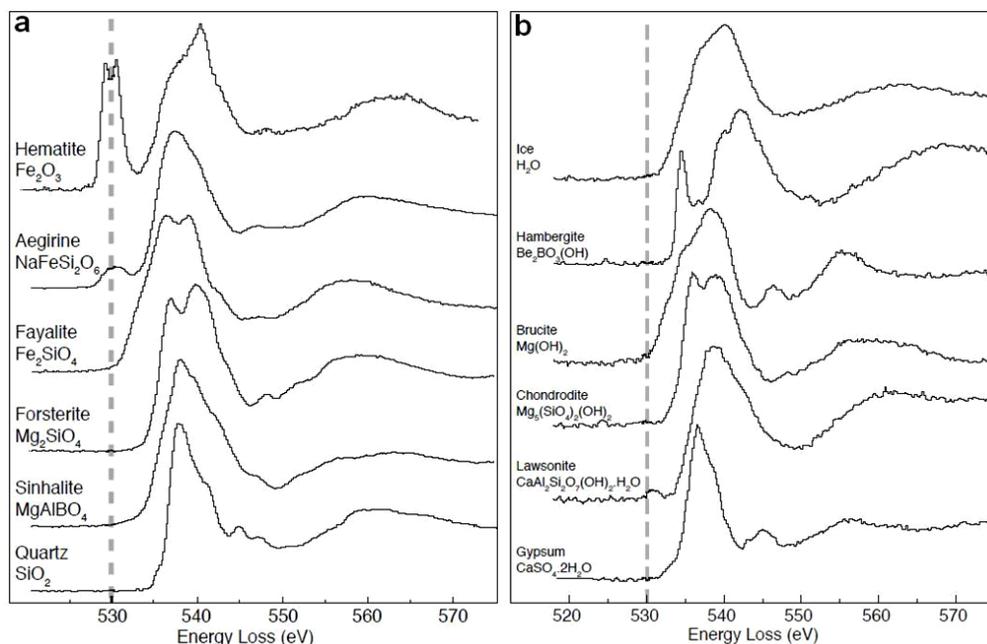


Figura 13. Bordes K de oxígeno para:
a) minerales anhidros y b) minerales con grupos hidroxil y/o agua
(Garvie, 2010, p. 93, 94).

Garvie (2010) demostró experimentalmente que el pre pico del borde K del oxígeno aparece en un intervalo de energías entre 525 eV y 532 eV, aunque es más comúnmente encontrado a 528 eV y refuta la hipótesis de que éste pico se relacione directamente con la concentración de agua o grupos $(\text{OH})^-$ en minerales.

No hay pico a 528 eV de $(\text{OH})^-$ o agua en ausencia de daños por el haz de electrones. Un pico cerca de 530.4 eV puede aparecer bajo ciertas condiciones de irradiación, tanto en minerales hidratados como anhidros. La forma del espectro residual y la energía de estas características espectrales empatan con el O_2 gas. Es posible que los daños por la irradiación con el haz de electrones genere O_2 en los minerales y por lo tanto la aparición del pico en 528 eV es más simple de lograr en minerales con hidrógeno debido a la su facilidad para desprenderse. Aunque se puede atribuir directamente un pico agudo cerca de 530 eV al hidrógeno y por lo tanto a la presencia de $(\text{OH})^-$ o H_2O , los estudios presentados sobre daños a causa del haz muestran que esta correspondencia no está garantizada. Como conclusión no hay evidencia para atribuir el pico de 528 eV directamente a grupos $(\text{OH})^-$ o H_2O en minerales.

Una dificultad adicional con el análisis de hidrógeno en el microscopio electrónico de transmisión es que sin importar el mecanismo de interacción, los minerales hidratados son sensibles a la haz de electrones, el cual puede causar daños temporales o permanentes a la muestra durante la observación, a través de efectos tales como calentamiento y pulverización (Egerton, Malac 2005). Wirth (1997) argumenta que los cambios debidos a daños durante el tiempo de exposición pueden ser excluidos, pero por ejemplo, el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), es extremadamente sensible a la irradiación y se descompone inmediatamente durante su exposición y la señal medida a 528 eV no representa la cantidad inicial de agua. Durante la irradiación con electrones, la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se descompone fácilmente en MgO amorfo y cristalino. Los efectos del haz de electrones en el hidrógeno de materiales inorgánicos no es muy conocido, debido a la dificultad para detectar dicho elemento. En cada caso, la irradiación con electrones ocasiona cambios en la forma del borde K del oxígeno, acompañados por manchas en la región irradiada. La brucita se comportó de forma diferente comparada con el daño en otros minerales. Utilizando altas y bajas tasas de flujo, la brucita se torno amorfa bajo el haz de electrones sin la formación de ningún pico

a 530.4 eV. El último borde K de oxígeno de la brucita amorfa tiene la forma de la muestra y las energías de picos como el borde para MgO. Un pico transitorio en el borde K de oxígeno ocasionado por el haz de electrones en el microscopio tiene efectos similares tanto en materiales hidratados como anhidros. El pico transitorio fue atribuido a transiciones hacia estados π desocupados de O_2 liberado durante la irradiación. Esta interpretación se basa en la misma forma espectral y energías para el borde K del oxígeno del O_2 gas y el espectro sin el pico a 530 eV menos el espectro de la misma área después de una prolongada irradiación.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

Para cumplir los objetivos de la tesis, el trabajo experimental se dividió en tres partes principales. La primera corresponde a las mediciones de espectroscopía Raman del diásporo α -AlO(OH) tanto en condiciones ambiente como a alta presión. La segunda parte corresponde al análisis elemental y morfológico por microscopía electrónica de barrido de una serie de minerales que comprende óxidos e hidróxidos de aluminio, manganeso e hierro que son: diásporo α -AlO(OH), zafiro α -Al₂O₃, grutita α -MnO(OH), pirolusita β -MnO₂, goethita α -FeO(OH) y hematita α -Fe₂O₃. La tercera parte fue la obtención de espectros EELS de estos mismos minerales, recolectando el pico de cero perdidas, el pico de plasmón, el borde de ionización K del oxígeno en 532 eV y la zona de líneas blancas en los minerales del hierro y manganeso.

3.1 Mediciones micro Raman

Las mediciones de espectroscopía micro Raman del diásporo se realizaron en el departamento de mineralogía y cristalografía del Instituto de Geociencias de la Universidad Johann Wolfgang Goethe de Frankfurt am Main en Alemania, utilizando un espectrómetro micro Raman Renishaw con un laser de Nd:YAG de 532 nm, una celda anvil de diamante Almax-Boehler y un laser de CO₂.

3.1.1 Preparación de las muestras para Raman

Se corto una lámina de diásporo natural (GemSelect.com) de 200 μ m de espesor. La lámina fue pulida y adelgazada con alúmina en polvo y agua bidestilada hasta 30 μ m. Después de esto, la lámina se fijó sobre una placa de vidrio con una resina acrílica transparente fundida, para ser dividida en cuatro

partes con un cortador de alambre de tungsteno y una suspensión de sílica como lubricante. Posteriormente se disolvió la resina con acetona para separar los fragmentos y limpiarlos con isopropanol. Una de las piezas fue analizada directamente sobre una de sus caras para determinar su orientación cristalina por medio de rayos X de monocristal. Dicha pieza se utilizó para hacer mediciones Raman en condiciones ambiente sobre una de sus caras. También se sujeto en posición vertical sobre un vidrio que fue colocado sobre un goniómetro de disco para medir los espectros Raman sobre uno de los bordes de la muestra a diferentes ángulos.

Otra de las partes se pulió y adelgazó hasta 20 μm con papel pulidor de 3M de 1.0 μm de tamaño de grano y agua bidestilada. Adicionalmente se preparó una segunda muestra de diásporo en un mortero de ágata para obtener un polvo fino.

3.1.2 Montaje de la celda de diamante

La celda anvil de diamante Almax-Boehler DAC (Diamond Anvil Cell) es una herramienta para realizar mediciones a alta presión. Permite comprimir una pequeña pieza de material a presiones extremas del orden de hasta 150 GPa (1.5×10^6 atm), recreando así, las condiciones en las capas internas de la tierra a una profundidad de aproximadamente 3,000 Km, creando materiales y cambiando fases que no se pueden analizar bajo presión ambiente (Hemley 1998, Karki 2001).

La celda de diamante consiste básicamente de dos diamantes de alta calidad usualmente de 16 caras soportados cada uno en el centro de un disco metálico. Ambos discos se colocan forma opuesta, uniendo las puntas de los diamantes con las caras perfectamente paralelas como se muestra en la figura 14 para producir una presión uniforme y prevenir tensiones que puedan dañarlos. Entre las puntas de los diamantes se coloca una junta de tungsteno de aproximadamente 0.2 mm

de espesor (antes de la compresión), que será perforada para contener la muestra con una presión uniforme en la cavidad entre los diamantes y evitar que los bordes de los mismo generen tensiones al chocar unos con otros. Los discos de la celda se unen por medio de tres tornillos separados 120 grados entre sí. Sobre cada tornillo se coloca un engrane que se hará girar por medio de un desarmador para incrementar la presión al interior de la celda.

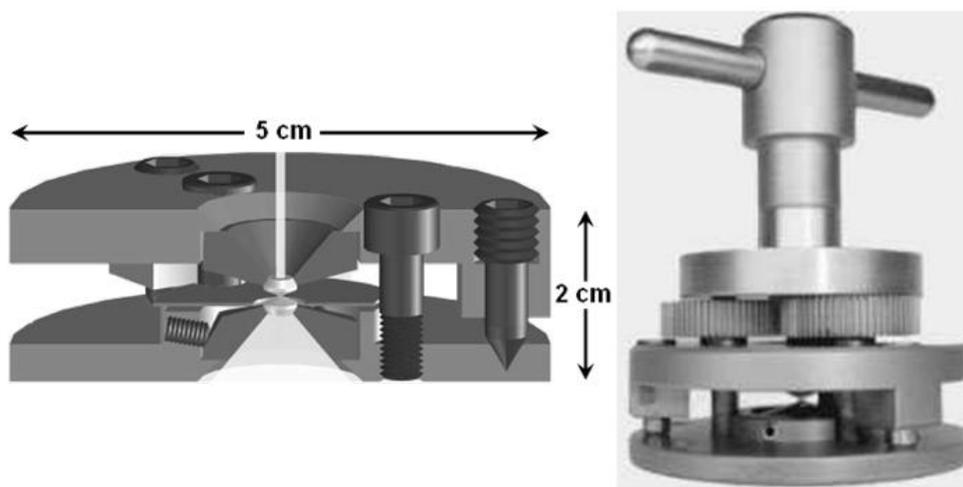


Figura 14. Celda anvil de diamante Almax-Boehler (Diamond Anvils, 2012).

Para montar la muestra en la celda, primero se hace una pre-indentación de la junta como se muestra en la figura 15, por medio de presión entre los diamantes para tener una referencia al momento de hacer la perforación con el laser de CO₂. Posteriormente se coloca la muestra en el orificio de la junta y se agrega polvo de rubí que servirá para monitorear la presión. Después se arma la celda y se coloca en una autoclave, la cual abre la celda, aplica alto vacío, inyecta nitrógeno gas de ultra alta pureza (99.99 %) y cierra de nuevo la celda. El nitrógeno gas sirve como medio de transmisión de la presión. Además de la dureza, los diamantes tienen la ventaja de ser transparentes a un amplio intervalo del espectro electromagnético del infrarrojo a los rayos gama, con excepción del ultravioleta lejano y los rayos X

blandos ($\lambda \approx 1-10 \text{ \AA}$). Esto hace a la celda de diamante un dispositivo perfecto para los experimentos espectroscópicos.

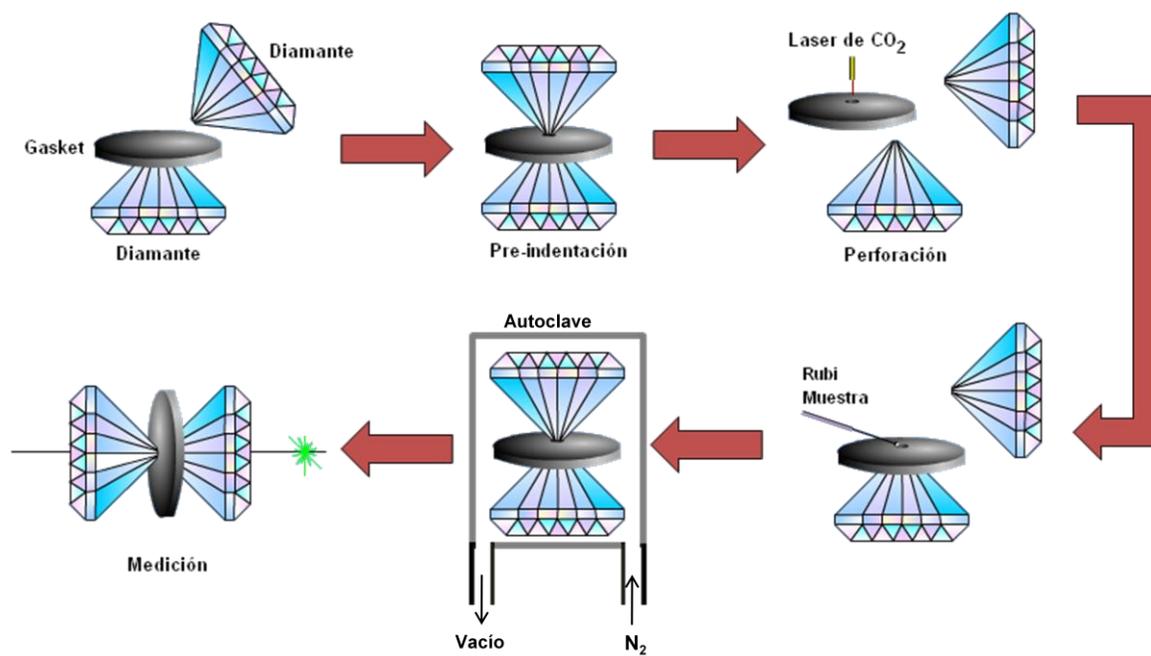


Figura 15. Montaje de la celda anvil de diamante.

3.1.3 Raman a alta presión

La determinación de la presión en la celda de diamante puede hacerse de varias formas. El método más común es utilizar el desplazamiento por presión de las líneas de fluorescencia del rubí (zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dopado con iones de Cr^{+3} (1%) que sustituyen a los iones Al^{+3}). El desplazamiento como función de la presión tiene que ser calibrado por encima de 1 Mba (100 GPa). El rubí colocado en la cámara de la muestra es excitado con un laser y el espectro de fluorescencia es recolectado con un espectrómetro. El rubí presenta una fluorescencia de dos líneas conocidas como $R_1 = 694.2 \text{ nm}$ y $R_2 = 692.8 \text{ nm}$ (Barnet *et al.* 1973) bajo condiciones ambiente. Estas líneas sufren un corrimiento hacia números de onda mayores cuando se aplican sobre el rubí presión o temperatura superiores a las

ambiente. La variación de las líneas R_1 y R_2 se utiliza para calcular la presión dentro de la celda anvil de diamante por medio de la relación empírica de la ecuación 30, donde 0.365 nm/GPa es el coeficiente de presión para el rubí.

$$P = \left[\left(\frac{R_1 - 694.2 \text{ nm}}{0.365 \text{ nm/GPa}} \right) + \left(\frac{R_2 - 692.8 \text{ nm}}{0.365 \text{ nm/GPa}} \right) \right] / 2 \quad (30)$$

Los espectros Raman del diásporo fueron obtenidos tanto en monocristal como en polvo en condiciones ambiente como referencia, a diferentes presiones y finalmente después de liberar la presión de la celda. Los espectros fueron medidos en un intervalo de número de onda de 100 a 1200 cm^{-1} y fueron analizados con la versión 1.37 del programa DATALAB, ajustando las bandas Raman con la función Lorentziana.

3.2 Caracterización de minerales

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental

Los diferentes minerales de aluminio, hierro y manganeso fueron analizados por medio de microscopía electrónica de barrido en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) que se encuentra en las instalaciones de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT). Se utilizó un microscopio electrónico Quanta 200 de FEI en modo de alto vacío con los detectores de electrones secundarios y retro dispersados para obtener imágenes que permiten describir la morfología de las muestras y la distribución de su composición. Adicionalmente se realizaron mediciones de espectroscopía de dispersión de energía para determinar la composición porcentual de los elementos presentes en cada muestra debido a que la mayoría son minerales naturales que comúnmente contienen impurezas de otros componentes. Para realizar estos

estudios se utilizan soportes de aluminio (pines) a los cuales se les coloca un trozo de cinta adhesiva de carbono sobre la cual se pone una pequeña cantidad de la muestra a analizar, ya sea en polvo o en monocristal siempre que no exceda el área del soporte de alrededor de 1.5 cm de diámetro.

3.3 Espectroscopía EELS

3.3.1 Preparación de muestras para EELS

Las mediciones de espectroscopía por pérdida de energía de electrones EELS se realizaron utilizando el microscopio electrónico de transmisión Tecnai F30 de 300 kV perteneciente al LINAN-IPICYT. Para preparar las muestras, primero se trituró una pequeña parte de cada mineral con una pinza metálica. Posteriormente, se tomó una poco de polvo que fue colocado en un vial de vidrio con isopropanol para someterlo a un baño ultrasónico durante una hora. Al terminar el sonicado, se tomaron unas cuantas gotas de la suspensión de cada mineral en isopropanol con una pipeta Pasteur para cargar una rejilla de cobre con malla de carbono. De esta manera se logran muestras lo suficientemente delgadas para realizar las mediciones EELS al mismo tiempo que se evita la contaminación de las muestras.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Espectros Raman

4.1.1 Espectros Raman en condiciones ambiente

Los espectros Raman del diásporo en monocristal y polvo obtenidos en condiciones ambiente presentan 12 y 14 picos respectivamente, etiquetados con el símbolo de Mulliken correspondiente a cada modo vibracional como se muestra en las gráficas de la figura 16. El valor del número de onda de cada banda fue ajustado por deconvoluciones de los espectros experimentales (apéndice A) utilizando una función lorentziana, la cual describe apropiadamente las líneas espectrales Raman. Demichelis *et al.* (2007) reportaron un total de 24 modos normales de vibración activos en Raman para el diásporo entre 100 y 3200 cm^{-1} , $\Gamma_{\text{raman}} = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g}$. Los modos B_{1g} son simétricos con respecto al plano espejo $m(xy)$ y corresponden a movimientos en el plano xy . Los modos de tipo B_{2g} son anti simétricos con respecto al plano $m(xy)$ y corresponden a movimientos ortogonales al plano xy a lo largo del eje z .

Al comparar los espectros Raman del diásporo, obtenidos en monocristal y polvo se aprecia una total concordancia en la posición de las bandas como se muestra en la figura 17. Gracias a que en el polvo no se tiene una única orientación preferencial del cristal, se aprecian incluso picos adicionales y la intensidad es un promedio de todas las posibles direcciones de la celda unitaria. Demichelis *et al.* (2007), indica que el diásporo tiene una celda unitaria ortorrómbica que pertenece al grupo espacial $Pbnm$. El diásporo descrito en términos del grupo espacial $Pnma$ también tiene 24 modos normales de vibración activos en Raman que cambian de $\Gamma_{\text{raman}} = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g}$ a $\Gamma_{\text{raman}} = 8A_g + 4B_{1g} + 8B_{2g} + 4B_{3g}$. En este caso, los modos B_{1g} siguen siendo aquellos

simétricos con respecto al plano espejo m que ahora está sobre el plano (xz) . Los B_{2g} son los modos ortogonales al plano espejo (xz) y son movimientos a lo largo del eje y . En resumen el grupo espacial $Pbnm$ tiene un plano espejo $m(xy)$ a 90° con respecto al plano espejo $m(xz)$ del grupo $Pnma$.

La diferencia entre los espectros de monocristal y polvo es la variación de intensidad en la mayoría de las bandas, debido a que esta depende de la polarización de la nube de electrones y de la orientación cristalina. Para demostrar esto, se midieron los espectros Raman sobre el borde de una lámina de diásporo montada verticalmente sobre un goniómetro como se describió en el desarrollo experimental (figura 18). Dicha lámina presenta una orientación $[010]$ en sus caras, de acuerdo al análisis por difracción de rayos X de monocristal. Los espectros de la figura 19 fueron obtenidos a 0 , 45 y 90° sobre el plano xz del diásporo tomando en cuenta la orientación de la lámina. Al comparar dichos espectros, se observan tres comportamientos. En el primero, los picos a 153 y 608 cm^{-1} de tipo A_g que representan vibraciones simétricas en el plano xy , mantienen su intensidad a 0 y 45° desapareciendo a 90° . En el segundo comportamiento los picos en 330 , 447 , 492 y 665 cm^{-1} también de tipo A_g , aumentan de intensidad a 45° y disminuyen ligeramente a 90° . El tercero, corresponde a los picos en 367 cm^{-1} B_{3g} de tipo y 793 cm^{-1} de tipo B_{2g} los cuales pertenecen a vibraciones anti simétricas en el plano yz , reducen su intensidad a 45° y se restablecen a 90° .

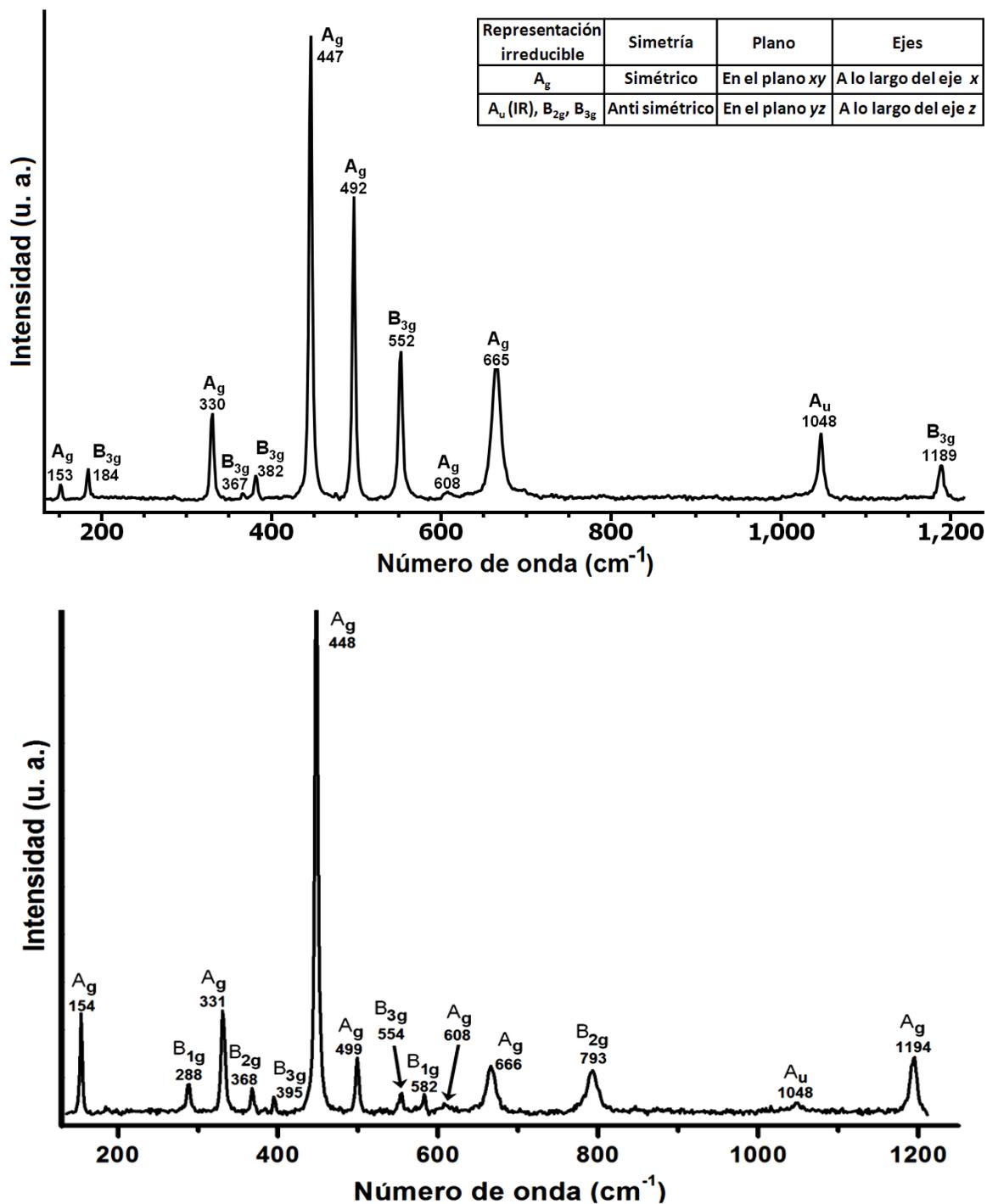


Figura 16. Espectros Raman del diásporo en monocristal (arriba) y polvo (abajo) en condiciones ambiente.

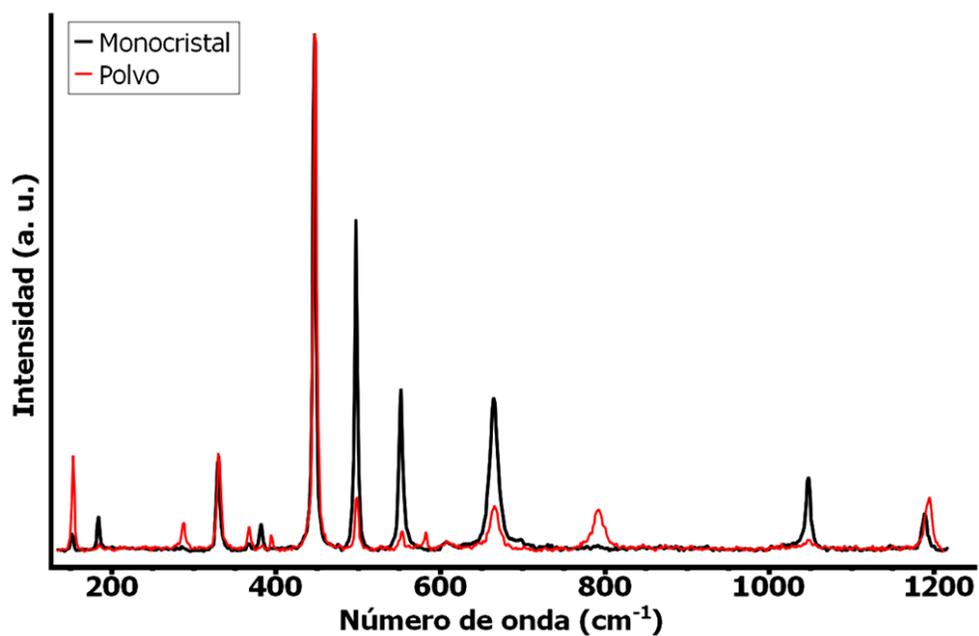


Figura 17. Comparación entre los espectros de diásporo en monocristal y polvo.

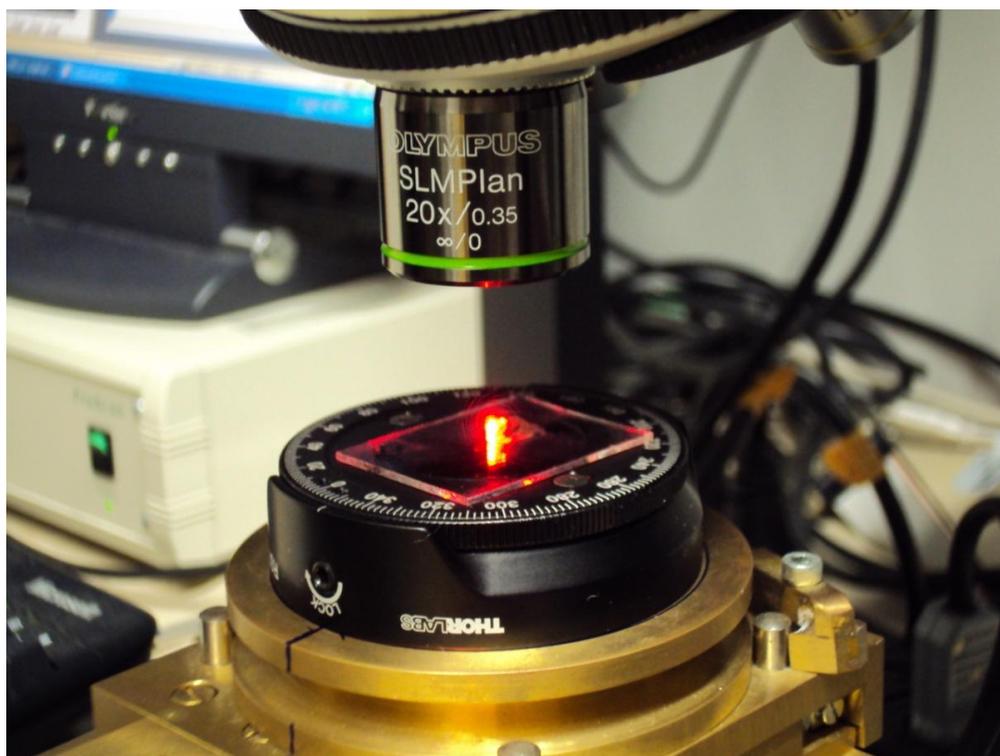


Figura 18. Medición Raman a diferentes ángulos sobre los bordes de una lámina de diásporo fijada verticalmente sobre un vidrio y un goniómetro.

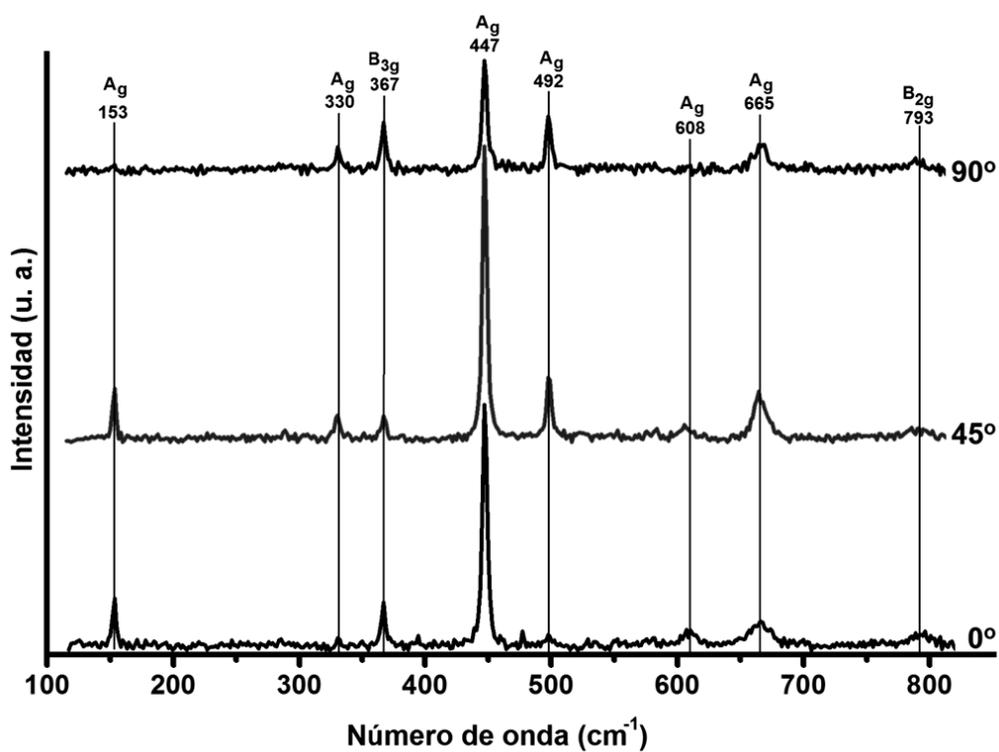


Figura 19. Espectros Raman del diásporo en monocristal a diferentes ángulos de giro.

Como se aprecia en la figura 20, se tiene una buena concordancia entre las posiciones de los picos Raman teóricos reportados por Demichelis (2007) y las mediciones experimentales del presente trabajo.

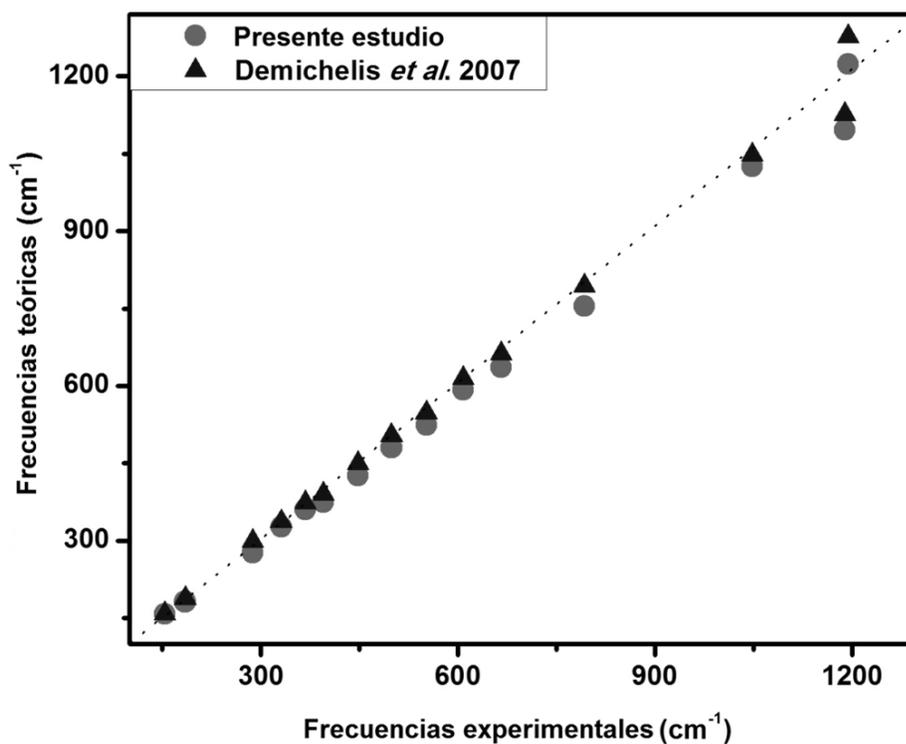


Figura 20. Comparación entre espectros Raman teóricos y experimentales.

4.1.2 Espectros Raman del diásporo a alta presión

Las mediciones de los espectros Raman por medio de la celda de diamante proporcionan información sobre el comportamiento de los minerales al interior de la tierra y conociendo la presión aplicada, se puede estimar la profundidad aproximada a la cual se tienen tales condiciones.

4.1.2.1 Espectros Raman experimentales

Los espectros del diásporo en monocristal y polvo a diferentes presiones se muestran en las figuras 21 y 22 respectivamente. El aumento de presión induce corrimientos de las posiciones de los picos y las frecuencias Raman incrementan de forma lineal con la presión en el intervalo investigado.

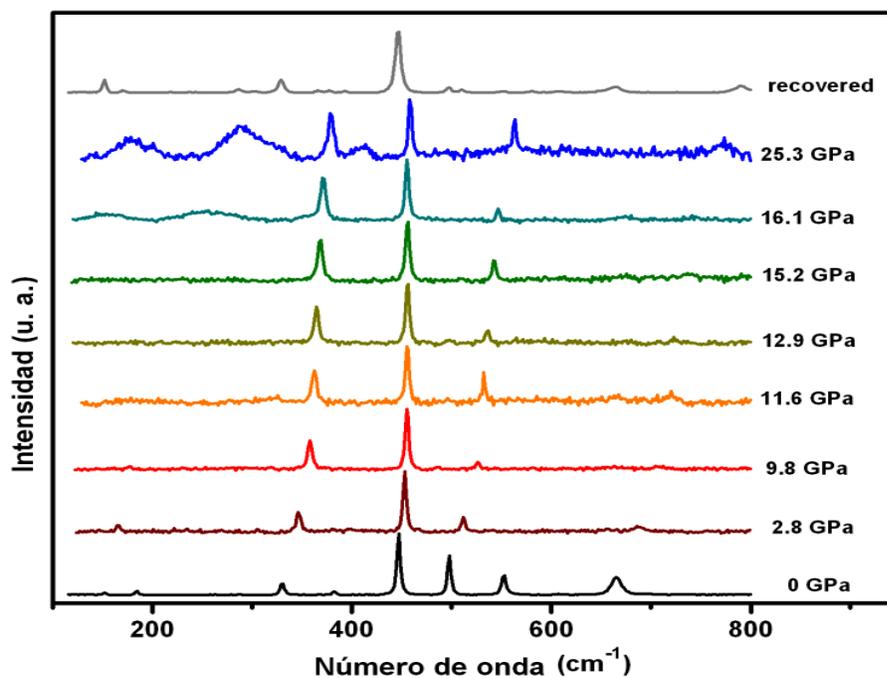


Figura 21. Corrimiento de los espectros Raman del diásporo en monocristal en función de la presión.

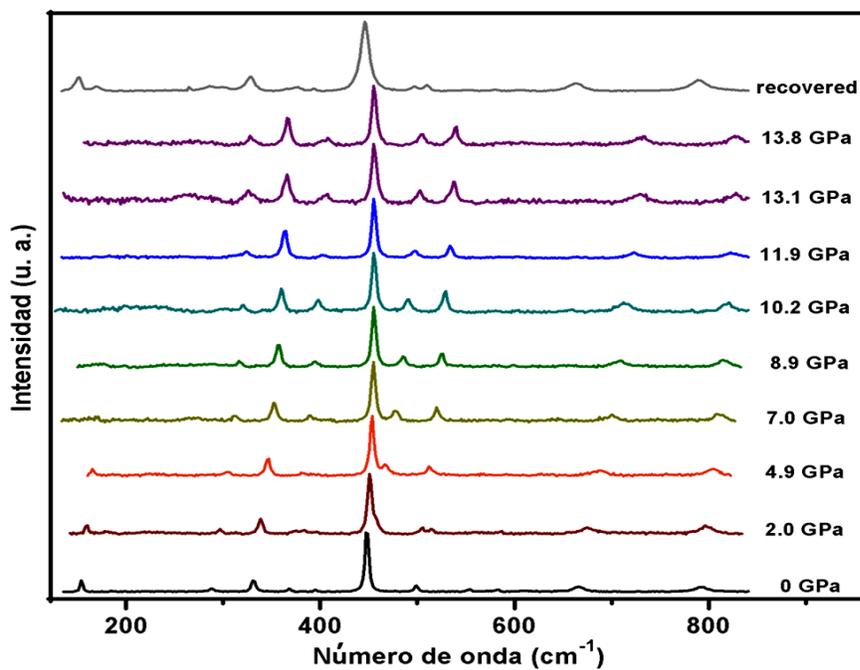


Figura 22. Corrimiento de los espectros raman del diásporo en polvo en función de la presión.

En la tabla 2 se presentan las presiones a las cuales se obtuvieron los espectros Raman experimentales y la profundidad aproximada, dentro de la tierra a la cual se tiene cada presión tomando como base la referencia de 140 GPa \approx 3,000 Km reportada por Hemley (1998).

Tabla 2. Presiones experimentales dentro de la celda de diamante y la profundidad correspondiente al interior de tierra.

Presión (GPa)	Profundidad (Km)	Presión (GPa)	Profundidad (Km)
2.0	43	11.9	255
2.8	60	12.9	276
4.9	105	13.1	280
7.0	150	13.8	296
8.9	191	15.2	326
9.8	210	16.1	345
10.2	219	25.3	542
11.6	249	30.0*	643

*Máxima presión de los espectros teóricos

4.1.2.2 Espectros Raman teóricos

Adicionalmente los espectros Raman teóricos a diferentes presiones de 0 a 30 GPa que se muestran en la figura 23 fueron calculados por el Dr. Víctor Milman, colaborador del Laboratorio Accelrys. Dichos espectros fueron analizados por deconvolución (apéndice B) y divididos en dos ventanas, baja frecuencia de 100 a 1300 cm^{-1} y alta frecuencia de 2200 a 3000 cm^{-1} . Los espectros a baja frecuencia presentan un incremento lineal en el corrimiento de las bandas al igual que los espectros experimentales tanto para monocristal como polvo. Los espectros a alta frecuencia presentan una disminución lineal en el corrimiento e intensidad de las bandas. Esto se debe a un aumento de la distancia del enlace

O–H covalente y disminución de la distancia de los enlaces de hidrógeno que se encuentran en una dirección casi paralela al eje “a” de la celda unitaria como lo demuestran los valores reportados por Friedrich *et al.* (2007a, b) que se muestran en el figura 24.

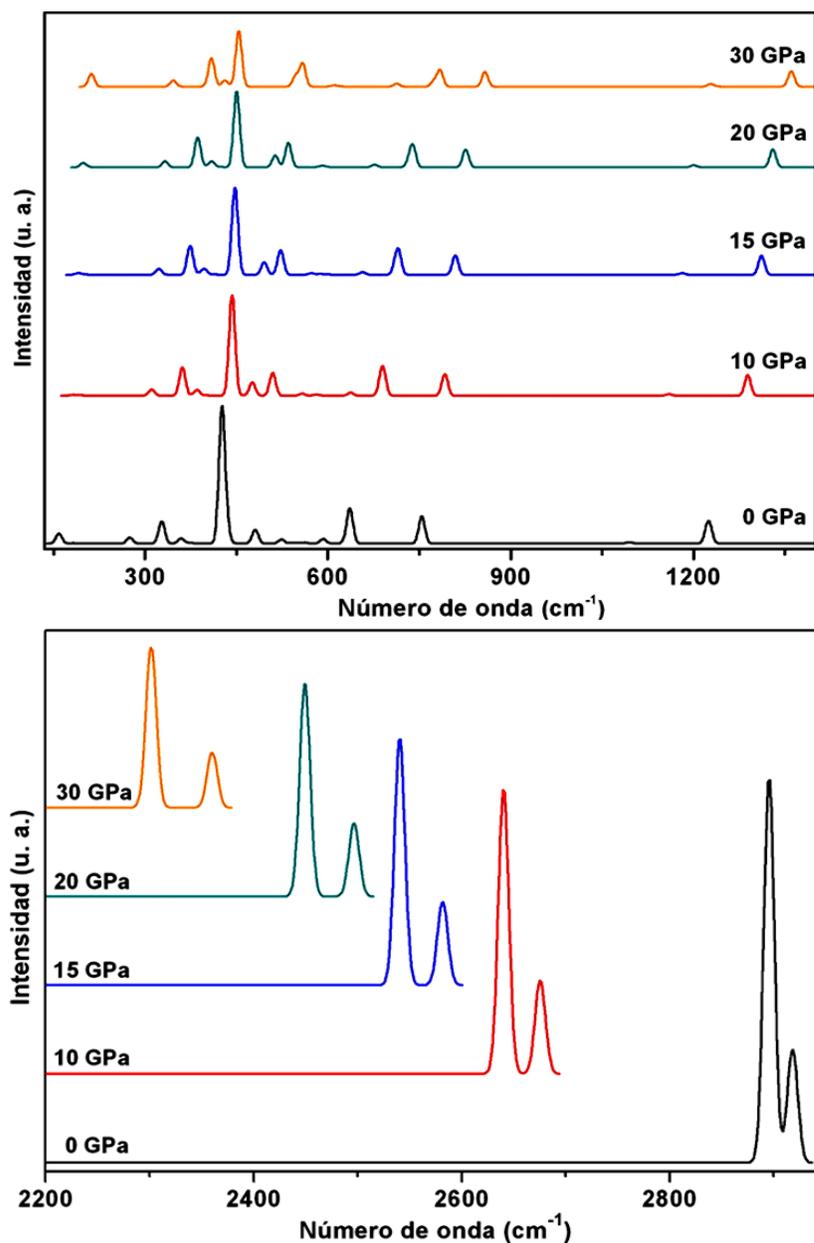
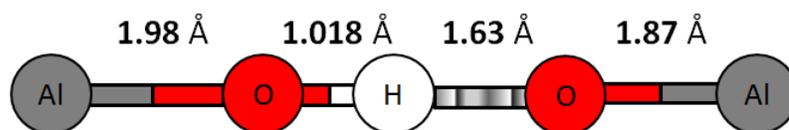
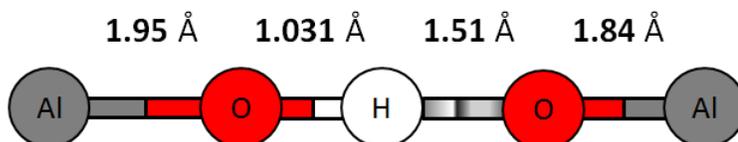


Figura 23. Espectros Raman teóricos del diásporo a diferentes presiones desarrollados con el programa CASTEP.



Díasporo en condiciones ambiente



Díasporo bajo 10 GPa de presión

Figura 24. Comparación de distancias de enlace en el diásporo en diferentes condiciones (Los ángulos son diferentes de 180°).

Los parámetros de Grüneisen calculados a partir de datos experimentales y espectros teóricos obtenidos a partir de la teoría del funcional de la densidad se presentan en la tabla 3. Los parámetros de Grüneisen fueron calculados con la ecuación 17, donde (dv_i/dP) es la pendiente de cada modo de vibración Raman ν_i que se presenta en figura 25 obtenida del análisis lineal para cada frecuencia en función de la presión y $B_0=150$ GPa es el modulo volumétrico reportado por Friedrich *et al.* (2007a).

Tabla 3. Frecuencias Raman ν_i del diásporo, la dependencia con la presión ν_i/dP a partir del análisis lineal y sus correspondientes parámetros de Grüneisen γ .

Experimental				Teórico			
R. I.	ν (cm^{-1})	$d\nu/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	γ_i	R. I.	ν (cm^{-1})	$d\nu/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	γ_i
A _g	153	1.9	1.91	A _g	158	1.67	1.6
B _{2g}	288	2.8	1.46	B _{2g}	273	2.35	1.29
A _g	331	2.0	0.91	A _g	327	2.63	1.21
B _{3g}	368	2.6	1.06	B _{3g}	362	2.25	0.93
A _g	448	0.4	0.13	A _g	426	0.91	0.32
A _g	499	2.7	0.81	A _g	480	2.6	0.81
B _{3g}	553	2.9	0.82	B _{3g}	524	2.8	0.82
A _g	666	4.3	0.97	A _g	636	4.94	1.17
B _{1g}	793	2.6	0.49	B _{2g}	754	3.46	0.69
-	-	-	-	A _g	1092	4.43	0.61
-	-	-	-	A _g	1097	4.42	0.6
-	-	-	-	A _g	2895	-19.7	-1.02
-	-	-	-	B _{2g}	2918	-18.5	-0.95

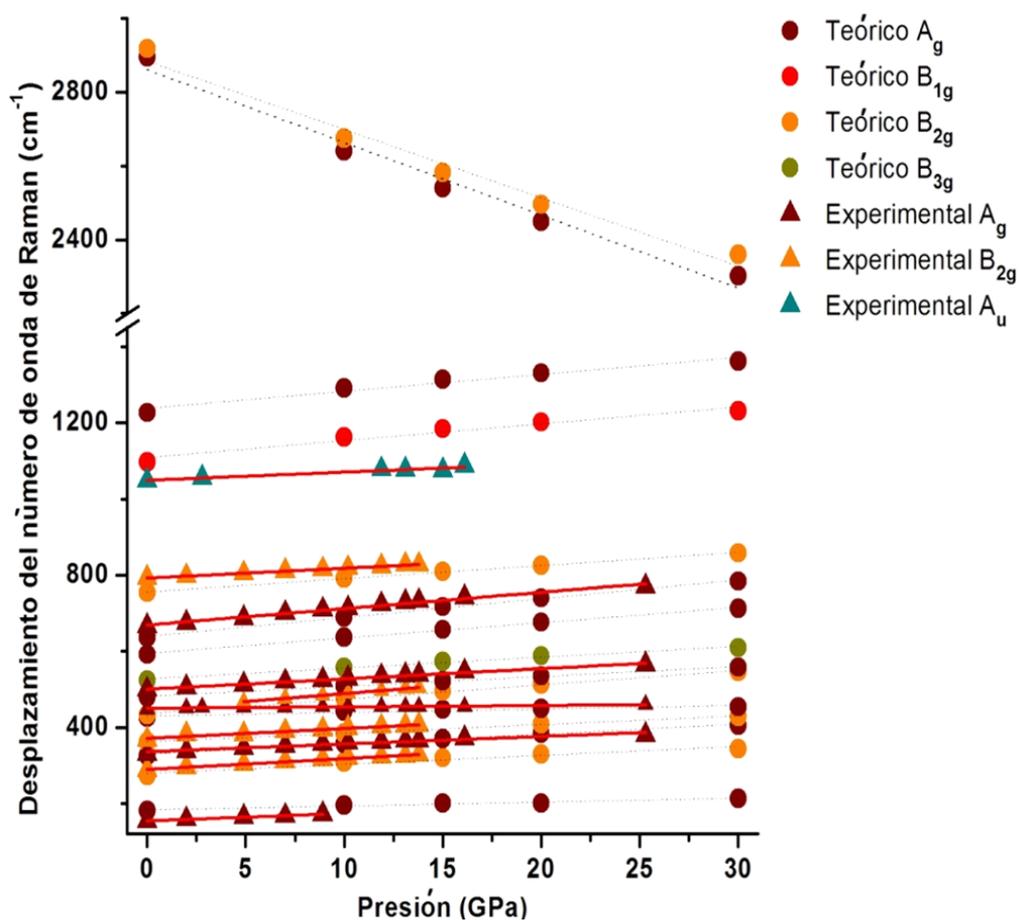


Figura 25. Corrimientos en las frecuencias Raman del diásporo inducidos por la presión.

Después de establecer la validez de los cálculos, se pueden utilizar para visualizar el desplazamiento de los átomos para un modo dado y esto a su vez permite racionalizar la dependencia con la presión observada de las frecuencias. El modo a $448/426\text{ cm}^{-1}$ (experimental/teórico) es la banda Raman más intensa y tiene el parámetro de Grüneisen más bajo. Este modo se debe al mecanismo de compresión-elongación de los bordes compartidos entre dos octaedros AlO_6 . El ángulo correspondiente a O-Al-O se incrementa de $\approx 77^\circ$ a presión ambiente hasta $\approx 80^\circ$ a 30 GPa, mientras simultáneamente las distancias Al-O decrecen de 2.48 \AA a 2.45 \AA y de 1.99 \AA a 1.90 \AA . La superposición de estas dos deformaciones inducidas por la presión es por lo tanto, el origen de este

notablemente pequeño parámetro de Grüneisen. En contraste, el modo con el mayor parámetro de Grüneisen es el fonón de menor frecuencia a $154/158 \text{ cm}^{-1}$ (experimental/teórico), el cual se debe a la rotación de dos bordes octaédricos AlO_6 compartidos alrededor del eje z de acuerdo al grupo Pbnm. Bajo compresión, la distorsión asociada con este fonón se vuelve energéticamente más desfavorable, ya que implica desplazamientos de los átomos O(1) y O(2) entre sí. El valor de los otros parámetros de Grüneisen es típicamente el de óxidos y silicatos. La vibración de tensión O-H tiene un parámetro de Grüneisen negativo bajo presión conforme el enlace de hidrógeno se fortalece, debilitando el enlace covalente O-H, lo cual lleva a un decremento de la frecuencia (Winkler 2001b).

4.2 Cálculos de capacidad calorífica del diásporo

La capacidad calorífica a volumen y presión C_V y C_P del diásporo fue calculada a partir de los números de onda Raman experimentales de polvo en condiciones ambiente y los datos de los espectros teóricos utilizando el formalismo del modelo de Kieffer y la aproximación de Einstein. Posteriormente se calcularon las capacidades caloríficas a volumen y presión constante utilizando los resultados de los espectros Raman a diferente presión obtenidos por medio de la técnica de la celda de diamante y los correspondientes valores teóricos.

4.2.1 Modelo de Kieffer contra la aproximación de Einstein

El cálculo de la capacidad calorífica utilizando el modelo de Kieffer requiere las frecuencias de los 3 modos acústicos o las velocidades del sonido en el material bajo estudio, las frecuencias máxima y mínima del intervalo correspondiente al continuo óptico y las frecuencias de los modos de Einstein asociados con las vibraciones de tensión o stretching. Para el caso del diásporo, se tiene las velocidades del sonido transversal y longitudinal $u_1=6 \text{ Km/s}$ y $u_2=9.7 \text{ Km/s}$ respectivamente, obtenidos experimentalmente por Jiang *et al.*

(2008). Con la ecuación 2 se calculó el vector de onda K_{max} del diásporo para posteriormente obtener la frecuencia angular y el número de onda correspondiente a cada velocidad utilizando las ecuaciones 3 y 4:

$$K_{max} = 2\pi \left(\frac{3N_A}{4\pi V_m Z} \right)^{1/3} = 2\pi \left(\frac{3 \cdot 6.023 \times 10^{23} /mol}{4\pi \cdot 17.64 \text{ cm}^3/mol \cdot 4} \right)^{1/3} = 79.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_1 = u_1 K_{max} (2/\pi) = 600\,000 \text{ cm/s} \cdot 79.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot 2/\pi = 3.0 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\omega_2 = u_2 K_{max} (2/\pi) = 970\,000 \text{ cm/s} \cdot 79.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot 2/\pi = 4.8 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

$$v_1 = \omega_1 / 2\pi c = 3.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} / 2\pi \cdot 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s} = 159 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_2 = \omega_2 / 2\pi c = 4.8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} / 2\pi \cdot 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s} = 254 \text{ cm}^{-1}$$

Los dos números de onda calculados a partir de las velocidades del sonido en el diásporo se aproximan razonablemente a las dos primeras bandas de los espectros Raman experimental 153 cm^{-1} , 288 cm^{-1} y Raman teórico 158 cm^{-1} , 273 cm^{-1} respectivamente. Gracias a la concordancia de estos resultados y a la falta de la velocidad del sonido en el diásporo u_3 , se utilizaron justificadamente las tres primeras bandas de los espectros Raman como modos acústicos para aplicar el modelo de Kieffer. El resto de las bandas hasta 1300 cm^{-1} forman el continuo óptico y las dos últimas a 2895 y 2918 cm^{-1} en el espectro teórico a 0 GPa son los llamados modos de Einstein. Estos valores de número de onda en cm^{-1} se transforman a frecuencia angular multiplicando por $2\pi c$ y posteriormente se convierten en términos de x_i con la ecuación 9 obteniendo los resultados de la tabla 4. Utilizando la ecuación 10, se calculó la contribución de los modos acústicos al C_V . Con la ecuación 11 se realizó el cálculo de la aportación del continuo óptico dividido en sub intervalos entre cada frecuencia como lo indican

Xu *et al.* (1995) y finalmente, el resultado de la ecuación 12 proporciona la aportación de los modos de Einstein que se presenta en la tabla 4.

Tabla 4 Contribución de los modos acústicos, ópticos y de Einstein a la capacidad calorífica en el modelo de Kieffer.

Simetría	Datos teóricos					Datos experimentales			
	ν (cm^{-1})	x_i	$S(x_i)$	$K(x_l, x_u)$	$E(x)$	ν (cm^{-1})	x_i	$S(x_i)$	$K(x_l, x_u)$
B_{2g}	2918	14.12	-	-	0.00015	-	-	-	-
A_g	2895	14.01	-	-	0.00016	-	-	-	-
B_{2g}	754	3.64	-	-	-	792	3.83	-	-
A_g	636	3.07	-	0.42	-	666	3.22	-	0.38
B_{3g}	524	2.53	-	0.53	-	553	2.67	-	0.50
A_g	480	2.32	-	0.62	-	498	2.41	-	0.59
A_g	426	2.06	-	0.67	-	447	2.16	-	0.65
B_{2g}	362	1.75	-	0.74	-	367	1.77	-	0.73
A_g	327	1.58	0.28	-	-	331	1.60	0.28	-
B_{1g}	277	1.34	0.29	-	-	288	1.39	0.29	-
A_g	158	0.76	0.32	-	-	153	0.74	0.32	-
Σ	-	-	0.89	2.88	0.00031	-	-	0.89	2.88

Como se observa en la tabla 4, la contribución de los modos acústicos y el continuo óptico a la capacidad calorífica es la misma obtenida tanto con los datos teóricos como con los datos experimentales. Los modos de Einstein presentan una aportación insignificante, cuya omisión en el espectro experimental no afecta en nada el cálculo del C_V , obtenido directamente con la ecuación 8 de acuerdo al modelo de Kieffer como se muestra en la tabla 5. El parámetro $q = 0.16$ para el diásporo, corresponde a la fracción de modos de tensión se calculó dividiendo el número de modos entre $3n$ siendo $n = 4$ los átomos por unidad formula.

Por otro lado, se realizó el cálculo del C_V por medio de la ecuación 13 que corresponde a la aproximación de Einstein, utilizando los mismos modos considerados para el modelo de Kieffer. Los resultados de ambos métodos se comparan en la tabla 5.

A partir de los resultados de C_V obtenidos con el modelo de Kieffer y la aproximación de Einstein para los datos Raman teóricos y experimentales, se calculó la capacidad calorífica a presión constante C_p utilizando las ecuaciones 14 y 18 con una temperatura de 298 K, obteniendo los valores de la tabla 5. El factor de expansión térmica volumétrica del diásporo α , fue reportado por Grevel *et al.* (2000) a partir de análisis de difracción de rayos X de una muestra sintética a 7 GPa y 1073 K utilizando la técnica de la celda anvil de diamante. Dicho factor se puede calcular utilizando la ecuación 15:

$$\alpha = \frac{\gamma_0 C_V \rho}{B_0} = \frac{1.44 \cdot 865 \text{ J/Kg K} \cdot 3440 \text{ Kg/m}^3}{1.51 \times 10^{11} \text{ N/m}^2} = 2.83 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

donde $\gamma_0 = 1.44$ es el parámetro de Grüneisen promedio reportado por Jiang *et al.* (2008), $C_V = 865 \text{ J/Kg K}$ es la capacidad calorífica del diásporo a volumen constante y $\rho = 3440 \text{ Kg/m}^3$ es la densidad del diásporo. De esta forma se obtiene una $\alpha = 2.83 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, mismo valor reportado por Grevel *et al.* (2000) (Jiang *et al.* 2008).

Comparando los resultados de C_V en la tabla 5, se observa que la aproximación de Einstein permite obtener valores más cercanos al reportado de 51.9 J/mol K (Grevel *et al.* 2000) en comparación con el modelo de Kieffer, el cual, requiere algunas consideraciones son:

- Obtener las velocidades del sonido en los materiales bajo estudio cuando dichas frecuencias no son activas en Raman.
- Obtener las densidades de estado para clasificar los modos en acústicos y ópticos.
- Definir el intervalo óptico continuo o los diferentes sub intervalos del mismo.
- Calcular las integrales de las ecuaciones 10 y 11.

Como ejemplo de esto se tiene que Kieffer (1979c) realizó el cálculo del C_V de cuarzo utilizando tres frecuencias de modos acústicos y los valores de los extremos del continuo óptico, a diferencia de Xu *et al.* (1995) quienes dividen dicho continuo en sub intervalos para el cálculo del C_V de corindón (Al_2O_3) y tres frecuencias de modos acústicos reportados por Kieffer (1979a). En contraste con el modelo de Kieffer, la aproximación de Einstein representa una alternativa más directa, sencilla y ofrece resultados más precisos, considerando únicamente los modos presentes en el espectro Raman experimental como lo demostraron Petruska *et al.* (2010) al calcular el C_V del pirofosfato de zirconio a diferentes presiones a partir de espectros Raman.

Tabla 5. Capacidad calorífica del diásporo en condiciones ambiente calculada con el modelo de Kieffer y la aproximación de Einstein.

Modelo	Kieffer		Aproximación de Einstein	
Datos	Raman Teórico	Raman Experimental	Raman Teórico	Raman Experimental
C_V (J / mol K)	61.74	59.20	51.66	50.37
C_{Pa} (J / mol K)	62.50	59.93	51.76	50.47
C_{Pb} (J / mol K)	62.38	59.84	52.31	51.01

En cuanto al cálculo de la capacidad calorífica a presión constante C_p , la ecuación 18 ($C_{pb} = C_V + (\alpha^2 B_0 V_m T)$) utilizando el C_V resultado de la aproximación de Einstein con los datos Raman teóricos, permite obtener el valor exacto de 52.3 J/mol K reportado por Perkins *et al.* (1979). Sin embargo, con la ecuación 14 ($C_{pa} = C_V(1 + \alpha\gamma_0 T)$) se obtiene una buena aproximación aun con el C_V proveniente de datos Raman experimentales. Con estas consideraciones, posteriormente fueron calculadas las capacidades caloríficas a diferentes presiones utilizando las bandas Raman experimentales del diásporo en polvo y las bandas correspondientes en los espectros teóricos, obteniendo los resultados de la tabla 6.

Tabla 6. Capacidades caloríficas del diásporo a diferentes presiones.

Datos	Raman teórico		Raman experimental	
	C_V (J / mol K)	C_p (J / mol K)	C_V (J / mol K)	C_p (J / mol K)
0	51.66	52.31	50.37	51.01
2	-	-	49.73	50.37
4.9	-	-	50.29	50.93
7	-	-	49.78	50.42
8.9	-	-	49.41	50.05
10	49.34	49.98	-	-
10.2	-	-	49.17	49.81
11.9	-	-	48.82	49.46
13.1	-	-	48.51	49.15
13.8	-	-	48.48	49.12
15	48.36	49.0	-	-
20	47.45	48.09	-	-
30	45.89	46.53	-	-

En todos los casos el C_V y C_p tienden a disminuir su valor en función de la presión como se muestra en la figura 26. Esto se debe a que el aumento de

presión ocasiona una disminución en la distancia de los enlaces del mineral, aumentando la frecuencia vibracional de los mismos y por lo tanto aumentando su energía interna, disminuyendo así la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura del material.

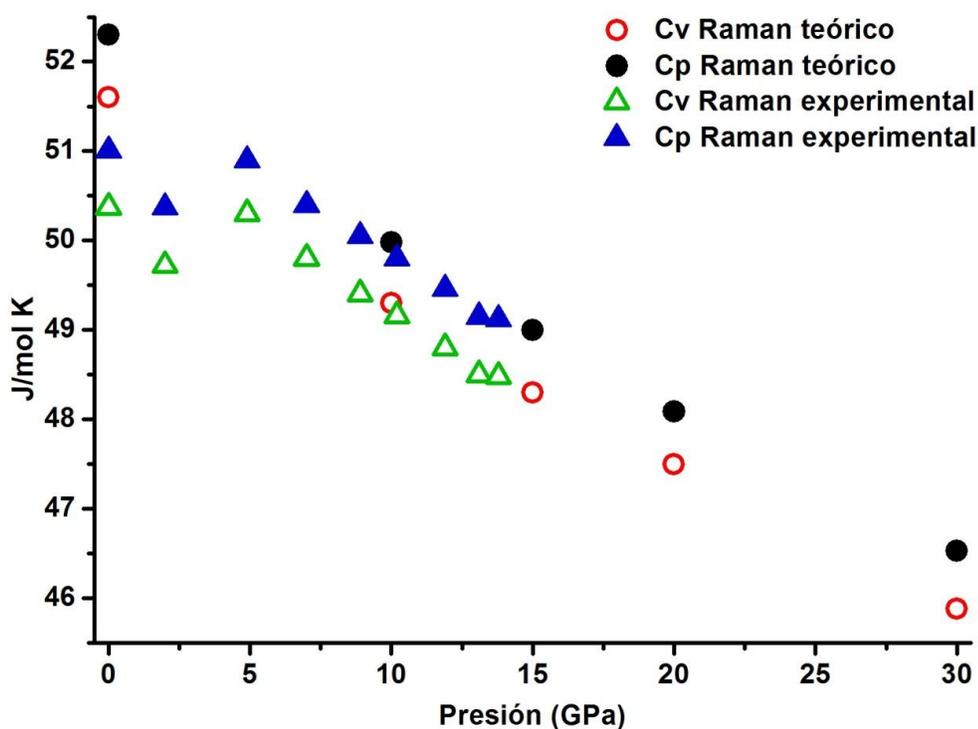


Figura 26. Capacidad calorífica a volumen y presión constantes del diásporo.

4.3 Caracterización de minerales

Los minerales utilizados para el análisis por EELS, fueron caracterizados previamente por microscopía electrónica de barrido con los detectores de electrones secundarios, en inglés: secondary electrons (lado derecho de las micrografías) y retro dispersados en inglés: backscattered electrons (lado izquierdo de las micrografías). Adicionalmente se realizó el análisis cualitativo y de composición porcentual por medio de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X para detectar posibles impurezas que pudieran interferir. El análisis

cualitativo se realizó tanto en el microscopio electrónico de barrido como en el microscopio electrónico de transmisión en el cual también se tomaron algunas micrografías de baja resolución.

4.3.1 Diásporo: Oxo-hidróxido de aluminio (α -AlO(OH))

En la figura 27 se aprecia que el diásporo α -AlO(OH) presenta una estructura láminar. El lado izquierdo de la figura 27, generado a partir de electrones retro dispersados, no se observan variaciones significativas en la composición de la muestra. El análisis de dispersión de energía de rayos X (figura 28) muestra solamente las líneas K del oxígeno y del aluminio. La cuantificación de este tipo de espectros, recolectados en 5 puntos diferentes de la muestra, indica un 53 % de oxígeno y un 47 % de aluminio con una incertidumbre de 4.6 % obtenida por desviación estándar de los datos. Estos porcentajes se consideran aceptables al compararlos con el cálculo porcentual del diásporo; 45 % de oxígeno, 53.3 % de aluminio y 1.6 % de hidrógeno que no es posible detectar por medio de esta técnica.

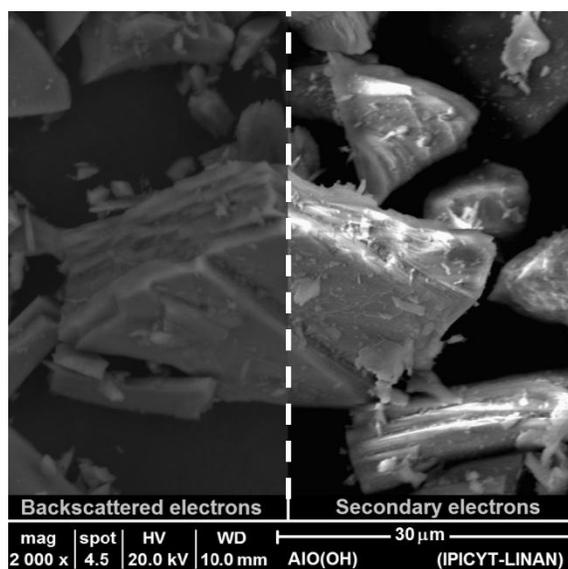


Figura 28. Diásporo por microscopía electrónica de barrido.

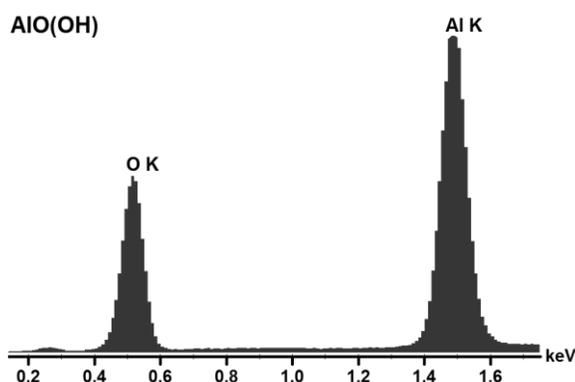


Figura 27. Espectro de dispersión de energía de rayos X del diásporo en el microscopio electrónico de barrido.

Posteriormente se realizó el análisis por microscopía electrónica de transmisión en baja resolución del diásporo, obteniendo la micrografía de la figura 29, en la cual se puede observar la malla de carbono de la rejilla de cobre a través de la muestra de diásporo, demostrando la obtención de muestras con el grosor apropiado para EELS por medio de sonicado. La figura 30 corresponde al espectro de dispersión de energía de rayos X del diásporo, el cual es consistente con el que fue obtenido en el microscopio de barrido (figura 28) y solo se observan las señales correspondientes a la línea K del oxígeno y aluminio. Las señales de carbono y cobre provienen de la rejilla donde está montada la muestra. La gráfica de la figura 31 indica en número de cuentas de cada elemento a cada punto del análisis que fue realizado sobre la línea roja en la figura 29. Este análisis se puede utilizar de forma semi cuantitativa para darnos una idea de que tan homogénea es la muestra en cuanto a su composición. En este caso, las variaciones que se observan en la gráfica se deben a que la muestra contiene partículas adheridas cerca de la línea analizada como se observa en la micrografía de la figura 29.

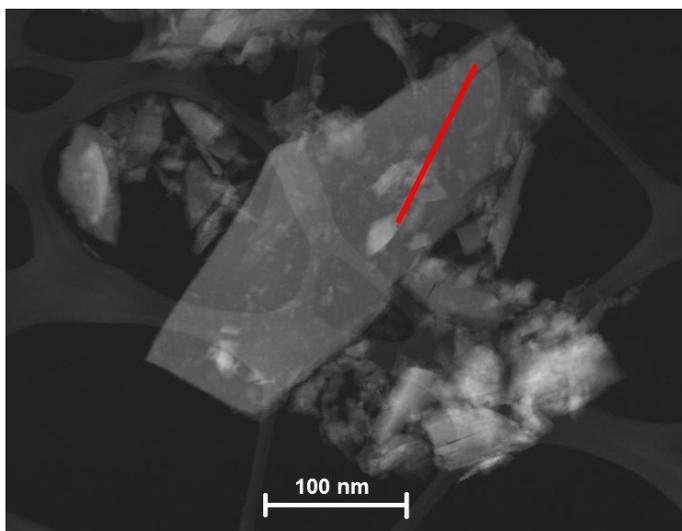


Figura 29. Diásporo por microscopía electrónica de transmisión en baja resolución.

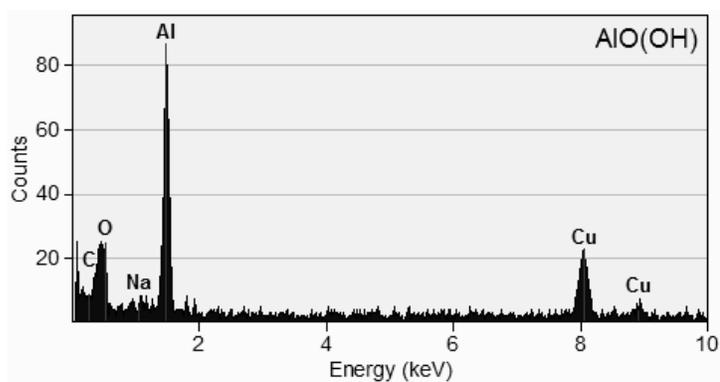


Figura 30. Espectro de dispersión de energía de rayos X del diásporo por microscopía electrónica de transmisión.

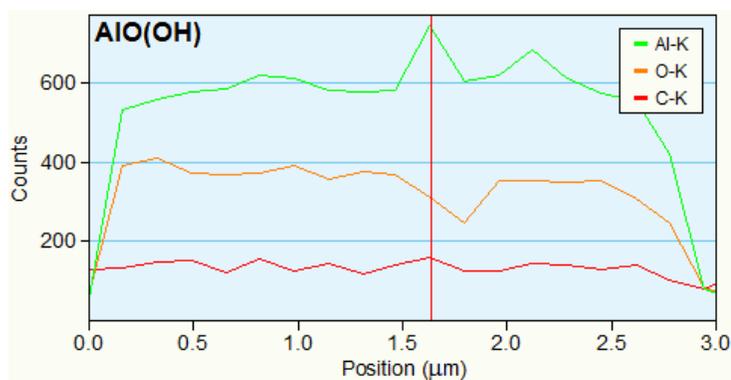


Figura 31. Número de cuentas a lo largo del análisis puntual del diásporo.

4.3.2 Zafiro: Oxido de aluminio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

El zafiro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene una celda unitaria trigonal y pertenece al grupo espacial $R\bar{3}c$ numero 167 (figura 32 generada con el programa Mercury 3.0 a partir de datos de difracción de rayos X reportados por Ishizawa *et al.* 1980). Del lado derecho de la figura 33 se observa que el zafiro tiende a formar estructuras en forma escalonada y terrazas alargadas. La parte izquierda de la misma figura 33 no presenta variaciones significativas que hagan suponer una variación en la composición, lo cual se confirma con el espectro de dispersión de energía de rayos X de la figura 34 donde solamente se registra la señal de la línea K del aluminio y del oxígeno. El análisis cuantitativo de 5 espectros recolectados en distintos puntos de la muestra indican un 41 % de oxígeno y 59 % de aluminio con una incertidumbre de 3.3 %, muy similar al porcentaje calculado para el zafiro con 47 % de oxígeno y 53 % de aluminio.

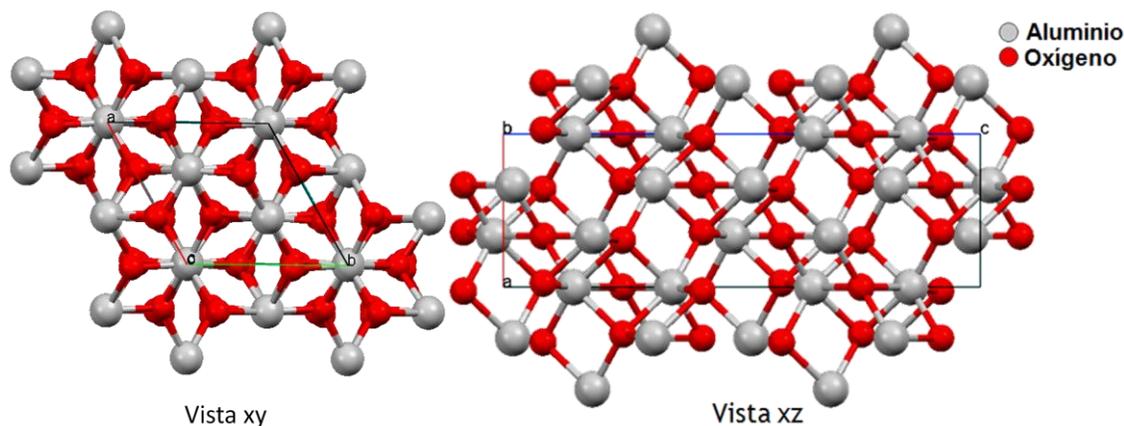


Figura 32. Estructura cristalina del zafiro.

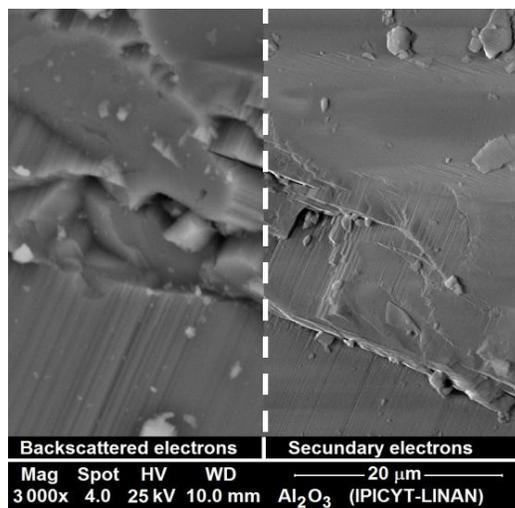


Figura 33. Zafiro por microscopía electrónica de barrido.

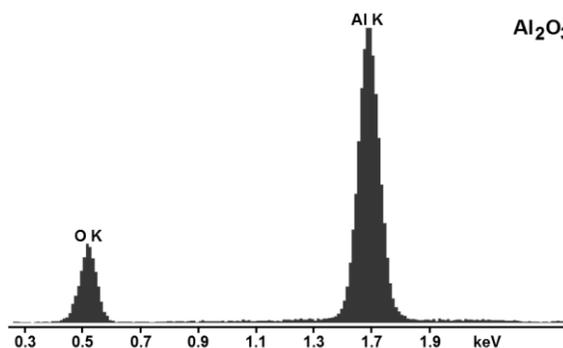


Figura 34. Espectro de dispersión de energía de rayos X del zafiro en el microscopio electrónico de barrido.

4.3.3 Grutita: Oxo-hidróxido de manganeso III (α -MnO(OH))

La grutita α -MnO(OH) es un oxo-hidróxido de manganeso con celda unitaria ortorrómbica y grupo espacial Pbnm, número 62, siendo además isoestructural con el diásporo y la goethita, por lo cual, también presenta enlaces de hidrógeno entre oxígenos y grupos (OH)⁻ (figura 35 generada con el programa Mercury 3.0 a partir de datos de difracción de rayos X reportados por Kohler *et al.* 1997). De igual forma, tiene una estructura láminar como se muestra en la figura 36. En el lado izquierdo obtenido con el detector de electrones retro dispersados no se

observan variaciones en el brillo que indiquen una variación en la composición de la muestra. El espectro de dispersión de energía de rayos X de la grutita que se muestra en la figura 37 revela la presencia de la línea K del oxígeno y las líneas K y L del manganeso además de la línea K del carbono proveniente de la cinta adhesiva donde se montó la muestra. El análisis cuantitativo de 12 espectros indica un 38.8 % de oxígeno y 61.2 % de manganeso, consistente con el cálculo porcentual de 36.3 % de oxígeno, 62.5 % de manganeso y 1.13 % de hidrógeno no detectable con esta técnica. Por tratarse de una muestra mineral, también se encontraron algunas impurezas como azufre y bario en menos de 3 %.

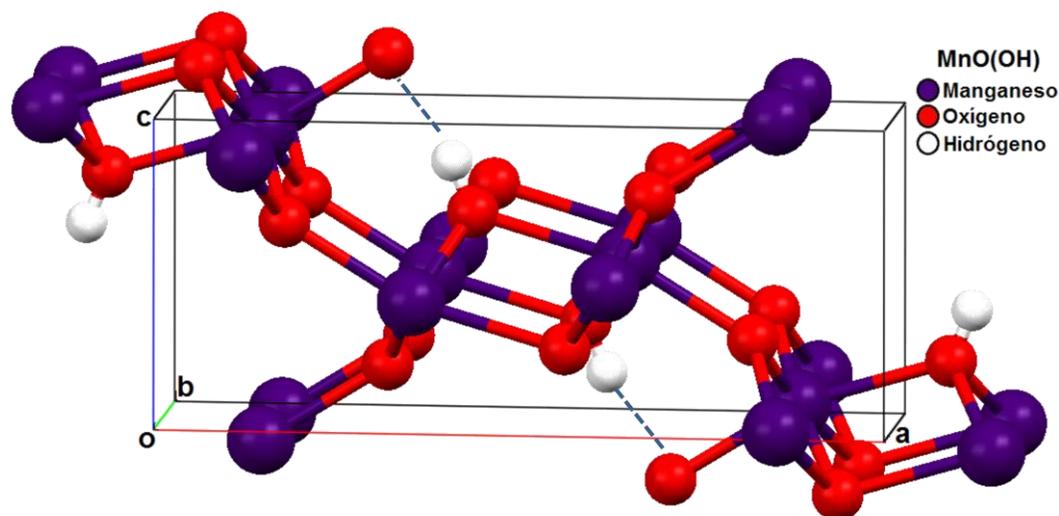


Figura 35. Estructura cristalina de la grutita.

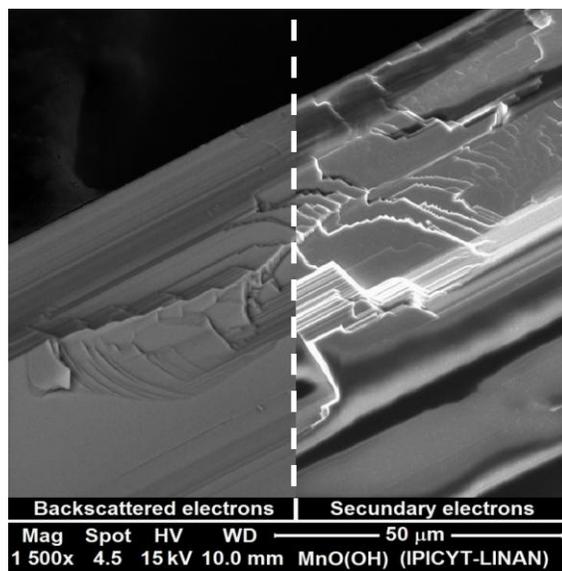


Figura 36. Grutita por microscopía electrónica de barrido.

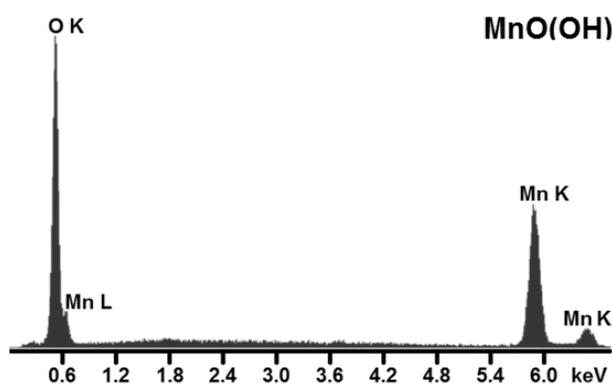


Figura 37. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la grutita.

En el análisis por microscopía electrónica de transmisión en baja resolución que se muestra en la figura 38 se realizaron mediciones forma puntual obteniendo el espectro de dispersión de energía de rayos X de la figura 39 el cual es consistente con el espectro obtenido por microscopía electrónica de barrido. La muestra solo contiene oxígeno y manganeso, las señales de cobre y carbono provienen de la rejilla sobre la cual está montada la muestra.

La grafica de la figura 40 muestra el número de cuentas para cada elemento en análisis puntual sobre la muestra a lo largo de la línea en la figura 38. Las variaciones que se observan en las líneas de esta grafica, debidas a las variaciones de espesor en la muestra, son idénticas entre cada elemento, lo que indica que la partícula presenta una composición homogénea a lo largo de la zona analizada.

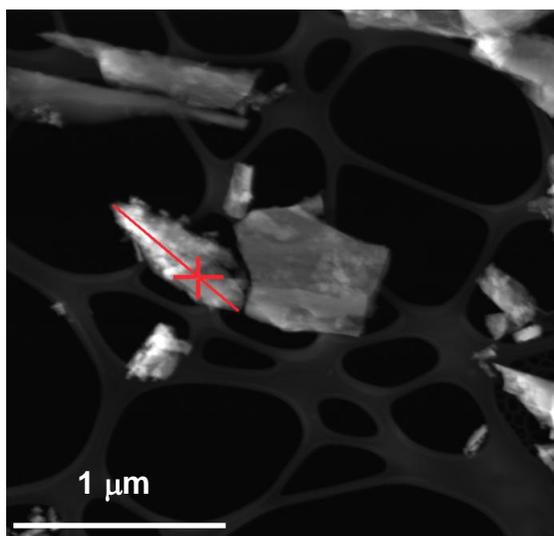


Figura 38. Grutita por microscopía electrónica de transmisión en baja resolución.

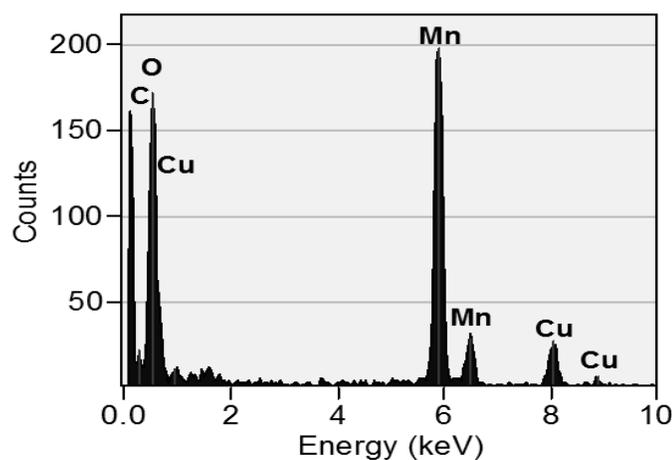


Figura 39. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la grutita en el microscopio electrónico de transmisión.

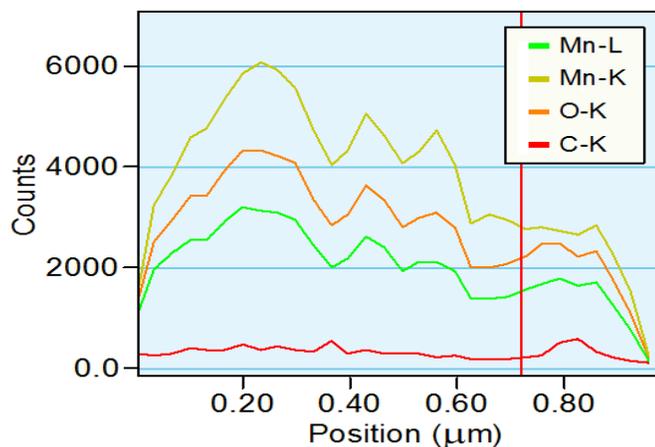


Figura 40. Número de cuentas a lo largo del análisis puntual de la grutita.

4.3.4 Pirolusita: Oxido de manganeso IV ($\beta\text{-MnO}_2$)

El óxido de manganeso en fase beta $\beta\text{-MnO}_2$ tiene una celda unitaria tetragonal y pertenece al grupo espacial $P4/mnm$ (figura 41 generada con el programa Mercury 3.0 a partir de datos de difracción de rayos X reportados por Wyckoff (1963)). La pirolusita tiende a formar estructuras alargadas en forma de varillas que generalmente se agrupan como se observa en el lado derecho de la figura 42 obtenido con el detector de electrones secundarios. El lado izquierdo de la imagen, obtenido con el detector de electrones retro dispersados no presenta variaciones significativas lo que indica una composición uniforme de la muestra. Al analizar la muestra por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X se generó el espectro de la figura 43 donde se observan las líneas K y L del manganeso y la línea K del oxígeno. El análisis porcentual de 6 espectros revela un 42 % de oxígeno con 5.8 % de incertidumbre, 56 % de manganeso con 6.6 % de incertidumbre y algunas trazas de impurezas como aluminio y silicio. Aun así, los porcentajes coinciden aceptablemente con el cálculo de 37 % para oxígeno y 63 % de manganeso.

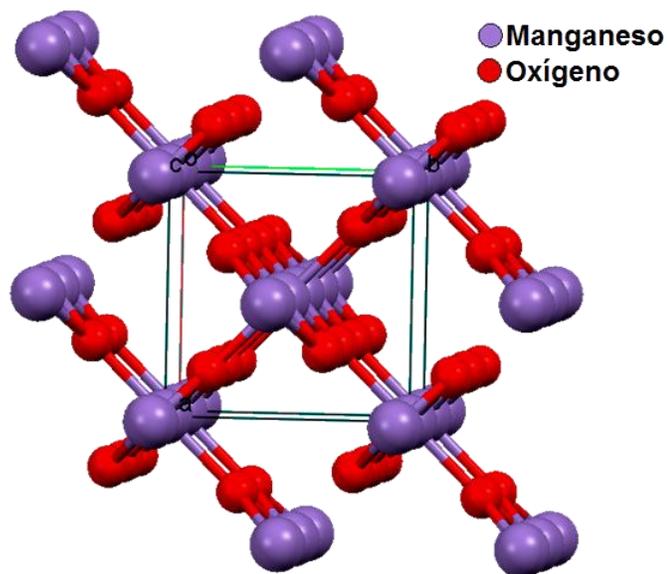


Figura 41. Estructura cristalina de la pirolusita.

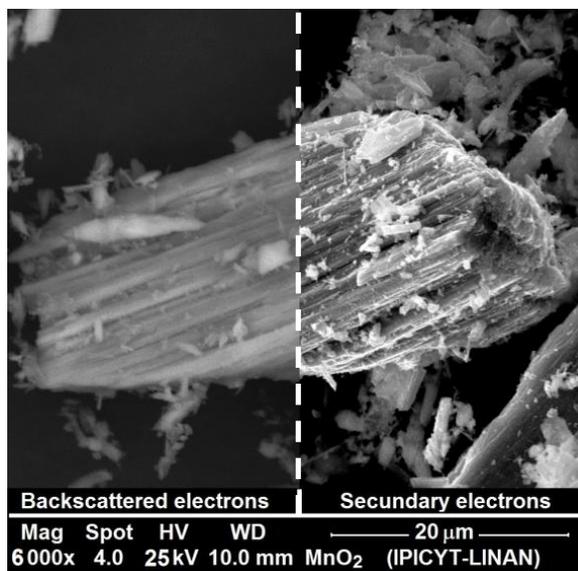


Figura 42. Pirolusita por microscopía electrónica de barrido.

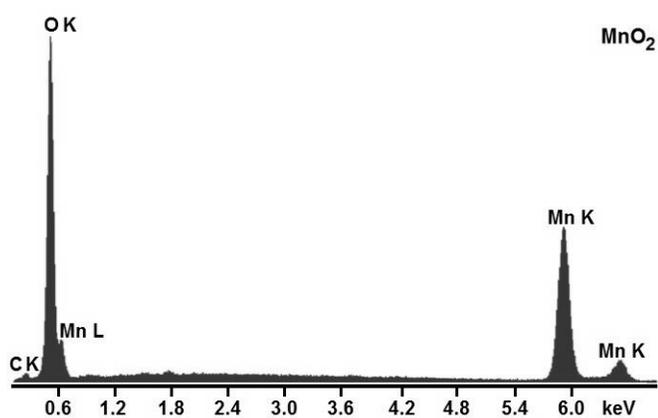


Figura 43. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la pirolusita en el microscopio electrónico de barrido.

Al analizar la pirolusita por microscopía electrónica de transmisión de baja resolución se obtuvo la imagen de la figura 44, sobre la cual se realizó el análisis por dispersión de energía de rayos X generando el espectro de la figura 45 que coincide con el espectro obtenido con el microscopio electrónico de barrido. La muestra solamente contiene oxígeno y manganeso, las señales de carbono y cobre pertenecen a la rejilla donde está montada la muestra.

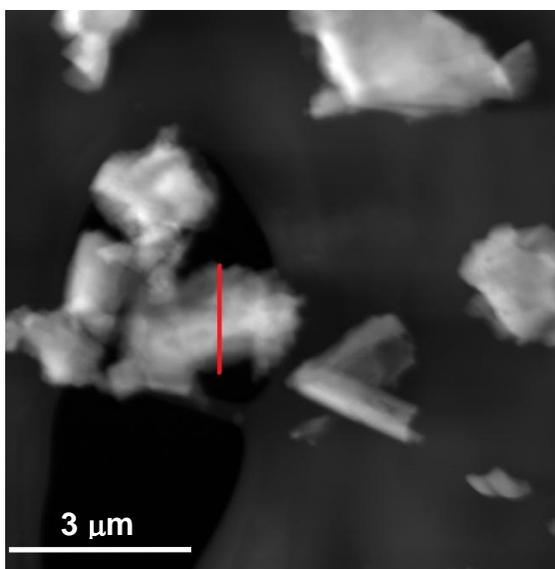


Figura 44. Pirolusita por microscopía electrónica de transmisión en baja resolución.

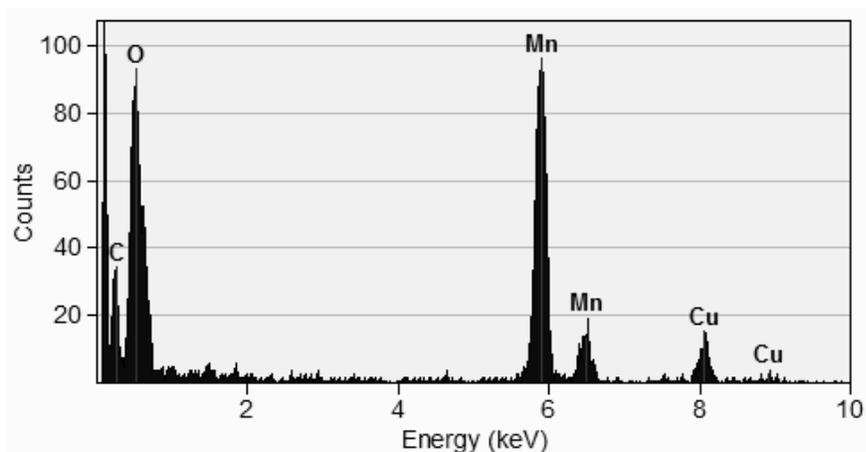


Figura 45. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la pirolusita en el microscopio electrónico de transmisión.

4.3.5 Goethita: Oxo-hidróxido de hierro III (α -FeO(OH))

La goethita α -FeO(OH) es un oxo-hidróxido de hierro isoestructural con el diásporo y la grutita, formando enlaces de hidrógeno en su estructura y cristalizando de igual forma, en un sistema ortorrómbico perteneciente al grupo espacial Pbnm (figura 46 generada con el programa Mercury 3.0 a partir de datos de difracción de rayos X reportados por Gualtieri y Venturelli 1999). En el lado derecho de la figura 47, obtenida con el detector de electrones secundarios, se aprecia que la goethita presenta estructuras planas y alargadas, además de algunas partículas más pequeñas que se aglomeran debido a las propiedades magnéticas. En el lado izquierdo de la figura, obtenido con el detector de electrones retro dispersados, se aprecia que no hay una variación significativa en la composición del mineral. El análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X generó el espectro de la figura 48 donde se observan las líneas K y L del manganeso y la línea K del oxígeno. El análisis porcentual de 10 espectros obtenidos en diferentes zonas revelan un 41 % de oxígeno, 51.3 % de hierro con una incertidumbre de 5 % lo cual corresponde aceptablemente con los

porcentajes calculados para este mineral con 36 % de oxígeno, 62 % de hierro y 1.2 % de hidrógeno que no es detectable por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X. Debido a que se trata de una muestra mineral, al igual que en otros de los compuestos analizados, se detectaron impurezas como 5 % de aluminio con una incertidumbre de 1.3 % y 2.4 % de silicio con una desviación estándar de 0.3 %.

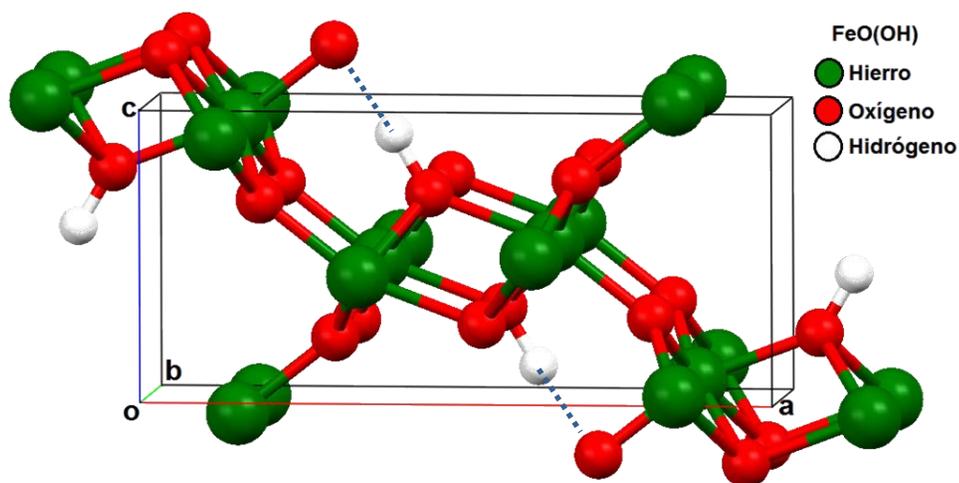


Figura 46. Estructura cristalina de la goethita.

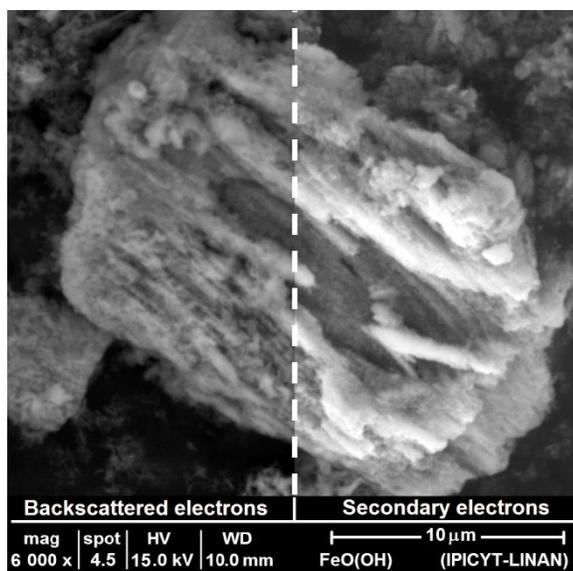


Figura 47. Microscopía electrónica de barrido de la goethita.

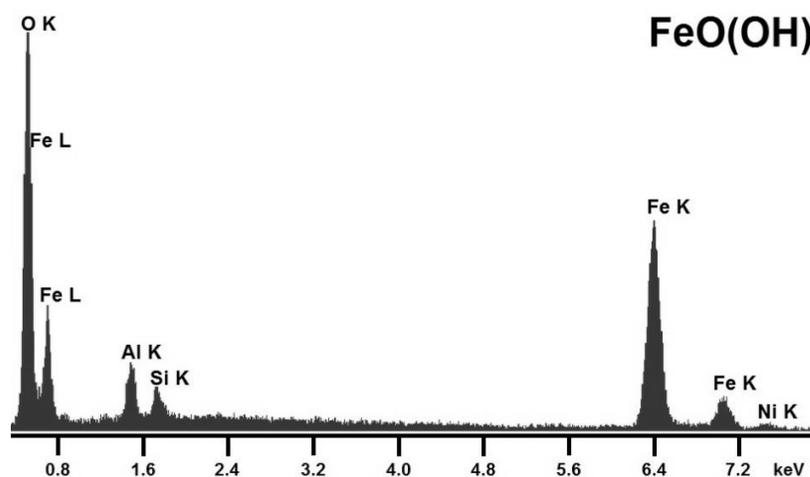


Figura 48. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la goethita en el microscopio electrónico de barrido.

4.3.6 Hematita: Óxido de hierro III (α - Fe_2O_3)

La hematita α - Fe_2O_3 tiene una celda unitaria trigonal y pertenece al grupo espacial $R\bar{3}c$ número 167 similar al zafiro (figura 49 generada con el programa Mercury 3.0 a partir de datos de difracción de rayos X reportados por Maslen *et al.* 1994). La muestra de óxido férrico sirve como referencia para comparar con el oxo-hidróxido de hierro o goethita, completando así la serie de pares de minerales de aluminio, manganeso y hierro con y sin grupos $(\text{OH})^-$ para el estudio de los enlaces de hidrógeno. El lado derecho de la figura 50 obtenida con el detector de electrones secundarios muestra estructuras redondeadas e irregulares. En el lado izquierdo de la misma figura se observan algunas zonas más brillantes que indican una composición diferente. El espectro de dispersión de energía de rayos X (figura 51) revela la presencia de varios elementos además de hierro y oxígeno. Aun así, el análisis cuantitativo indica entre un 30 y 37 % de oxígeno, de 53 a 57 % de hierro, de 3 a 5 % de silicio, 0.6 a 1 % de aluminio y 1 % de cloro. Estos elementos son comunes en muestras minerales y debido a su relativamente baja concentración la muestra puede ser analizada de forma puntual en el microscopio

electrónico de transmisión para medir el espectro por pérdida de energía de electrones correspondiente.

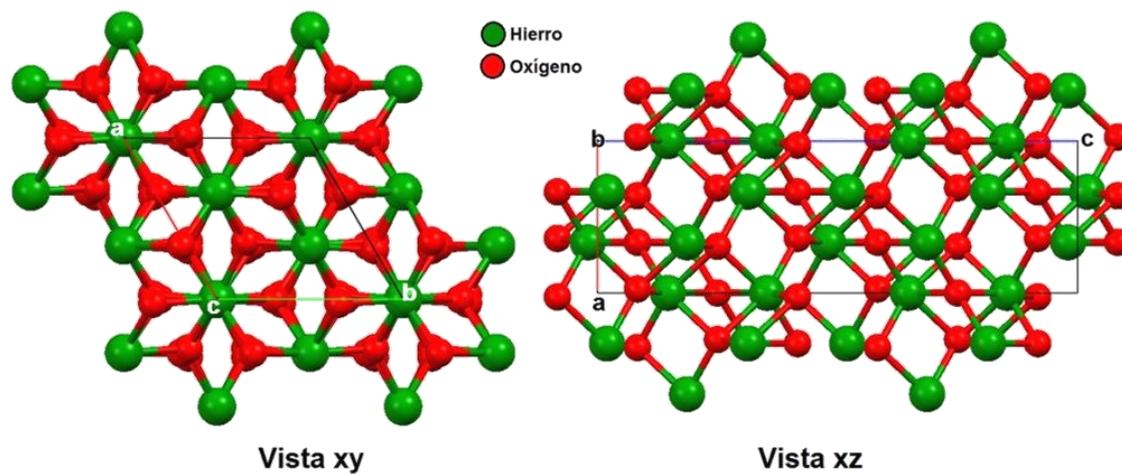


Figura 49. Estructura cristalina de la hematita.

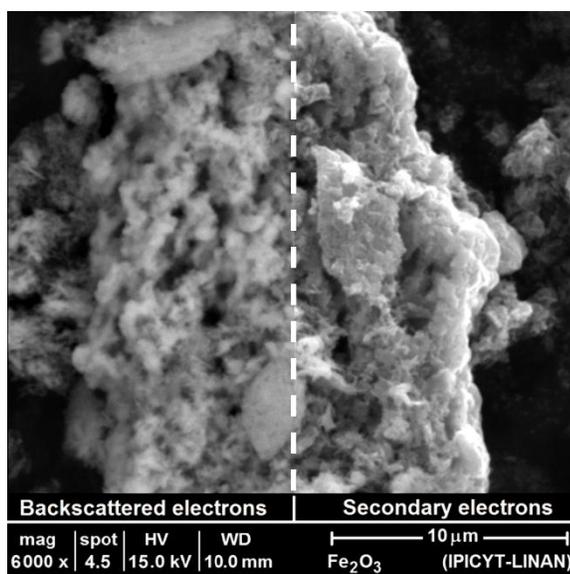


Figura 50. Hematita por microscopía electrónica de barrido.

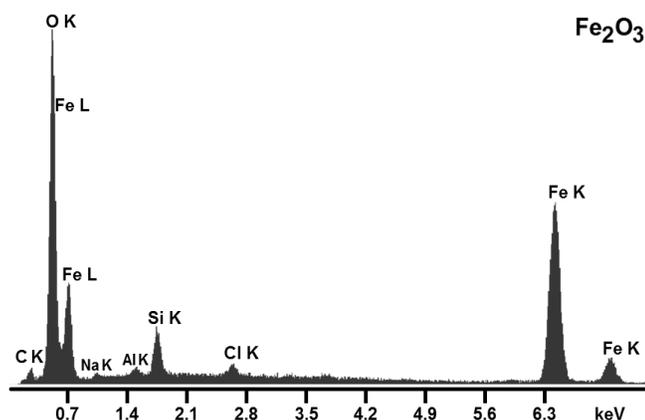


Figura 51. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la hematita en el microscopio electrónico de barrido.

4.4 Espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS)

4.4.1 Cálculos de energía de plasmón

Para poder comparar las características de los espectros de bajas pérdidas, se calcularon las energías de plasmón de volumen para cada uno de los diferentes minerales utilizados en el análisis EELS. La energía del plasmón de volumen E_P está dada por el producto de la constante de Planck $\hbar = 6.58 \times 10^{-16}$ eV por la frecuencia del plasmón ω_p , la cual se obtiene por medio de la ecuación 31:

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

donde $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C es la carga del electrón, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ C²/Nm² es la permitividad del vacío, $m = 9.1 \times 10^{-31}$ Kg es la masa efectiva del electrón y n es la densidad electrónica del material, la cual se obtiene a partir de la ecuación 32:

$$n = \frac{N Z \rho}{A} \quad (32)$$

donde $N = 6.023 \times 10^{23}$ partículas/mol es el número de Avogadro, Z es el número de electrones de conducción en un metal o electrones de valencia de un semiconductor, ρ es la densidad del material en g/cm^3 y A es la masa molecular del compuesto en g/mol . Finalmente, la energía del plasmón de volumen se obtiene multiplicando la frecuencia del plasmón por la constante de Planck $\hbar = 6.58 \times 10^{-16}$ eV como se muestra en la ecuación 33.

$$E_p = \hbar \omega_p \quad (33)$$

Como referencia, se realizó el cálculo de la energía de plasmón de materiales conocidos como grafito, carbón amorfo, diamante y oro. Partiendo de la configuración electrónica del carbono:

$$\text{C}^6: 1s^2, 2s^2, 2p^2 \quad \quad \quad 4 \text{ electrones de valencia}$$

El grafito y el diamante son alótropos del carbono, tienen el mismo número de electrones de valencia y solo difieren en la hibridación que presentan sus átomos, sp^3 en el diamante y sp^2 en el grafito.

La densidad electrónica n para grafito y diamante va a depender de la densidad específica de cada uno, afectando la energía del plasmón:

Diamante $\rho = 3.53 \text{ g/cm}^3$:

$$n = \frac{N Z \rho}{A} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 4 e \cdot 3.53 \text{ g/cm}^3}{12 \text{ g/mol}} = 7.08 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{7.08 \times 10^{29} \text{ m}^{-3} (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}} \right)^{\frac{1}{2}} = 4.76 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$E_p = \hbar \omega_p = (6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}) (4.76 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}) = 31.32 \text{ eV}$$

El valor experimental reportado de energía del plasmón del diamante es: 34 eV (Egerton 2011)

Grafito $\rho = 2.23 \text{ g/cm}^3$:

$$n = \frac{N Z \rho}{A} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 4 e \cdot 2.23 \text{ g/cm}^3}{12 \text{ g/mol}} = 4.47 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{4.47 \times 10^{29} \text{ m}^{-3} (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}} \right)^{\frac{1}{2}} = 3.77 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$E_p = \hbar \omega_p = (6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}) (3.77 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}) = 24.8 \text{ eV}$$

Carbón $\rho = 2.23 \text{ g/cm}^3$:

$$n = \frac{N Z \rho}{A} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 4 e \cdot 1.95 \text{ g/cm}^3}{12 \text{ g/mol}} = 3.91 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3.91 \times 10^{29} \text{ m}^{-3} (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}} \right)^{\frac{1}{2}} = 3.52 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$E_p = \hbar \omega_p = (6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}) (3.52 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}) = 23.2 \text{ eV}$$

Oro $\rho = 19.3 \text{ g/cm}^3$:

$$n = \frac{N Z \rho}{A} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 11 e \cdot 19.3 \text{ g/cm}^3}{197 \text{ g/mol}} = 6.48 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{6.48 \times 10^{29} \text{ m}^{-3} (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}} \right)^{\frac{1}{2}} = 4.5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$E_p = \hbar \omega_p = (6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}) (4.5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}) = 29.9 \text{ eV}$$

El valor experimental reportado para la energía del plasmón del grafito es: 26 eV (Duarte-Moller *et al.* 1999). En la tabla 7 se comparan la energías de plasmón calculadas de los alótopos de carbono y el oro con las observadas experimentalmente. Con excepción de la energía de plasmón del carbono que coincide exactamente el valor calculado con el observado, en los demás ejemplos la energía calculada esta de 1 a 2 eV por debajo de la observada.

Tabla 7. Energía del plasmón de volumen de alótopos de carbono y oro.

Elemento	Material	Fórmula	ρ (g/cm ³)	Z (e ⁻)	ω_P (10 ¹⁶ s ⁻¹)	E_P (Calc.) (eV)	E_P (Exp) (eV)
C	Diamante	C sp ³	3.53	4	4.76	31.3	34
	Grafito	C sp ²	2.23	4	3.77	24.8	26
	Carbono	C sp	1.95	4	3.52	23.2	23
Au	Oro	Au ⁰	19.3	11	4.51	29.9	32

En el caso del α -diásporo AlO(OH), se obtiene el número de electrones de valencia a partir de la configuración electrónica de cada elemento:



$$3 + 6 + (6 + 1) = 16 \text{ electrones de valencia.}$$

Con este dato se calcula ahora la densidad electrónica n del material.

$$n = \frac{N Z \rho}{A} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 16 e \cdot 3.38 \text{ g/cm}^3}{60 \text{ g/mol}} = 5.42 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

La frecuencia del plasmón de volumen para el diásporo es:

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{5.42 \times 10^{29} m^{-3} (1.602 \times 10^{-19} C)^2}{8.85 \times 10^{-12} C^2 / Nm^2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} Kg} \right)^{\frac{1}{2}} = 4.15 \times 10^{16} s^{-1}$$

La energía del plasmón de volumen del diásporo es:

$$E_p = \hbar \omega_p = (6.58 \times 10^{-16} eV \cdot s) (4.15 \times 10^{16} s^{-1}) = 27.3 eV$$

La frecuencia del plasmón de superficie es:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} = \frac{4.15 \times 10^{16} s^{-1}}{\sqrt{2}} = 2.93 \times 10^{16} s^{-1}$$

La energía del plasmón de superficie del diásporo es:

$$E_p = \hbar \omega_p = (6.58 \times 10^{-16} eV \cdot s) (2.93 \times 10^{16} s^{-1}) = 19.3 eV$$

Siguiendo el procedimiento descrito, se calcularon las energías de plasmón de volumen de los demás minerales con las ecuaciones 31, 32 y 33 que corresponden al modelo del electrón libre, obteniendo los valores de la tabla 8. A diferencia de los ejemplos con los alótropos de carbono, donde la energía experimental es mayor que la calculada; para los diferentes minerales las energías observadas están de 1.5 a 5.7 eV por debajo de las teóricas. Estas diferencias se pueden explicar debido a varios efectos como son la transferencia directa de energía del haz incidente a electrones atómicos por medio de colisiones inelásticas que crean un amortiguamiento de las oscilaciones que originan el plasmón. También se puede tener una polarización de los electrones de enlace que reduce la energía de resonancia del plasmón por debajo del valor para los electrones libres (Egerton 2011). Finalmente se tienen transiciones interbandas en metales de transición, en los cuales los electrones *d* no están

completamente libres para tomar parte en las oscilaciones colectivas, especialmente en metales de transición con número atómico entre 22 y 29 como es el caso del hierro ($Z=25$) y manganeso ($Z=26$) en los que se ha reportado una energía experimental menor a la calculada (Egerton 2009).

Tabla 8. Energía del plasmón de volumen de minerales.

Metal	Mineral	Fórmula	ρ (g/cm ³)	Z (e ⁻)	ω_P (10 ¹⁶ s ⁻¹)	E_P (Calc) (eV)	E_P (Exp) (eV)
Al	Zafiro	α -Al ₂ O ₃	4.0	24	4.27	28.1	26
	Diásporo	α -AlO(OH)	3.4	16	4.15	27.3	25
Mn	Pirolusita	β -MnO ₂	4.7	19	4.21	27.7	26
	Grutita	α -MnO(OH)	4.1	20	4.03	26.5	25
Fe	Hematita	α -Fe ₂ O ₃	5.3	30	4.36	28.7	23
	Goethita	α -FeO(OH)	3.8	19	3.94	25.9	22

4.4.2 Cálculos del espesor de la muestra

En primer lugar se calculó el camino libre medio inelástico del diamante utilizando, el programa IMFP (Inelastic Mean Free Path) de Mitchell y Schaffer (2005) para Mat Lab (apéndice C), el cual aplica las ecuaciones de Malis *et al.* (1988) y Yakubovskii *et al.* (2008b).

Los resultados que se muestran en la tabla 9 se obtuvieron variando los semiángulos de convergencia y recolección α y β respectivamente. Para el cálculo se considero la energía del haz incidente $E_0 = 100$ keV reportada por Servis *et al.* (1998) para la obtención del espectro y la densidad del diamante de 3.52 g/cm³ (Egerton 2011).

Tabla 9. Camino libre medio inelástico del diamante.

λ (nm) del diamante $E_0 = 100$ keV.			
Ángulos (mrad)		Mat Lab	
α	β	Ec. Malis	Ec. Iakoubovskii
5	20	100.2	97.5
10	20	101.2	97.5
15	20	103.2	97.5
20	20	109.3	97.5
20	15	103.2	97.5
20	10	101.2	97.5
20	5	100.2	97.5

Como se observa en los resultados, el valor del camino libre medio inelástico calculado con la ecuación de Malis *et al.* (1988) varía en función de los semiángulos, alcanzando un máximo de 109.3 nm para α y β de 20 mrad, a diferencia de la ecuación de Iakoubovskii *et al.* (2008b) con la cual el valor de λ se mantiene constante en 97.5 nm entre 5 y 20 mrad para ambos semiángulos. Iakoubovskii *et al.* (2008b) reportan un camino libre medio inelástico para el diamante de 112 nm obtenido a $E_0 = 200$ keV. De acuerdo con Egerton (2011) a $E_0 = 100$ keV λ es 1.45 veces menor que a 200 keV, por lo tanto se esperaría un valor de 77.3 nm y el resultado obtenido con la ecuación de Iakoubovskii *et al.* (2008b) de 97.5 nm, es el más cercano y confiable, coincidiendo con la recomendación de Zhang *et al.* (2012).

Con el objetivo de comparar el resultado de los diferentes métodos de cálculo entre sí y con algunos valores reportados, se ha tomado como referencia el espectro EELS del diamante obtenido por Servis *et al.* (1998) con un microscopio CM20 y un detector 666 Gatan Parallel con un haz incidente de 100 keV. Dicho espectro que se encuentra en la base de datos <http://pc->

web.cemes.fr/eelsdb/, fue analizado con el programa Digital Micrograph de Gatan, con el cual, se calibró la posición del pico de cero pérdidas y posteriormente se calculó el espesor relativo con la opción Log-ratio (relative) obteniendo un valor de $t = 0.6 \lambda$. A partir del valor estimado para el camino libre medio inelástico del diamante $\lambda = 97.5 \text{ nm}$, se calculó el espesor absoluto de la muestra por medio de la relación del espesor relativo $t = 0.6 \lambda$, obteniendo $t = 58.5 \text{ nm}$. Alternativamente se calculó el espesor de la muestra de diamante de Servin *et al.* (1998) directamente en el espectro de bajas pérdidas con las diferentes rutinas del programa Digital Micrograph para tal propósito, obteniendo los resultados de la tabla 10.

Tabla 10. Espesor absoluto del diamante.

t (nm) del diamante <i>E₀ = 100 keV.</i>				
Ángulos		Digital Micrograph		
α	β	Log-ratio (absolute)	Kramers-Kronig sum rule	Kramers-Kronig analysis
5	20	50.3	42.8	42.2
10	20	50.3	42.8	42.2
15	20	50.3	42.8	42.2
20	20	50.3	42.8	42.2
20	15	47.8	40.4	39.8
20	10	44.6	37.4	36.9
20	5	40.0	33.3	32.7

Se aplicaron las rutinas Log-ratio (absolute), Kramers-Kronig sum rule y Kramers-Kronig analysis que utiliza la regla de suma para calcular el espesor. Al comparar los resultados se observa que el espesor varía principalmente en función del semiángulo de recolección β . Aun así, con la rutina Log-ratio (absolute) se obtiene un espesor de $t = 50.3 \text{ nm}$, el más aproximado al valor calculado con la

relación $t = 0.6 \lambda = 58.5 \text{ nm}$, nuevamente de acuerdo con la recomendación de Zhang *et al.* (2012) de utilizar la ecuación de Iakoubovskii *et al.* (2008b) para calcular el camino libre medio inelástico y la rutina Log-ratio para el espesor. Continuando con el análisis de Kramers-Kronig del espectro de diamante de Servis *et al.* (1998), se restaron las múltiples dispersiones con la rutina “Fourier-log” del sub menú “Remove plural scattering” del programa Digital Micrograph obteniendo el espectro delineado de la figura 52, donde se observa el pico del plasmón de diamante en 33 eV. Dicha rutina también remueve las cuentas del pico de cero pérdidas de forma automática. Posteriormente, con dicho espectro será calculada la constante dieléctrica utilizando el método de Kramers-Kronig.

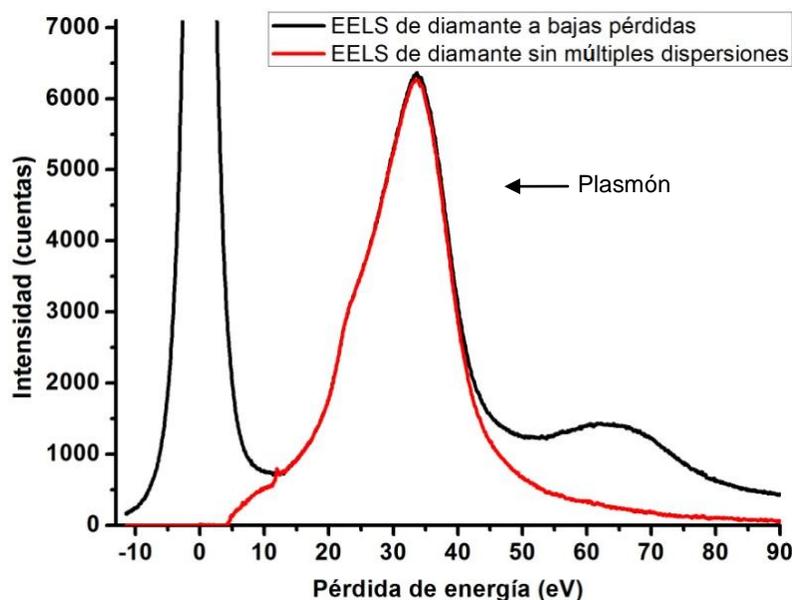


Figura 52. Espectro de pérdida de energía de electrones del diamante. Región de bajas pérdidas con remoción de múltiples dispersiones con la rutina Fourier-Log del programa Digital Micrograph.

Tomando como referencia los procedimientos aplicados para el diamante, se procedió al cálculo del espesor de las muestras de los minerales diásporo $\alpha\text{-AlO(OH)}$, zafiro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, grutita $\alpha\text{-MnO(OH)}$, pirolusita $\beta\text{-MnO}_2$, goethita $\alpha\text{-FeO(OH)}$ y hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que fueron analizados por espectroscopía de pérdida de energía de electrones EELS.

Primero se calibró la posición del pico de cero pérdidas del espectro EELS de cada mineral para calcular el espesor relativo de cada muestra (tabla 10) con la rutina "Log-ratio (relative)" del programa Digital Micrograph. Posteriormente se restaron las múltiples dispersiones de cada espectro con la rutina "Fourier-log" del sub menú "Remove plural scattering" del programa Digital Micrograph como se observa en las siguientes graficas. Para el caso del diásporo $\text{AlO}(\text{OH})$, en la figura 53 se observa el pico del plasmón en 25 eV y los picos correspondientes a las transiciones $L_{2,3}$ y L_1 del aluminio alrededor de 77 y 100 eV. Al restar las múltiples dispersiones junto con el pico de cero pérdidas, la forma del espectro permanece igual y solamente hay una disminución de la intensidad después del pico del plasmón en comparación con el espectro original. Esto indica que en general no hay contribuciones significativas por efecto de dispersiones secundarias en la muestra que pudieran aparecer como picos adicionales.

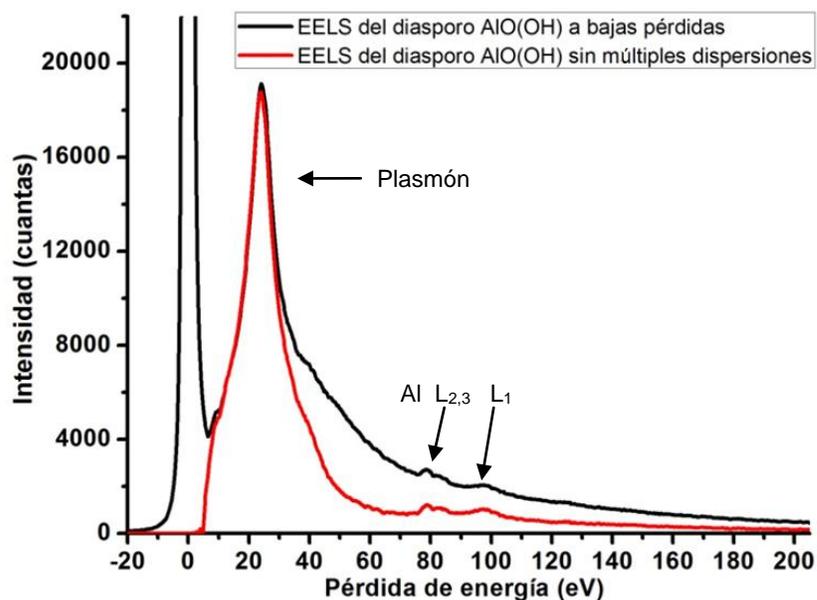


Figura 53. Espectro de pérdida de energía de electrones del diásporo. Región de bajas pérdidas con remoción de múltiples dispersiones con la rutina Fourier-Log del programa Digital Micrograph.

El número atómico efectivo Z_{eff} del diásporo α -AlO(OH) se calculó con las fracciones atómicas de aluminio, oxígeno e hidrógeno de 0.45, 0.53 y 0.016 respectivamente.

$$Z_{eff} = \frac{(0.45 \cdot 13^{1.3}) + (0.53 \cdot 8^{1.3}) + (0.016 \cdot 1^{1.3})}{(0.45 \cdot 13^{0.3}) + (0.53 \cdot 8^{0.3}) + (0.016 \cdot 1^{0.3})} = 10.4$$

En la gráfica de la figura 54, se muestran el espectro de bajas pérdidas del zafiro α -Al₂O₃ y el espectro resultante al remover las múltiples dispersiones así como las cuentas del pico de cero pérdidas. Al restar las múltiples dispersiones solo disminuye la intensidad del espectro después del pico del plasmón, pero en general conserva su forma como en el caso del diásporo. En el espectro se observa el pico del plasmón del zafiro en 26 eV y la línea L₁ del aluminio alrededor de 105 eV. Al capturar la región entre 70 y 120 eV se observa de nuevo la línea L₁ del aluminio además de las líneas L_{2,3} alrededor de 77 eV.

El número atómico efectivo Z_{eff} de los óxidos de aluminio, zafiro y alúmina Al₂O₃, se calculó con las fracciones atómicas de aluminio (0.53) y de oxígeno (0.47).

$$Z_{eff} = \frac{(0.53 \cdot 13^{1.3}) + (0.47 \cdot 8^{1.3})}{(0.53 \cdot 13^{0.3}) + (0.47 \cdot 8^{0.3})} = 10.8$$

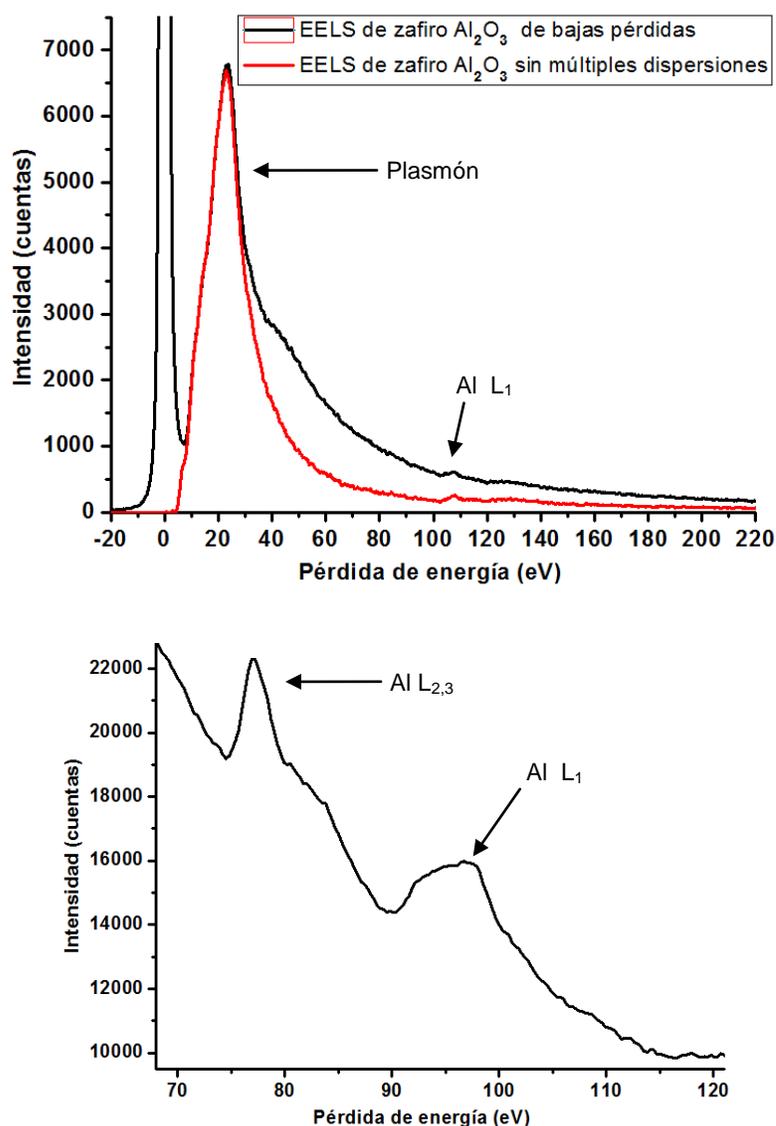


Figura 54. Espectro de pérdida de energía de electrones del zafiro. Región de bajas pérdidas con remoción de múltiples dispersiones con la rutina Fourier-Log del programa Digital Micrograph (arriba), amplificación de las líneas L_{2,3} y L₁ del aluminio (abajo).

En la figura 55 se muestra el espectro de pérdidas de energía de la alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la región de bajas pérdidas. En el espectro se aprecia el pico del plasmón a 26 eV y el pico de las líneas L_{2,3} del aluminio. En la captura de la zona entre 65 y 140 eV se observa de nuevo el pico de las líneas L_{2,3} del aluminio

alrededor de 77 eV y el pico de la línea L_1 cerca de 100 eV. Al restar las múltiples dispersiones se observa una disminución de la intensidad del espectro por debajo del pico del plasmón.

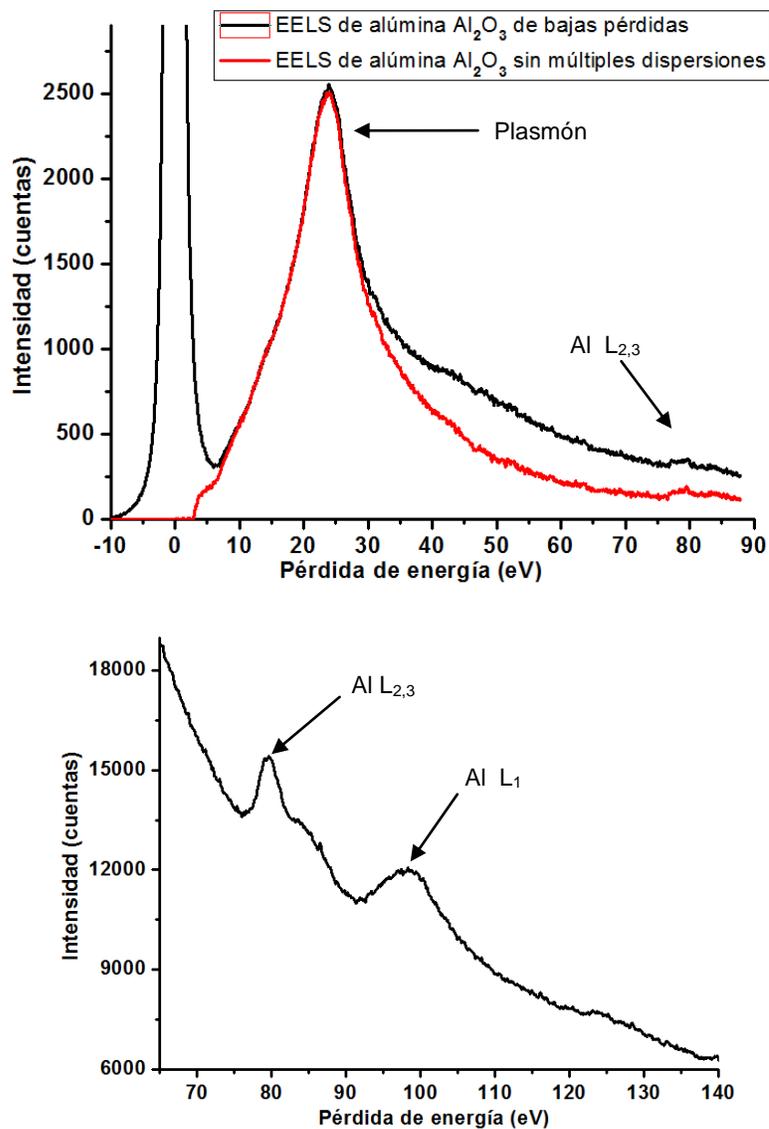


Figura 55. Espectro de pérdida de energía de electrones de la alúmina. Región de bajas pérdidas con remoción de múltiples dispersiones con la rutina Fourier-Log del programa Digital Micrograph (arriba), amplificación de las líneas $L_{2,3}$ y L_1 del aluminio (abajo).

En la figura 56 se muestra el espectro EELS de la grutita α -MnO(OH) en la región de bajas pérdidas. En el espectro se observa el pico del plasmón en 25 eV seguido de los pico de las líneas $M_{2,3}$ del manganeso. Entre el pico de cero pérdidas y el pico del plasmón se observa un pico adicional en 9 eV que es característico de metales de transición y que en este caso corresponde a las líneas $M_{4,5}$ del manganeso (Egerton 2011). De igual forma que en las muestras anteriores, al restar las múltiples dispersiones, disminuye la intensidad del espectro después del pico del plasmón sin verse alterada la forma de los picos.

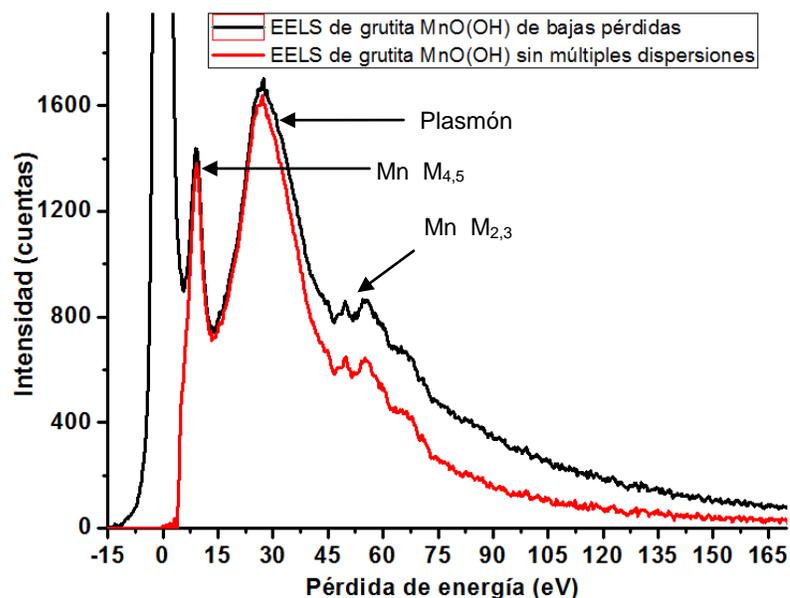


Figura 56. Espectro de pérdida de energía de electrones de la grutita. Región de bajas pérdidas con remoción de múltiples dispersiones con la rutina Fourier-Log del programa Digital Micrograph.

El número atómico efectivo Z_{eff} de la grutita α -MnO(OH) se calculó con las fracciones atómicas del manganeso (0.625), oxígeno (0.364) e hidrógeno (0.011).

$$Z_{eff} = \frac{(0.625 \cdot 25^{1.3}) + (0.364 \cdot 8^{1.3}) + (0.011 \cdot 1^{1.3})}{(0.625 \cdot 25^{0.3}) + (0.364 \cdot 8^{0.3}) + (0.011 \cdot 1^{0.3})} = 20.02$$

El espectro EELS de la pirolusita $\beta\text{-MnO}_2$ que se muestra en la figura 57, presenta un pico de plasmón en 26 eV así como el pico de las líneas $M_{2,3}$ del manganeso alrededor de 56 eV. Al igual que en el espectro de la manganita, se observa un pico a 9 eV, entre el pico de cero pérdidas y el pico del plasmón, que corresponde con la línea $M_{4,5}$ del manganeso (Egerton 2011). Al restar las múltiples dispersiones, se observa una disminución en la intensidad del espectro, poco antes del punto máximo del pico del plasmón.

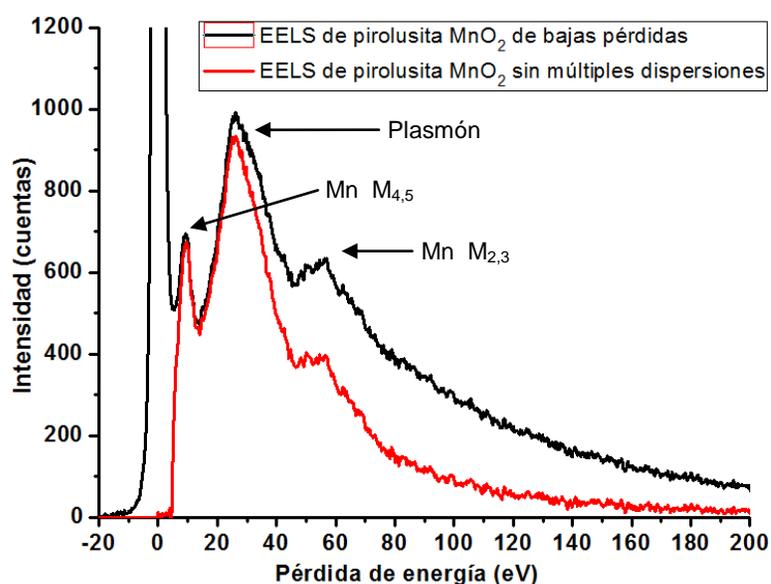


Figura 57. Espectro de pérdida de energía de electrones de la pirolusita. Región de bajas pérdidas con remoción de múltiples dispersiones con la rutina Fourier-Log del programa Digital Micrograph.

El número atómico efectivo Z_{eff} de la pirolusita $\beta\text{-MnO}_2$ se calculó con las fracciones atómicas del manganeso (0.63) y oxígeno (0.37).

$$Z_{eff} = \frac{(0.63 \cdot 25^{1.3}) + (0.37 \cdot 8^{1.3})}{(0.63 \cdot 25^{0.3}) + (0.37 \cdot 8^{0.3})} = 20.02$$

En la figura 58 se muestra el espectro EELS de la goethita α -FeO(OH) donde se puede observar el pico del plasmón a 23 eV, el pico de las líneas $M_{2,3}$ del hierro a 58 eV y el pico característico de las líneas $M_{4,5}$ del hierro a 7 eV, entre el pico de cero pérdidas y el pico del plasmón, de forma similar que en el caso de la misma línea para el manganeso en los espectros de manganita y pirolusita. A diferencia de los espectros de los minerales de manganeso, al restar múltiples dispersiones se observa una disminución de la intensidad del espectro tanto antes como después del pico del plasmón.

El número atómico efectivo Z_{eff} de la goethita α -FeO(OH) se calculó con las fracciones atómicas del hierro (0.628), oxígeno (0.36) e hidrógeno (0.011).

$$Z_{eff} = \frac{(0.628 \cdot 26^{1.3}) + (0.36 \cdot 8^{1.3}) + (0.011 \cdot 1^{1.3})}{(0.628 \cdot 26^{0.3}) + (0.36 \cdot 8^{0.3}) + (0.011 \cdot 1^{0.3})} = 20.8$$

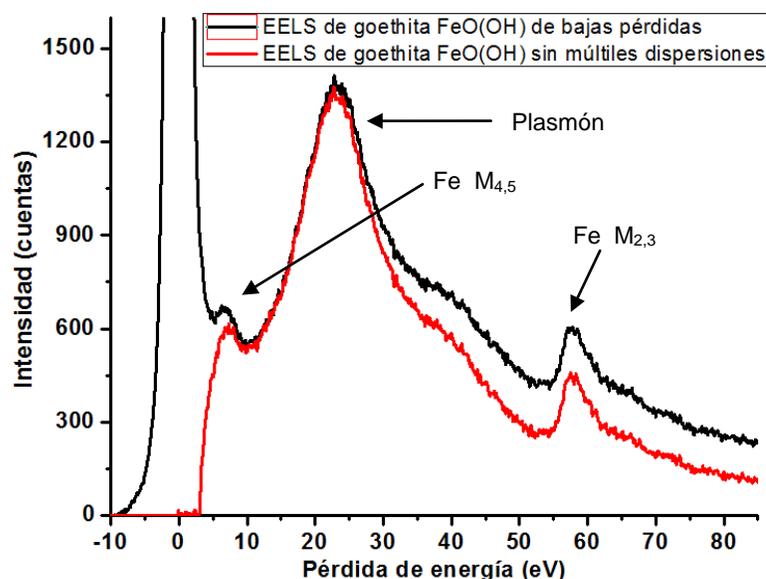


Figura 58. Espectro de pérdida de energía de electrones de la goethita. Región de bajas pérdidas con remoción de múltiples dispersiones con la rutina Fourier-Log del programa Digital Micrograph.

El espectro de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se muestra en la figura 59, presenta un pico de plasmón en 23 eV así como los picos de las líneas $M_{2,3}$ a 5 eV y $M_{4,5}$ a 6.5 eV del hierro. De forma similar al espectro de la goethita, al remover las múltiples dispersiones se observa una disminución en la intensidad del espectro alrededor del pico del plasmón.

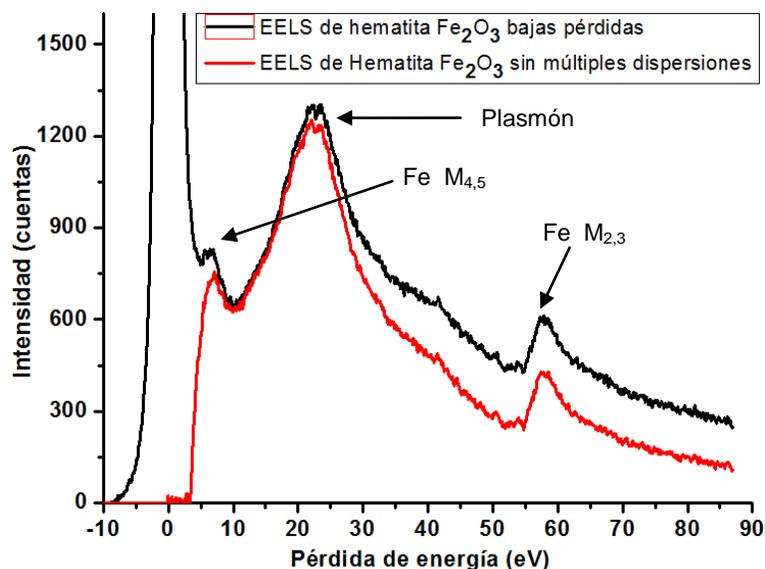


Figura 59. Espectro de pérdida de energía de electrones de la hematita. Región de bajas pérdidas con remoción de múltiples dispersiones con la rutina Fourier-Log del programa Digital Micrograph.

El número atómico efectivo Z_{eff} de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se calculó con las fracciones atómicas del hierro (0.7) y oxígeno (0.3).

$$Z_{eff} = \frac{(0.7 \cdot 26^{1.3}) + (0.3 \cdot 8^{1.3})}{(0.7 \cdot 26^{0.3}) + (0.3 \cdot 8^{0.3})} = 21.8$$

El espesor " t " de todas las muestras fue calculado directamente de los espectros originales con la rutina Log-ratio (relative) debido a que dio mejores resultados para el ejemplo del diamante. Posteriormente, los valores de espesor relativo fueron convertidos a espesor absoluto por medio de la ecuación 19 utilizando el camino libre medio calculado con la ecuación 20 de Iakubovskii *et al.*

(2008). También se calculó el espesor absoluto directamente con la opción Log-ratio (absolute) utilizando el valor de la energía del haz incidente experimental $E_0=300$ keV, los semiángulos de convergencia y recolección $\alpha=20$ mrad y $\beta=20$ mrad y el valor del número atómico efectivo de cada compuesto. Los resultados de los cálculos del espesor, el camino libre medio inelástico λ , la densidad ρ y los números atómicos efectivos Z_{eff} de cada mineral se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Propiedades y espesor de las muestras de minerales.

Mineral	Fórmula	Z_{eff}	λ (nm)	t (rel) Log-ratio	t (abs) Log-ratio (nm)	t (abs) Kra-Kro (nm)	t (abs) promedio
Diásporo	α -AlO(OH)	10.4	172.8	0.82	116	141.7	129 (\pm 18)
Zafiro	α -Al ₂ O ₃	10.8	165.5	0.85	119	140.6	130 (\pm 15)
Alúmina	γ -Al ₂ O ₃	10.8	167.1	0.61	86	101.9	94 (\pm 11)
Grutita	α -MnO(OH)	20.02	162.6	0.56	66	91.1	78 (\pm 18)
Pirolusita	β -MnO ₂	20.03	159.2	1.04	121	165.5	143 (\pm 31)
Goethita	α -FeO(OH)	20.75	168.1	0.54	62	90.8	77 (\pm 20)
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	21.8	154.9	0.71	81	109.9	95 (\pm 21)

Al igual que en el ejemplo del diamante, el espesor absoluto para cada mineral calculado a partir del espesor relativo y el camino libre medio resulta mayor que el obtenido con la función Log-ratio. Para tener un parámetro más confiable, se calculó el promedio y la desviación de los dos valores obtenidos como se muestra en la última columna de la tabla 11. Con este procedimiento se podrán estimar los cambios de espesor en las muestras después de ser irradiadas con el haz de electrones al hacer EELS, especialmente en aquellas que sufren un daño visible en las micrografías de transmisión como se muestra más adelante.

4.4.3 Espectros del borde de ionización K del oxígeno

Para analizar las diferencias entre los minerales con y sin hidrógeno, se obtuvieron los espectros EELS de los óxidos e hidróxidos de aluminio, hierro y manganeso en la región del borde de ionización K del oxígeno. En dicha ventana, se restó la señal de fondo siguiendo el procedimiento estándar de ajuste de una función polinomial antes del borde, extrapolando y sustrayendo está función en la región de interés como se muestra en el ejemplo de la figura 60. La resolución experimental de los espectros EELS se toma usualmente como el valor del ancho del pico a la mitad de la altura máxima FWHM (Full Width at High Maximum) del pico de cero pérdidas (ZLP) sin muestra, el cual resultó de entre 1.0 y 1.5 eV para los espectros recolectados. Adicionalmente se obtuvieron espectros EELS de los hidróxidos a diferentes tiempo para verificar la presencia del pre-pico en 528 eV asociado con los grupos (OH)⁻ y el O₂ (Wirth 1997, Garvie 2012).

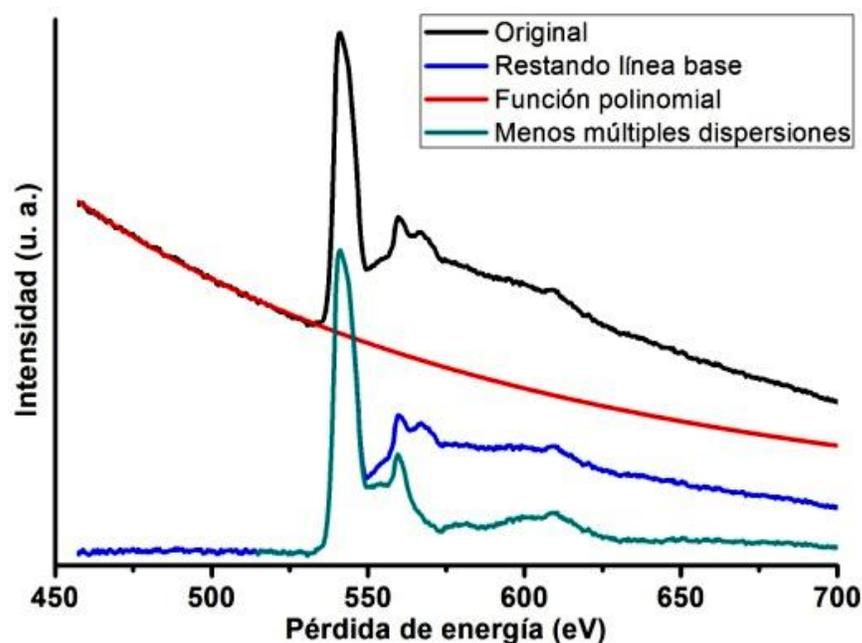


Figura 60. Tratamiento del espectro EELS. Resta de la línea base con una función polinomial y remoción de múltiples dispersiones.

4.4.3.1 Diásporo sobre carbono

La primera captura de espectros EELS se realizó a través de una muestra delgada de diásporo que cubría el carbono de una rejilla para microscopía electrónica de transmisión. Esto permite obtener en una misma ventana la señal de la transición π^* del carbono en 284 eV (Duarte *et al.* 1999) y el borde de ionización K del oxígeno a 532 eV como se muestra en la figura 61. De esta forma se pueden ajustar los espectros del borde de ionización del oxígeno del diásporo y conocer la posición exacta del pre-pico con inicio en 528 eV como se muestra en la figura 62.

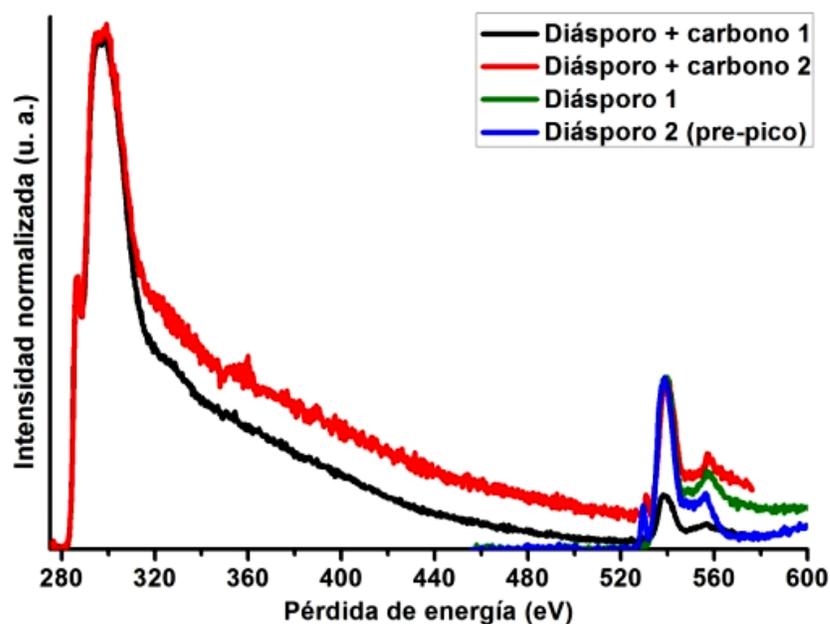


Figura 61. Espectro EELS de diásporo sobre carbono.

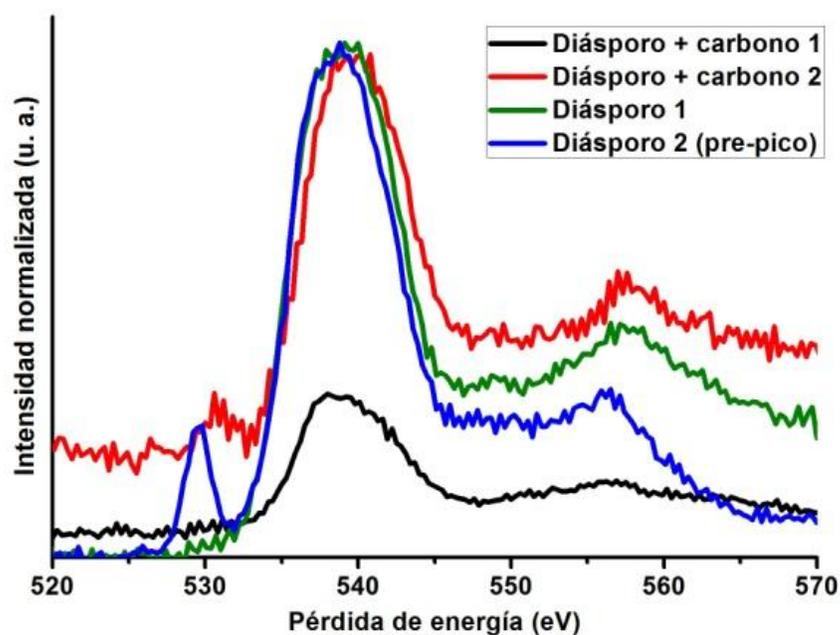


Figura 62. Borde de ionización K del oxígeno del diásporo puro y sobre la rejilla del carbón.

4.4.3.2 Diásporo a diferentes tiempos

Una vez que se determinó la referencia para ajustar los espectros EELS del diásporo en la región del borde de ionización K del oxígeno, se procedió a medir series de espectros sobre un mismo punto a intervalos fijos de tiempo para verificar la presencia del pre-pico en 528 eV. La figura 63 muestra la primera serie de espectros del diásporo recolectados a lapsos de un minuto. Todos los espectros de esta serie presentan el pre-pico con inicio en 528 eV, el cual varía su intensidad de forma aleatoria e independiente del tiempo en el que fueron recolectados. El pico de mayor intensidad con inicio en 532 eV corresponde a las transición σ^* del oxígeno, seguido del pico borde esta en 554 eV (similar a los óxidos) debido a las transiciones hacia orbitales π^* desocupados del oxígeno. Este espectro muestra un pequeño pico adicional con inicio en 549 eV (Egerton 2011).

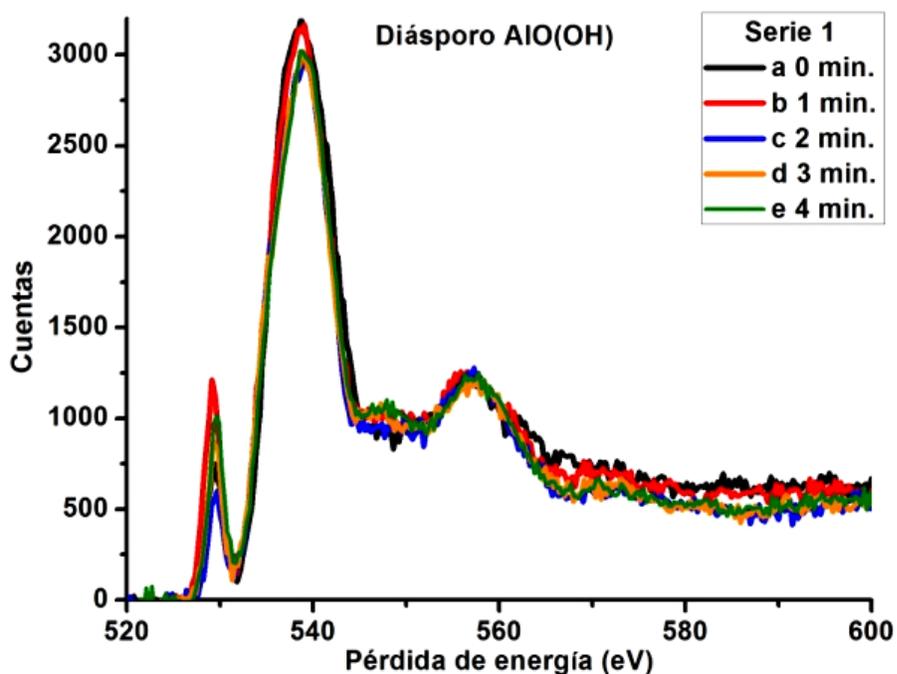


Figura 63. Serie 1 de espectros EELS del diásporo capturados a intervalos de 1 minuto.

En contraste con los espectros de la primera serie, en los espectros de la serie 2 de la figura 64, igualmente recolectados a intervalos de 1 minuto en otra partícula de diásporo en la misma rejilla, no se observa la presencia del pre-pico con inicio en 528 eV. Después de recolectar el primer espectro se registra una disminución en la intensidad del pico mayor, para posteriormente permanecer igual.

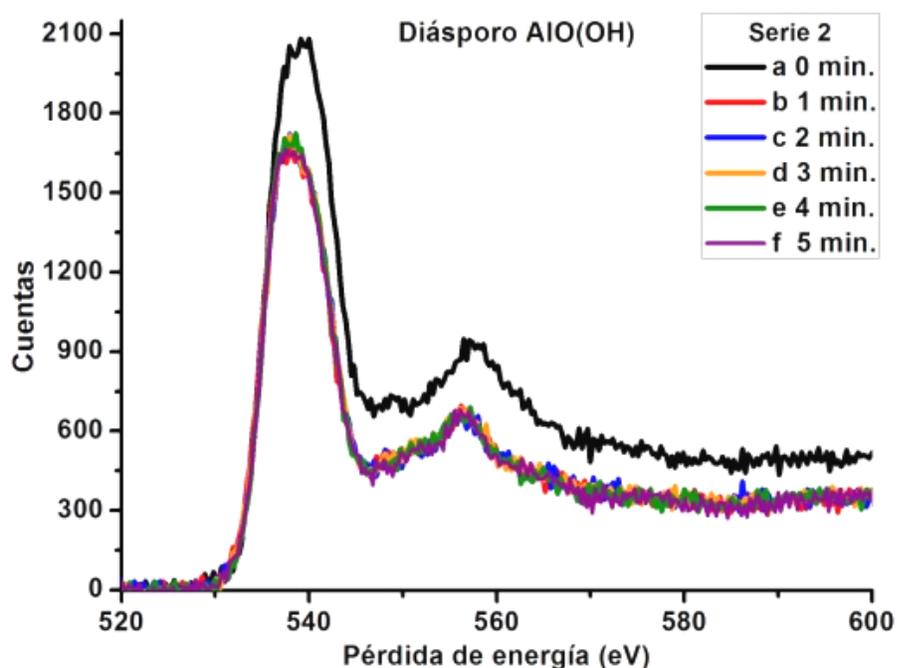


Figura 64. Serie 2 de espectros EELS del diásporo capturados a intervalos de 1 minuto.

Las diferencias entre las dos primeras series de espectros EELS del diásporo, en la que en una aparece el pre-pico y en otra no, se pueden deber a diversos factores como el espesor de la zona analizada o la intensidad del haz incidente. En una tercera serie de espectros, recolectados cada 30 segundos (figura 65) se observa que el pre-pico aparece en la segunda medición y posteriormente desaparece. Esta evidencia apoya la teoría de Garvie (2010) sobre la formación de O_2 en estado gaseoso que ocasiona la aparición del pre-pico. Este comportamiento se verifica en la cuarta serie de espectros obtenidos a intervalos de 15 segundos que se muestran en la figura 66, debido a que nuevamente se observa el pre-pico con inicio en 528 eV después de 30 segundos de irradiación. Por otro lado, aun queda sin explicar el hecho de que en la primera serie de espectros (figura 63) se sigue observando el pre-pico aun después de varios minutos de irradiación.

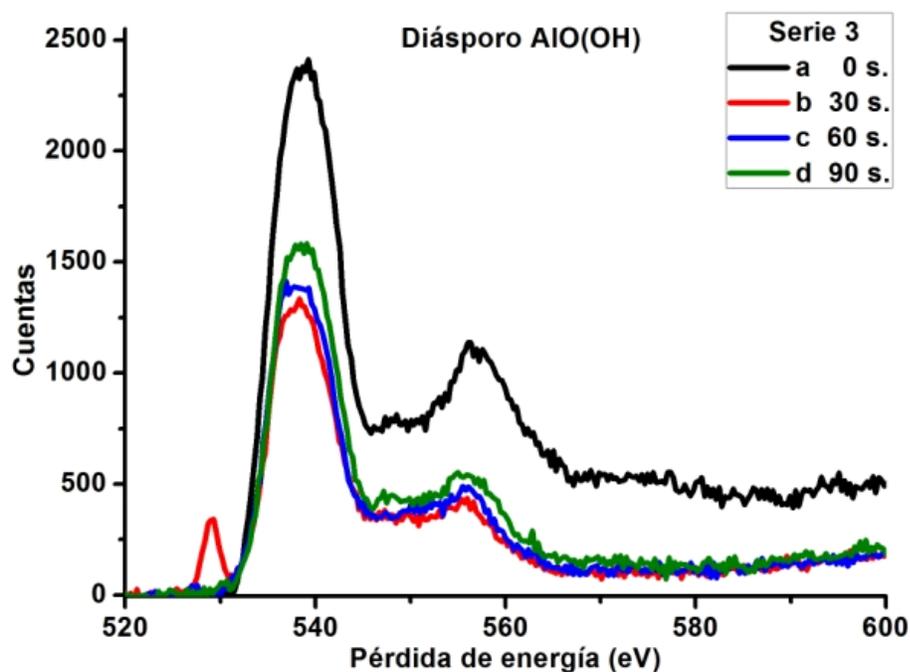


Figura 65. Serie 3 de espectros EELS del diásporo capturados a intervalos de 30 segundos.

El pre-pico con inicio en 528 eV, de acuerdo con Wirth (1997) es ocasionado por un desplazamiento químico del borde de ionización K del oxígeno debido al electrón adicional del átomo de hidrógeno el cual puede ser atribuido a los enlaces de hidrógeno presentes en el mineral. Sin embargo, van Aken *et al.* (1998) y Garvie (2010) han demostrado experimentalmente que el pre-pico del borde K del oxígeno puede aparecer en un intervalo de energías desde 525 hasta 532 eV, aunque comúnmente se presenta a 528 eV, incluso en minerales anhidros como la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), titanía (TiO_2) y aegirina ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$). De acuerdo con Garvie (2010), la presencia de este pre-pico se debe a la formación de O_2 durante la irradiación con electrones, descartando la hipótesis de que sea una medida de la concentración de grupos $(\text{OH})^-$ o H_2O en minerales.

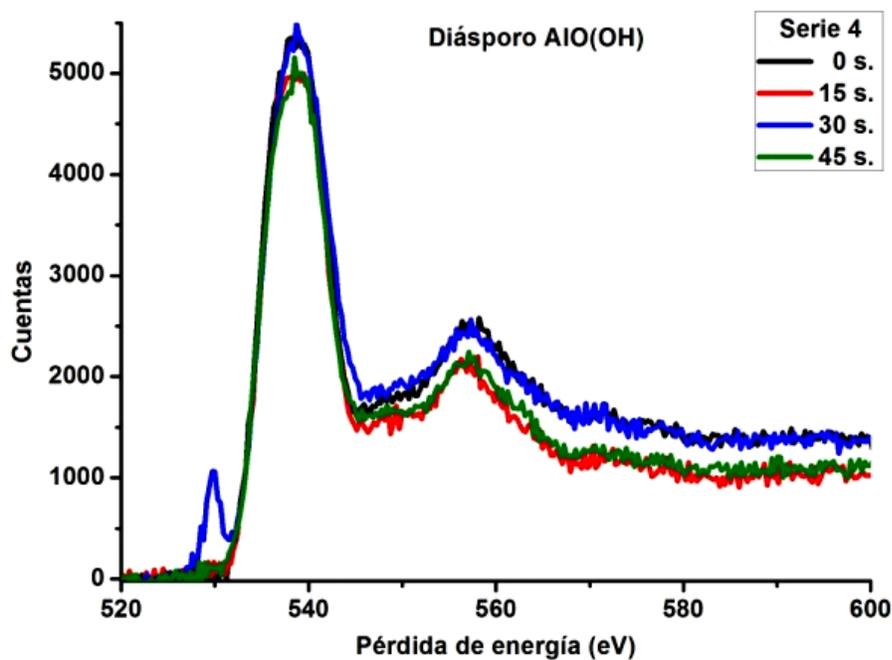


Figura 66. Serie 4 de espectros EELS del diásporo capturados a intervalos de 15 segundos.

La figura 67 muestra el daño ocasionado en la zona que fue irradiada al recolectar los espectros de la cuarta serie. A pesar de la afectación, aun se aprecian los planos atómicos del diásporo en la imagen.

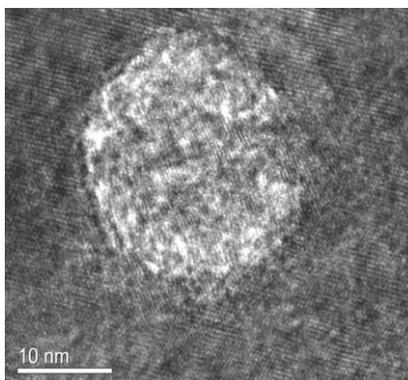


Figura 67. Micrografía electrónica de transmisión del diásporo en la zona irradiada durante la medición de espectros EELS.

4.4.3.3 Minerales de aluminio

En la figura 68 se comparan los espectros EELS del borde de ionización K del oxígeno del diásporo con y sin el pre-pico de 528 eV y zafiro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. También se incluye el espectro EELS de una muestra de alúmina en polvo tipo CG-20 de aldrich, la cual contiene en mayor medida $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ con impurezas de SiO_2 y Fe_2O_3 . Todos los espectros fueron ajustados con el inicio del borde en 532 eV y la intensidad normalizada. En general los espectros de los minerales de aluminio son similares al reportado por Wirth (1997) para alúmina (figura 11b). Los espectros presentan una forma típica de sierra dentada para el borde de oxígeno que inicia en 532 eV, seguido de un pico ancho en la región cercana a 560 eV aproximadamente. Además se aprecia un corrimiento significativo de 1.8 eV entre el máximo de los picos más intensos de los espectros de zafiro y diásporo y de 3.2 eV entre zafiro y alúmina, lo cual se justifica por la diferencia estructural entre los tres compuestos, debido a la sensibilidad del EELS ante el ambiente químico de cada elemento. El diásporo es el único de los tres con grupos $(\text{OH})^-$ y enlaces de hidrógeno, a diferencia de los óxidos, de los cuales, el zafiro presenta una estructura trigonal y la γ -alúmina una estructura cubica (Ishisawa *et al.* 1980, Zhou 1991).

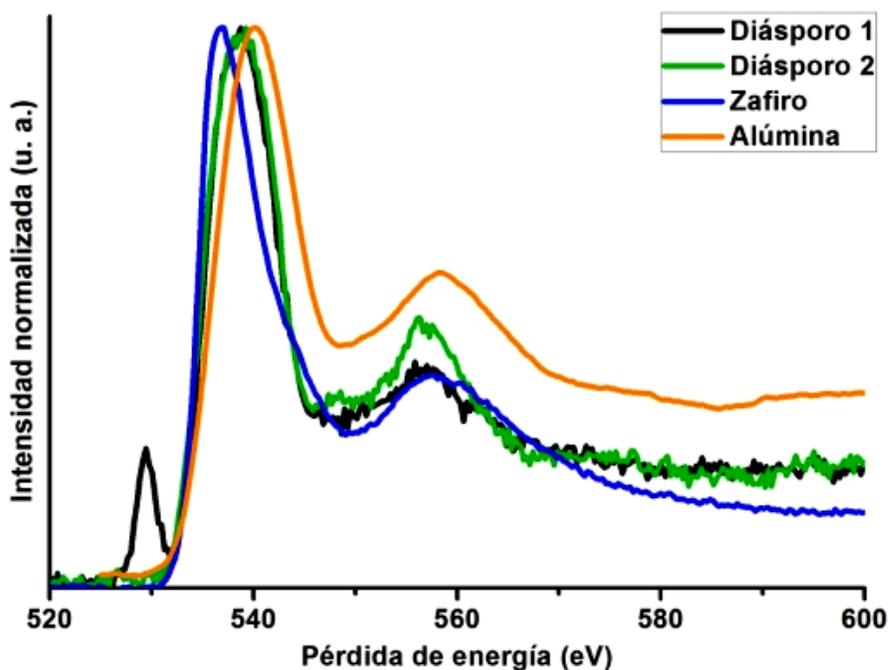


Figura 68. Borde de ionización K del oxígeno en minerales de aluminio.

4.4.3.4 Grutita a diferentes tiempos

De forma similar al diásporo, se obtuvieron espectros EELS para la grutita a diferentes intervalos de tiempo con la finalidad de observar la aparición del pre-pico que inicia a 528 eV que según Wirth (1997) se asocia con la concentración de grupos $(OH)^-$. En la figura 69 se muestra la primera serie de espectros del borde de ionización K del oxígeno de la manganita incluyendo las líneas blancas $L_{2,3}$ del manganeso recolectados a intervalos de 30 segundos. Los espectros fueron alineados de acuerdo al inicio del borde K del oxígeno en 532 eV, coincidiendo aceptablemente el inicio de la línea L_3 del manganeso a 640 eV. Estos espectros no presentan ninguna variación de intensidad, desplazamiento o señal del pre-pico; el cual van Aken *et al.* (1998) atribuye a transiciones de electrones $1s$ a $2p$ en el oxígeno (O^{2-}) debido al carácter covalente que adquiere por el traslape con orbitales $3d$ cuando se combina con metales de transición.

En la figura 70 se muestra la segunda serie de espectros del borde de ionización K del oxígeno y las líneas blancas $L_{2,3}$ del manganeso en la grutita en una zona diferente de la muestra. De igual forma que la serie 1, los espectros fueron alineados de acuerdo al inicio del borde K en 532 eV coincidiendo el inicio del borde L_3 a 640 eV. En estos espectros tampoco se aprecia ninguna variación significativa en desplazamiento, intensidad, o presencia del pre-pico a 528 eV.

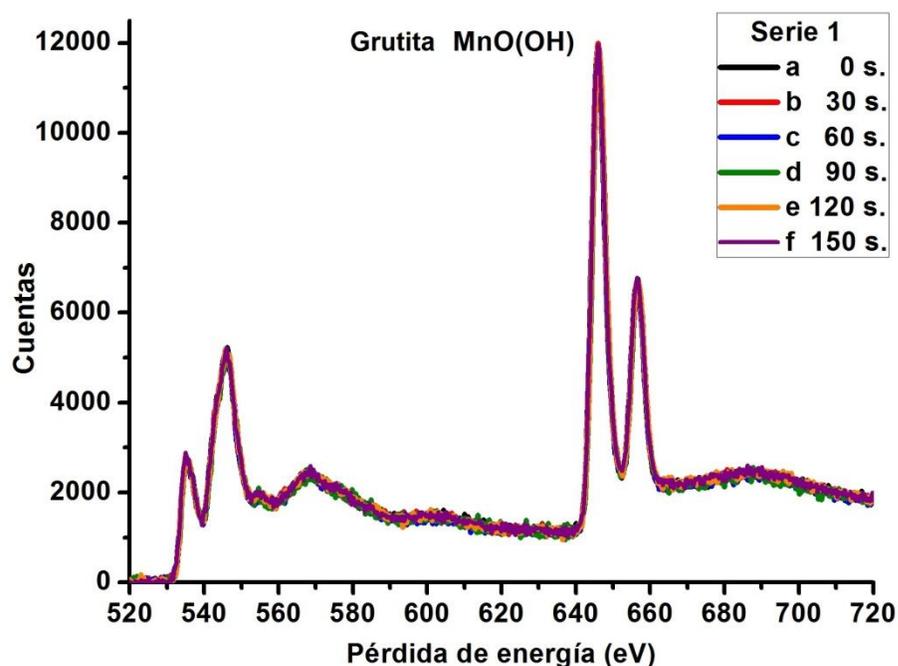


Figura 69. Serie 1 de espectros EELS de grutita capturados a intervalos de 30 segundos.

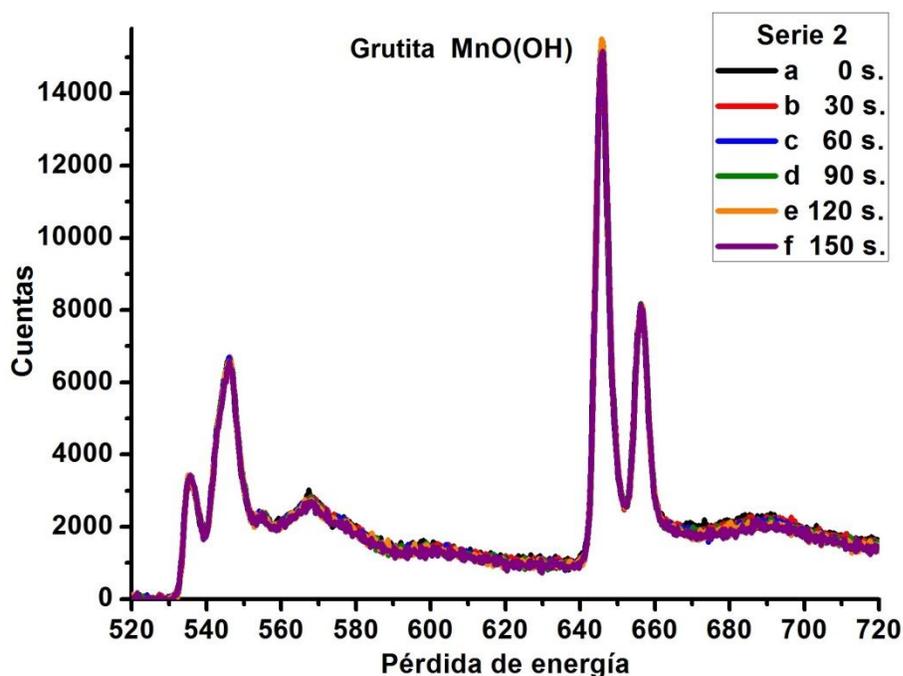


Figura 70. Serie 2 de espectros EELS de grutita capturados a intervalos de 30 segundos.

Al realizar una tercera serie de mediciones EELS de grutita en una zona diferente a las dos anteriores, se obtuvieron los espectros de la figura 71. De igual forma que las series uno y dos, los espectros contiene el borde de ionización K del oxígeno y las líneas blancas L_{2,3} del manganeso. En este caso, tampoco hay indicios del pre-pico en 528 eV pero, a diferencia de las dos primeras series de espectros, se observa una disminución progresiva en la intensidad de los espectros en función del tiempo, debida probablemente notable deterioro de la muestra como se aprecia en la micrografía electrónica de transmisión de la figura 72.

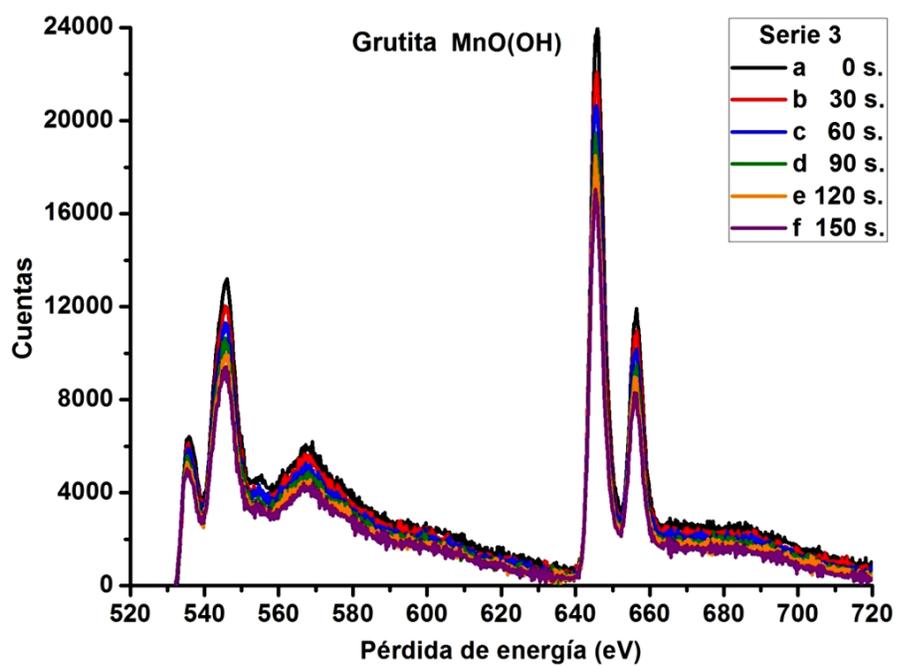


Figura 71. Serie 3 de espectros EELS de manganita capturados a intervalos de 30 segundos.

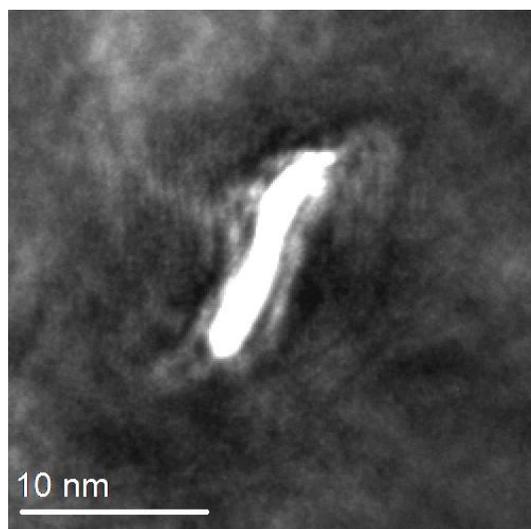


Figura 72. Micrografía electrónica de transmisión de la grutita en la zona irradiada durante la medición de espectros EELS.

4.4.3.5 Minerales de manganeso

En la figura 73 se presentan los espectros EELS con intensidad normalizada de grutita α -MnO(OH), manganita γ -MnO(OH) y pirolusita β -MnO₂ en la región del borde de ionización K del oxígeno y las líneas blancas L_{2,3} del manganeso. La grutita es la fase alfa (grafica color marrón) y la manganita (grafica color negro) es una mezcla de fases de la γ -MnO(OH) con la pirolusita β -MnO₂ (Kohler *et al.* 1997). Los primeros dos picos del espectro EELS pertenecen al borde de ionización K del oxígeno con inicio en 532 eV y la región cercana al borde en 540 eV respectivamente. El segundo pico presenta un desplazamiento de 3 eV entre la grutita y las otras dos fases que coinciden entre sí. A continuación un par de picos desplazados 3 y 9 eV entre los espectros de grutita y los otros dos minerales. Este comportamiento también se observa en el par de picos que forman las líneas blancas de los bordes de ionización L_{2,3} del manganeso a 640 y 652 eV, los cuales conservan la misma relación de intensidades en todos los espectros como se observa en la figura 74. Las líneas blancas son el resultado de la excitación de electrones 2p_{1/2} y 2p_{3/2} hacia estados externos *d* desocupados.

Al observar con detalle el máximo de las líneas L₃ del manganeso se nota un desplazamiento 1.4 eV entre de la manganita y la pirolusita (figura 75) el cual puede ser atribuido a los diferentes estados de oxidación del manganeso, Mn⁺³ en la grutita Mn⁺⁴ en la pirolusita, y la combinación de ambos en la manganita. Los cambios en la energía del umbral de un borde de ionización o los cambios en el umbral entre los diferentes ambientes atómicos (desplazamiento químico), pueden ayudar a distinguir el estado de oxidación del metal y los enlaces atómicos en el sólido (Egerton 2011).

En términos generales, no hay diferencias significativas entre la forma de los espectros o de los picos que se puedan asociar explícitamente a la presencia del hidrógeno, aun cuando la grutita y la manganita contienen grupos $(OH)^-$ y manganeso (un metal de transición) en su estructura, no hay evidencia del pre-pico en 528 eV como reportan Wirth (1997) y van Aken (1998).

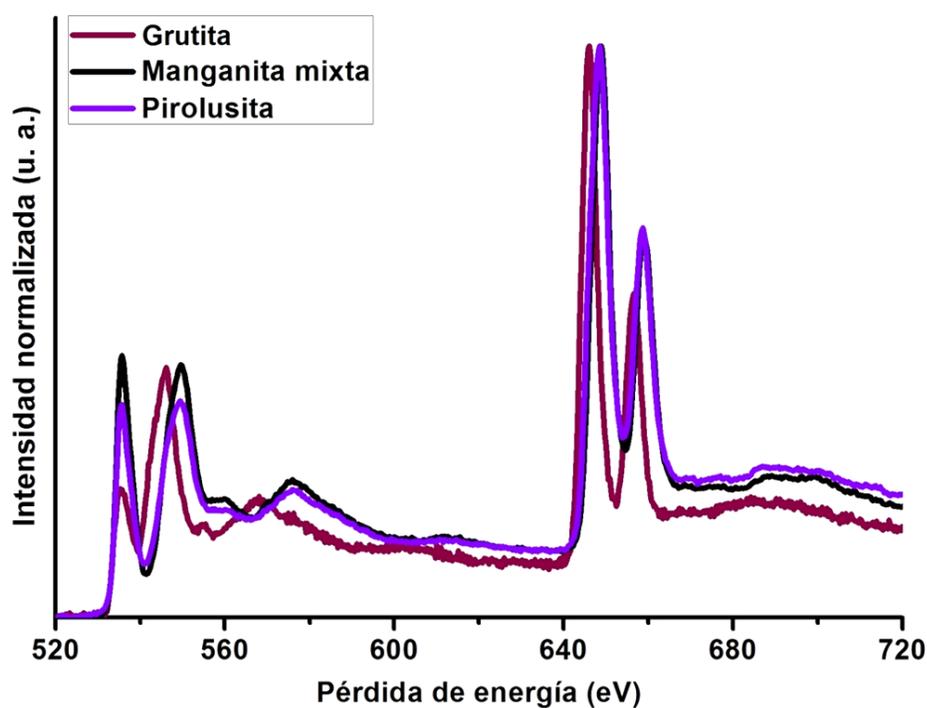


Figura 73. Borde de ionización K del oxígeno y líneas blancas L_{2,3} en minerales de manganeso.

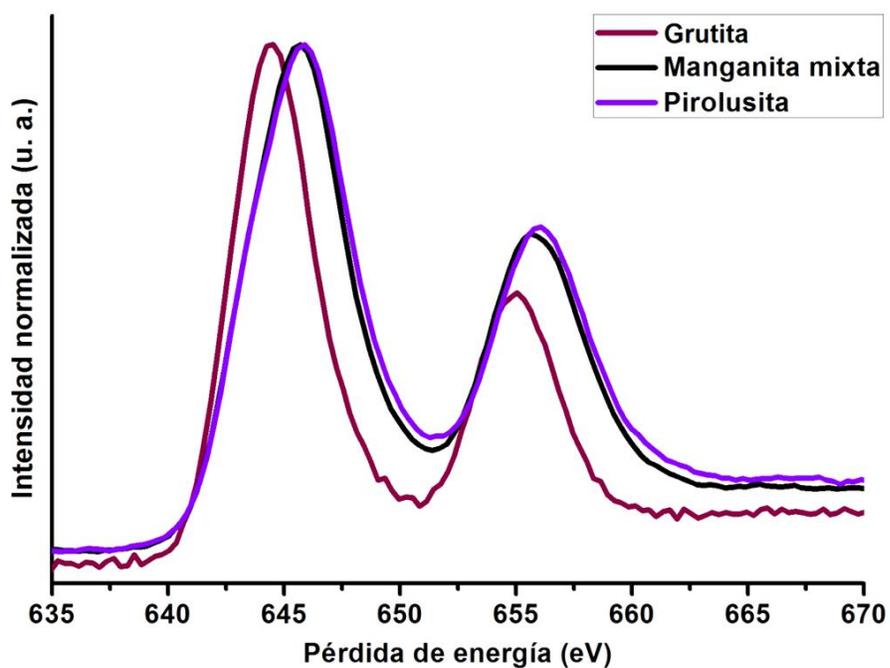


Figura 74. Líneas blancas L_{2,3} en minerales de manganeso.

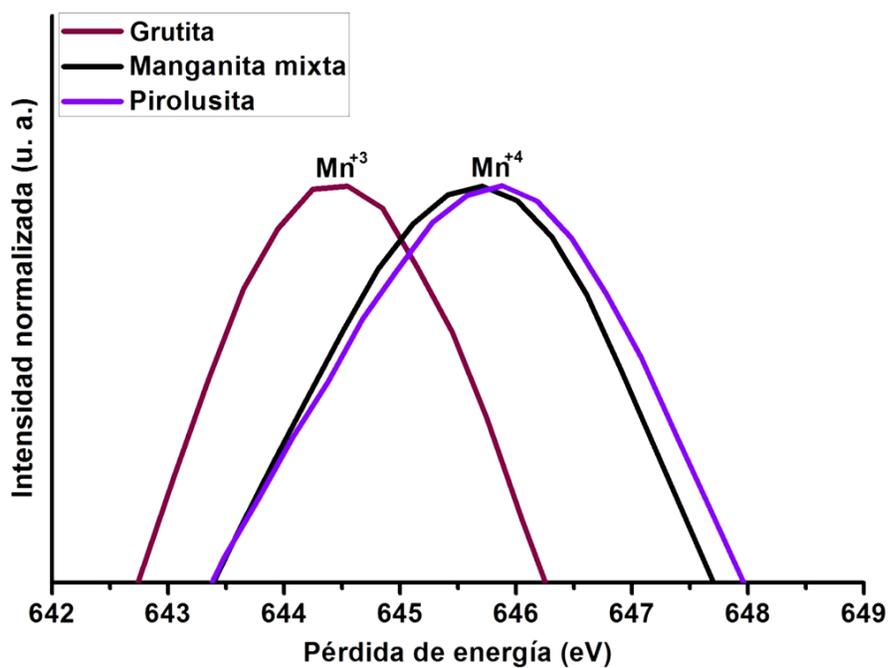


Figura 75. Corrimiento en los máximos de las líneas blancas L_{2,3} de manganeso con diferente estado de oxidación en minerales.

4.4.3.6 Goethita a diferentes tiempos

Siguiendo la metodología empleada para diásporo y grutita, se midieron varias series de espectros del borde de ionización K del oxígeno de la goethita incluyendo las líneas blancas $L_{2,3}$ del hierro. En la figura 76 se muestra la primera serie de espectros, los cuales se obtuvieron a intervalos de 20 segundos y de igual forma que los anteriores, fueron alineados de acuerdo al inicio del borde K del oxígeno en 532 eV, coincidiendo aceptablemente el inicio de la línea L_3 del manganeso a 708 eV. Estos espectros no presentan ninguna variación de intensidad, desplazamiento o señal alguna del mencionado pre-pico.

En la figura 77 se muestra la segunda serie de espectros del borde de ionización K del oxígeno y las líneas blancas $L_{2,3}$ del hierro de la goethita en una zona diferente de la muestra. De igual forma que la serie 1, los espectros fueron alineados de acuerdo al inicio del borde K en 532 eV coincidiendo el inicio del borde L_3 a 708 eV. En estos espectros tampoco se aprecia ninguna variación significativa en desplazamiento, intensidad, o presencia del pre-pico en 528 eV.

La tercera serie de mediciones EELS de goethita se muestra en la figura 78. Estos espectros fueron obtenidos a intervalos de tiempo de 1 y 5 minutos, en una zona de la muestra diferente a las dos primeras series. De igual forma, los espectros contiene el borde de ionización K del oxígeno y las líneas blancas $L_{2,3}$ del hierro. En este caso, tampoco hay indicios del pre-pico en 528 eV pero, a diferencia de las dos primeras series de espectros, se observa un aumento en la intensidad entre el espectro inicial y el recolectado después de 1 minuto, seguido de una disminución en la intensidad del espectro registrado a los 5 minutos. La zona irradiada de la muestra presenta un daño visible como se puede apreciar en la micrografía electrónica de transmisión de la figura 79.

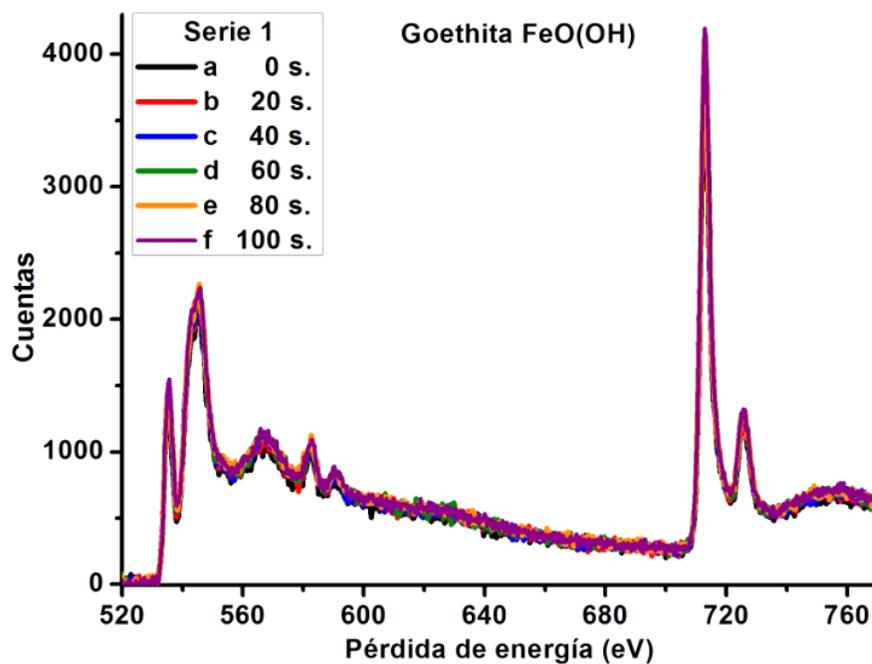


Figura 76. Serie 1 de espectros EELS de goethita capturados a intervalos de 20 segundos.

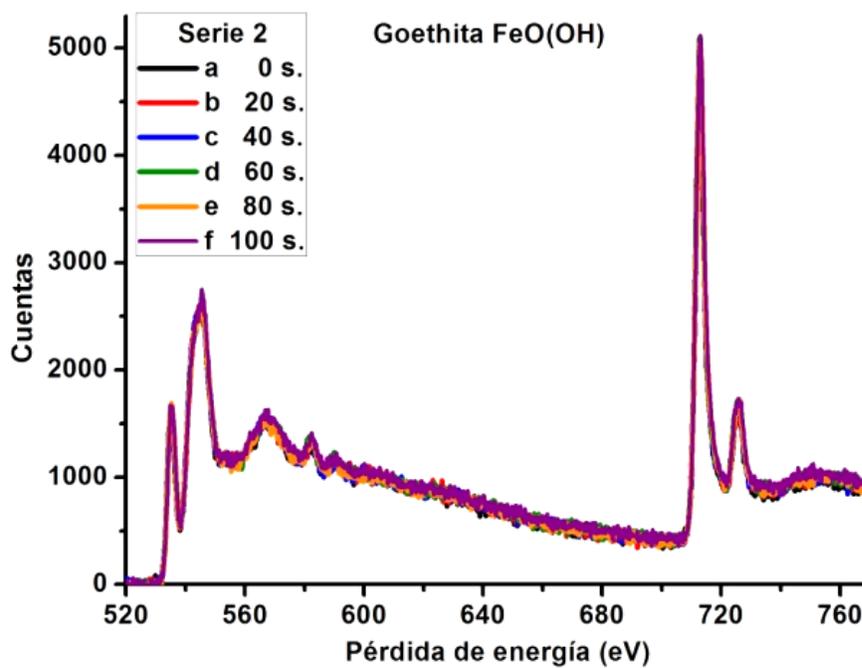


Figura 77. Serie 2 de espectros EELS de goethita capturados a intervalos de 20 segundos.

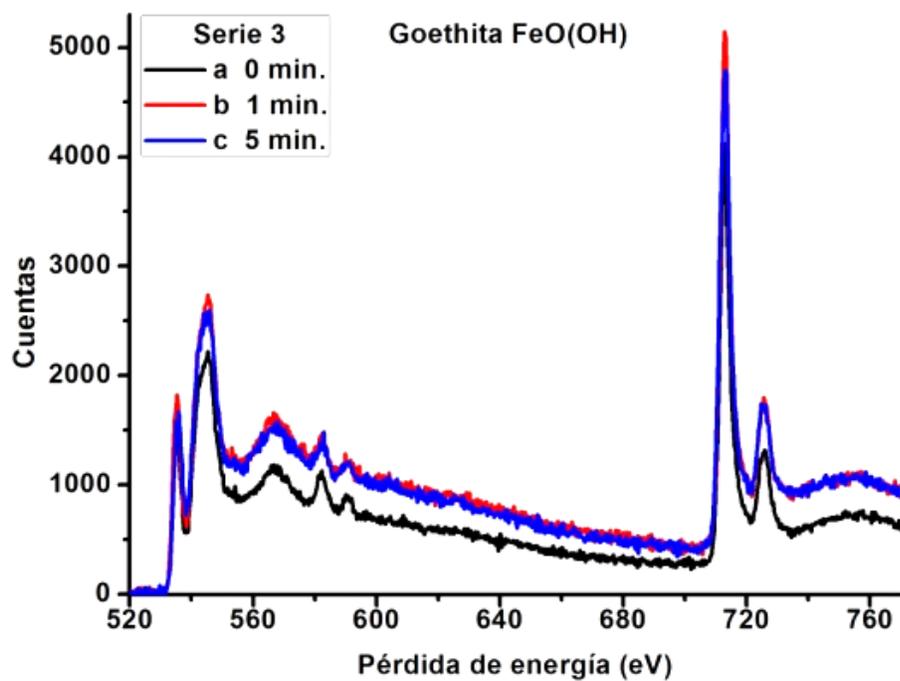


Figura 78. Serie 3 de espectros EELS de goethita capturados a 0, 1 y 5 minutos.

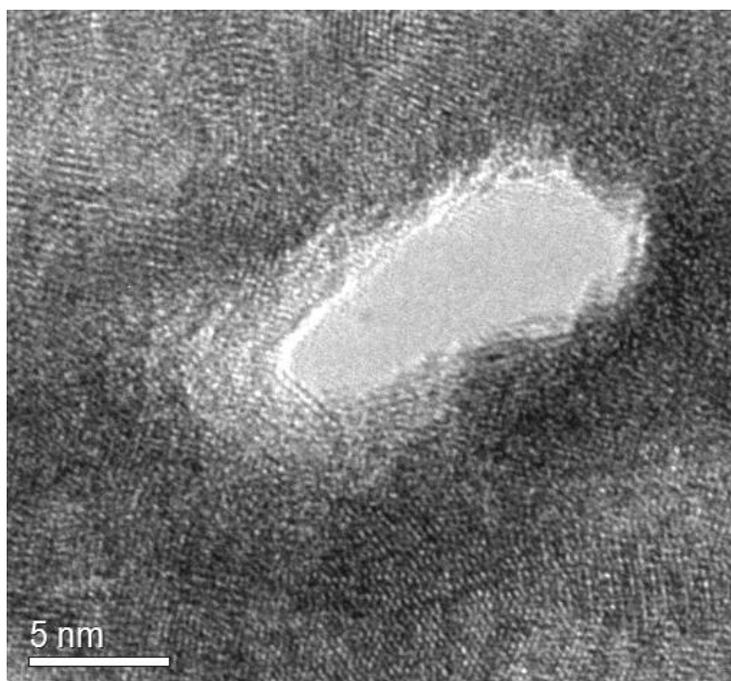


Figura 79. Micrografía electrónica de transmisión de la goethita en la zona irradiada durante la medición de espectros EELS.

4.4.3.7 Minerales de hierro

Los espectros EELS completos de goethita $\alpha\text{-FeO(OH)}$ y hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ajustados de acuerdo al inicio del borde de ionización K del oxígeno a 532 eV se muestra en la figura 80. Dicho ajuste hace coincidir los espectros con el inicio del borde de ionización de la línea L_3 del hierro a 708 eV. Los dos primeros picos del borde de ionización K del oxígeno también presentan la forma de sierra dentada que inicia cerca de 532 eV, seguidos de un pico ancho en la región cercana a 536 eV. El primer pico de la hematita tiene menor intensidad que el respectivo pico de la goethita. Esta tendencia se invierte en los últimos dos picos del espectro, pero en general no hay diferencias significativas en la forma de los espectros. Sobre el desplazamiento de los espectros, el inicio del segundo pico a 536 eV se observa cercano entre goethita y hematita, pero no es representativo. Al igual que en los espectros de los minerales de manganeso, no hay picos adicionales que permitan distinguir entre los compuestos con y sin hidrógeno.

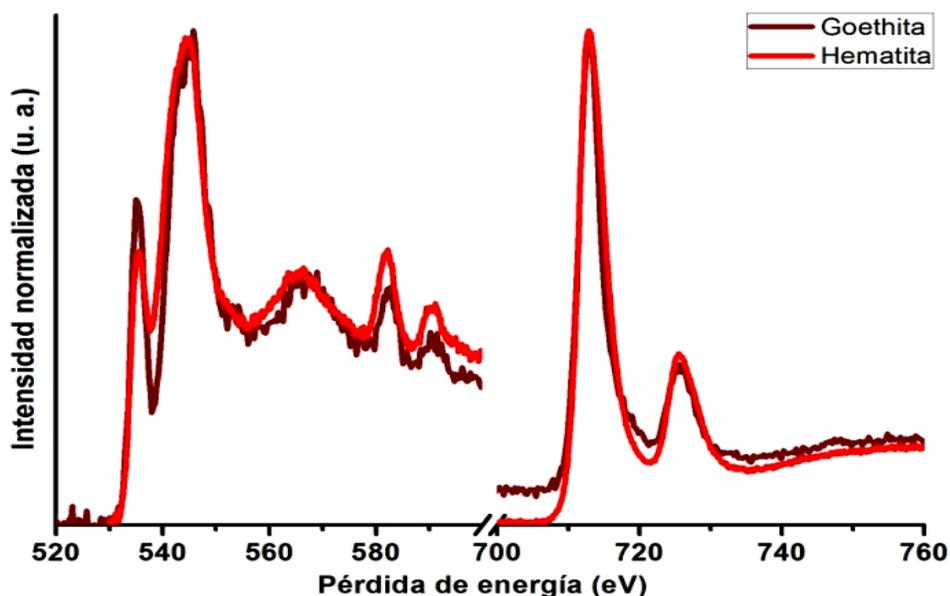


Figura 80. Borde de ionización K del oxígeno y líneas blancas $L_{2,3}$ en minerales de hierro.

La figura 81 muestra el espectro de pérdida de energía de electrones de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtenido por van Aken *et al.* (1998) con un microscopio electrónico Phillips CM 12 operado a 120 keV, equipado con un cátodo de monocristal de LaB_6 y un espectrómetro paralelo Gatan 666 con una resolución de energía típica de $\Delta E_{\text{FWHM}} = 0.8$ eV, visualizado como el ancho total a la mitad de la altura máxima del pico de cero perdidas. Este espectro también fue obtenido por Isambert *et al.* (2006) de una muestra natural de la mina de ouro preto, Brasil.

Comparando el espectro de hematita reportado por van Aken *et al.* (1998) e Isambert *et al.* (2006) contra el espectro mostrado en el presente trabajo (figura 80) se pueden observar algunas diferencias significativas. El pre pico en la hematita de Isambert y van Aken que inicia en 528 eV está dividido en dos y tiene una mayor intensidad comparado con el respectivo pico en el espectro de la hematita en este trabajo el cual tiene el inicio en 527 eV y permanece como un solo pico. Otra diferencia es el hombro cerca de 537 eV que aparece solamente en la hematita de Isambert. En ambos casos este pico descarta la teoría de Wirth (1997) debido a que la hematita carece de grupos $(\text{OH})^-$ en su estructura.

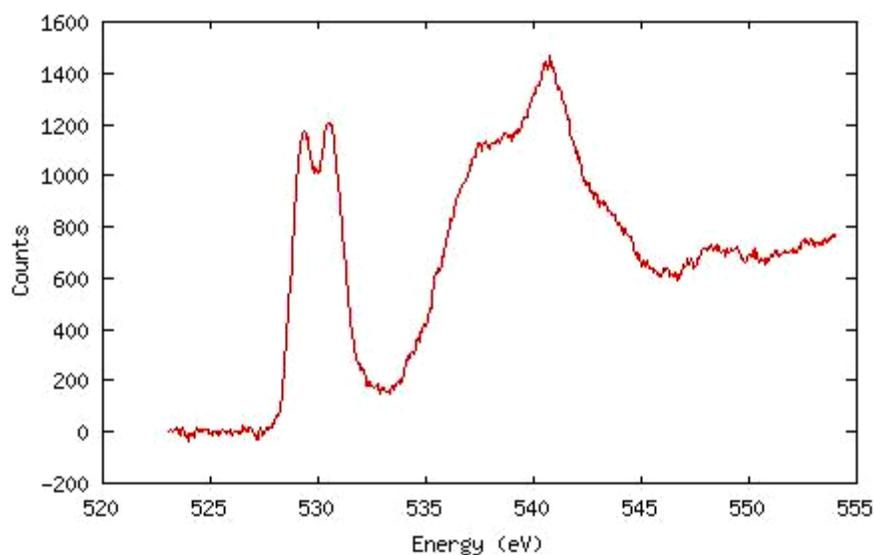


Figura 82. Espectro EELS de Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (van Aken *et al.* 1998, p. 496).

La Figura 82 presenta el espectro de pérdida de energía de una muestra sintética de goethita obtenida por la conversión de ferrita hidratada (EELS Data base). El espectro de la goethita de la base de datos tiene una forma similar a la obtenida en este trabajo aun en desplazamiento y en la relación de intensidad entre los picos. Las únicas diferencias son que en el espectro de la base de datos, el pre-pico tiene un pequeño pico antes de alcanzar el valor máximo a 530 eV y la presencia de un pico a 546 eV el cual no aparece en el espectro de goethita obtenido para este trabajo (figura 80).

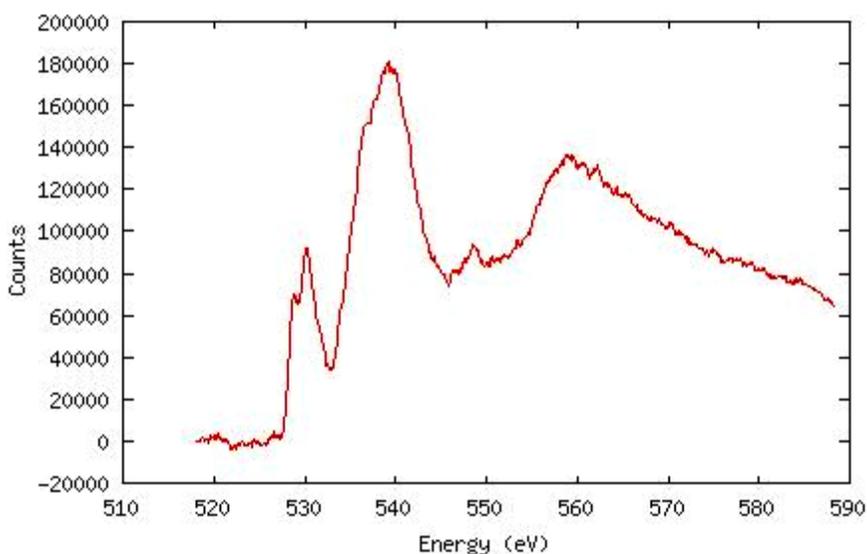


Figura 82. Espectro EELS de la goethita α -FeO(OH) (EELS Data base).

4.4.3.8 Óxidos e hidróxidos metálicos

En la figura 83 se presentan los espectros de pérdida de energía de electrones del diásporo α -AlO(OH) (con y sin el pre-pico con inicio en 528 eV), grutita α -MnO(OH) y goethita α -FeO(OH) ajustados a partir del borde de ionización K del oxígeno y las líneas L_3 de hierro y manganeso a 708 y 640 eV respectivamente. Al observar los espectros se aprecian diferencias en la forma y corrimiento de los picos que permite distinguirlos entre sí. De estas mediciones,

solamente uno de los dos espectros del diásporo se puede considerar como pre-pico debido a que la relación de intensidad con el segundo pico es muy diferente en comparación con los espectros de la goethita y hematita. Como se menciono anteriormente, van Aken *et al.* (1998) argumentan que el pre-pico se origina a partir de la transición de un electrón 1s del oxígeno a estados ocupados de los orbitales 2p traslapados con la banda 3d de metales de transición. Sin embargo, el diásporo presenta este pre pico aun cuando este mineral no tiene metal de transición en su estructura. Por otro lado, la relación de intensidad entre el pre pico y el borde K del oxígeno es muy diferente en el diásporo comparado con la goethita.

Al comparar los espectros EELS de los óxidos de aluminio, hierro y manganeso, como se muestra en la figura 84, es evidente que se puede distinguir entre cada uno de los minerales por la forma y corrimiento de los picos al igual que en el caso de los hidróxidos (figura 83). Aun así, no hay evidencia del pre-pico en 528 eV, aun cuando dos los minerales (hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y pirolusita $\beta\text{-MnO}_2$) contienen metales de transición en su estructura.

Una posible explicación para el hecho de que solamente el diásporo presenta el pre-pico con inicio en 528 eV, que Garvie (2010) asocia experimentalmente con O_2 , la encontramos al comparar las entalpias de formación de los diferentes minerales analizados que se muestra en la tabla 12. De acuerdo con estos valores, el zafiro es el mineral más estable, por lo cual se podría inferir que no es fácil que libere átomos de oxígeno de su estructura. El diásporo, resulta ser menos estable que el zafiro, permitiendo que se disocie el oxígeno responsable del pre-pico durante el tiempo suficiente para poderlo detectar por EELS. En contraste con estos dos minerales, el resto es menos estable y podrían desprender oxígeno de su estructura muy rápidamente, haciéndolo difícil de medir en los tiempos empleados para adquirir los espectros. Reforzando esta idea, se puede mencionar que las mediciones de Garvie (2010) en las que incluso la

hematita presenta el pre-pico, fueron realizadas en tiempos de captura de 2 segundos.

Tabla 12. Entalpías de formación de los minerales analizados.

Mineral	Fórmula	Entalpia de formación (KJ/mol)	Referencia
Diásporo	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	-1002.7	Qiyuan <i>et al.</i> 1995
Zafiro	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1675.5	Majztlan <i>et al.</i> 2000
Grutita	$\alpha\text{-MnO}(\text{OH})$	-557.3	Kirillov <i>et al.</i> 2009
Pirolusita	$\beta\text{-MnO}_2$	-521.5	Jacob <i>et al.</i> 2011
Goethita	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	-560.3	Majztlan <i>et al.</i> 2000
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-822.6	Ghiorso, 1990

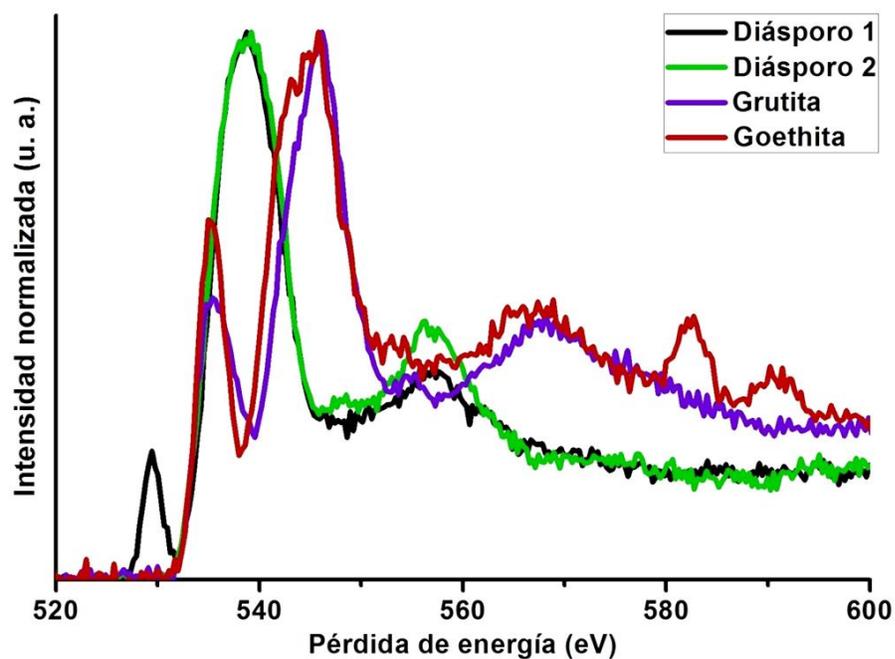


Figura 83. Borde de ionización K del oxígeno en hidróxidos metálicos de aluminio, manganeso e hierro.

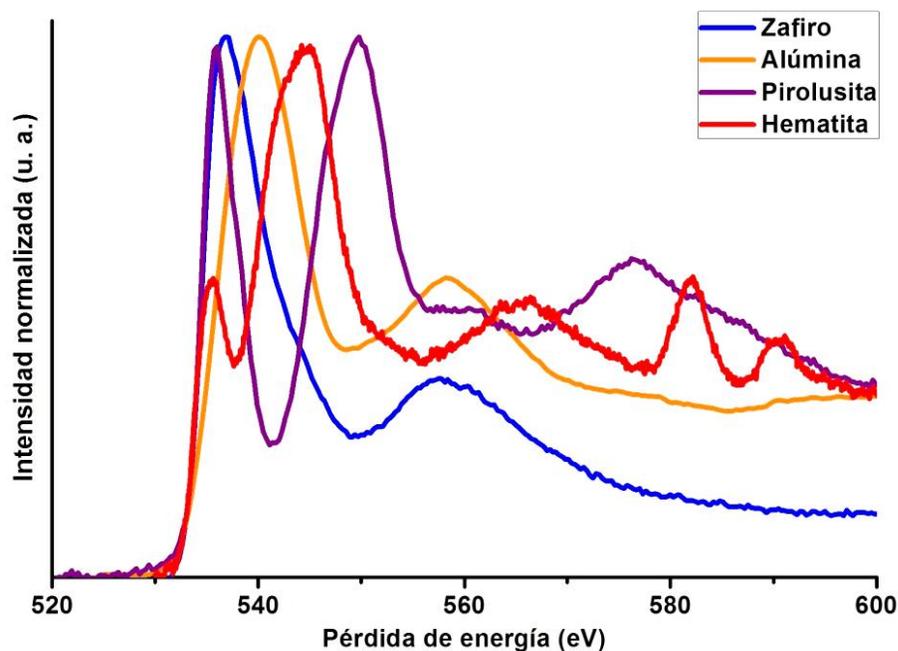


Figura 84. Borde de ionización K del oxígeno en óxidos metálicos de aluminio, manganeso e hierro.

Para poder probar esta nueva hipótesis acerca de la estabilidad de los minerales con base en sus entalpías de formación y el tiempo necesario para detectar el posible oxígeno liberado, se requieren de mediciones más finas y precisas de los espectros EELS. Además sería necesario tener espectros teóricos de estos minerales para explicar detalladamente las diferencias entre los picos que presenta cada mineral así como los desplazamientos de los mismos.

Conclusiones

Los diferentes modos normales de vibración del diásporo activos en Raman, permiten estudiar la dinámica de red en función de la presión.

Los espectros Raman teóricos coinciden satisfactoriamente con los espectros experimentales, los cuales sirven para estudiar la función de los grupos $(OH)^-$ en el mecanismo de compresión.

Los parámetros de Grüneisen permiten caracterizar detalladamente la compresión del diásporo debido a que describen el grado de afectación de cada modo de vibración.

Los espectros Raman experimentales y teóricos a diferentes presiones permiten calcular las capacidades caloríficas a volumen y presión constante del diásporo, coincidiendo satisfactoriamente con los valores reportados.

La aproximación de Einstein es una alternativa más fácil y directa de calcular la capacidad calorífica en comparación con el modelo de Kieffer.

La forma y el corrimiento de la señal del oxígeno en EELS permiten distinguir entre diásporo, manganita y goethita.

Las diferencias en intensidad y corrimiento de los picos del borde de oxígeno en los espectros EELS, permite distinguir entre los minerales con y sin grupos $(OH)^-$.

No existe evidencia experimental que relacione directamente el pre-pico con inicio en 528 eV con grupos $(OH)^-$ o metales de transición.

El pre-pico coincide con la señal de O_2 reportada por Garvie (2010).

Las entalpías de formación de los diferentes minerales ayudan a dar una posible explicación a la presencia del pre-pico con inicio en 528 eV en el diásporo.

Productos académicos:

Con los resultados de este trabajo de tesis se han generado los siguientes productos académicos:

1. Artículo publicado:

Roberto E. San Juan-Farfán, Lkhamsuren Bayarjargal, Björn Winkler, Eiken Haussühl, Miguel Avalos-Borja, Keith Refson, Victor Milman. **2011** "Pressure dependence of the lattice dynamics of diaspore, α -AlO(OH), from Raman spectroscopy and density functional perturbation theory" Phys. Chem. Minerals. Vol. 38, No. 9, 693-700.

2. Artículos en proceso:

Heat capacity of diaspore from calculated Raman spectra at high pressures.

Autores: Roberto San Juan Farfán, Miguel Avalos Borja, Miguel Ángel Vidal Borbolla, Hugo Navarro, Ángel Rodríguez Vázquez.

Metallic oxides and hydroxides analysis by electron energy loss spectroscopy.

Autores: Roberto San Juan Farfán, Miguel Avalos Borja.

3. Participación en congresos:

Primer lugar en la categoría de cartel en XVI Simposio en Ciencia de Materiales Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Ensenada, Baja California Febrero 2011.

Asistencia al curso de espectroscopía EELS previo al XI Congreso Nacional de Microscopía. San Luis Potosí, San Luis Potosí Septiembre de 2012.

XI Congreso Nacional de Microscopía.

Cartel: Oxides and hydroxides analysis by electron energy loss spectroscopy.

San Luis Potosí, San Luis Potosí Septiembre de 2012.

Participación como organizador del XI Congreso Nacional de Microscopía.

San Luis Potosí, San Luis Potosí Septiembre de 2012.

Premio al mejor cartel de Materiales en el Congreso del 10 aniversario del Posgrado del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. San Luis Potosí, Octubre 2012.

4. Seminarios:

Dinámica de red del diásporo por espectroscopía Raman y DFT.

Posgrado de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Septiembre 2011.

Estudio de la dinámica de red del diásporo α -AlO(OH) en función de la presión por espectroscopía Raman y la teoría del funcional de la densidad.

División de Materiales Avanzado del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología. San Luis Potosí, Noviembre 2011.

Análisis de óxidos e hidróxidos metálicos por EELS.

División de Materiales Avanzado del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología. San Luis Potosí, Diciembre 2012.

Curso básico de espectroscopía Raman. División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología. San Luis Potosí, Febrero 2013.

Referencias bibliográficas

Aines, R. D., Rossman, G. R. (1984). Water in minerals? A peak in the infrared. *Journal of Geophysical Research*, 89(B6), 4059-4071.

Angel, R. J., Bujak, M., Zhao, J., Gatta, G. D., & Jacobsen, S. D. (2007). Effective hydrostatic limits of pressure media for high pressure crystallographic studies. *Journal of Applied Crystallography*, 40, 26-32.

Ashcroft, N., Mermin, N. (1976). *Solid State Physic*. Philadelphia, Saunders College.

Atkins, P. (1999). *Physical Chemistry*. 6th Ed. New York, NY, Oxford University.

Bassett, W. A. (1993). A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200 °C. *Review of Scientific Instruments*, 64, 2340-2346.

Barnett, J., Block, S., & Piermarini, L. (1973). An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 44(1), 1-9.

Busing, W. R., Levy, H. A. (1958). A single crystal neutron diffraction study of diaspore, AlO(OH). *Acta Crystallographic*, 11, 798-803.

Chang, R., College, W. (2007). *Química*. México, D.F., McGraw Hill Interamericana.

Choudhury, N., Chaplot, S. L. (2008). Inelastic neutron scattering and lattice dynamics in minerals. *Journal of physics*, 71(4), 819-828.

Comodi, P., Cera, F., Dubrovinsky, L., & Nazzareni, S. (2006). The high-pressure behavior of the 10 A phase: A spectroscopic and diffractometric study up to 42 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 246, 444-457

Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction*. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley.

Decremps, F., Pellicer-Porres, J., Saitta, A. M., Chervin, J. C., & Polian, A. (2002). High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. *Physical Review B*. 65, 092101, 1-4.

Demichelis, R., Noel, Y., Civalleri, B., Roetti, C., Ferrero, M., & Dovesi, R., (2007). The Vibrational Spectrum of α -AlOOH Diaspore: An Ab initio study with the CRYSTAL code. *Journal of Physical Chemistry B*. 111, 9337-9346.

Diamond Anvils (2012). <https://www.diamondanvils.com>

Duarte-Moller, A., Cota-Araiza, L., Morales de la Garza, L., Hirata, G. A., Galvan D. H., & Avalos-Borja, M. (1997). Identification of different form of carbon by extended energy loss fine structure. *Applied Surface Science*. 108, 59-63.

Duarte-Moller, A., Espinosa-Magaña, F., Martinez-Sanchez, R., Avalos-Borja, M., Hirata, G. A., & Cota-Araiza, L., (1999). Study of different forms of carbon by analytical electron microscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 104, 61–66.

EELS Data base (2012). <http://pc-web.cemes.fr/eelsdb/index.php?page=home.php>

Egerton, R. F., Malac, M. (2005). EELS in the TEM. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*. 143, 43-50.

Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York, NY, Springer.

Egerton, R. F. (2009). Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Reports on progress in Physics*, 72, 016502, doi:10.1088/0034-4885/72/1/016502, 1-25.

Egerton, R. F. (2011). *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. 3th Ed., New York, NY, Plenum.

Forman, R. A., Piermarini, G. J., Barnett, J. D., & Block, S. (1972). Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science* 176(4032), 284-285.

Friedrich, A., Haussühl, E., Boehler, R., Morgenroth, W., Juarez-Arellano, E. A., & Winkler, B. (2007a). Single crystal structure refinement of diasporite at 50 GPa. *American Mineralogist*, 92, 1640–1644.

Friedrich, A., Wilson, D. J., Haussühl, E., Winkler, B., Morgenroth, W., Refson, K., & Milman, V. (2007b). High pressure properties of diasporite, AlO(OH). *Physics and Chemistry of Minerals*, 34, 145–157.

Frost, R. L., Klopogge, J. T., Russel, S. C., & Szetu, J. (1999). Dehydroxylation and the Vibrational Spectroscopy of Aluminium (Oxo)hydroxides Using Infrared Emission Spectroscopy. Part III: Diasporite. *Applied Spectroscopy*, 53, 829-835.

Frost, R., Butler, I. (2006). An Overview of the High-Pressure Vibrational Spectra of Clays and Related Minerals. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41(5), 449-471.

Galen, W. E. (1997). *Analytical Instrumentation Handbook*. New York, NY, Marcel Dekker.

Garcia-Guinea, J., Correcher, V., Rubio, J., & Valle, F. J., (2005). Effects of preheating on diasporite: Modifications in colour centers, structure and light emission. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 1220-1227.

Garvie, L. A. J. (2010). Can electron-loss spectroscopy (EELS) be used to quantify hydrogen in minerals from the O K-edge? *American Mineralogist*, 95, 92-97.

Gatan Inc. Digital Micrograph EELS Analysis User's Guide (2003), Manual del usuario.

Gatan Inc. EELS Analysis Help Manual (2010), Manual del usuario.

Ghiorso, M. S., (1990). Thermodynamic properties of hematite-ilmenite-geikielite solid solutions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104(6), 645-667.

Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zotti, G., & Catti, M. (1995). *Fundamentals of crystallography*. New York, NY. Oxford University.

Gillet, P. (1996). Raman spectroscopy at high pressure and high temperature phase transitions and thermodynamic properties of minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23, 263-275.

Gualtieri, A., Venturelli, P. (1999). In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *American Mineralogist*, 84, 895-904.

Hemley, R. J., Mao, H. K., Bell, P. M., & Mysen, B. O. (1986). Raman Spectroscopy of SiO₂ Glass at High Pressure. *Physical Review Letters*, 57(6), 747-750.

Hill, R. J. (1979). Crystal structure refinement and electron density distribution in diaspore. *Physic and Chemistry of Minerals*, 5, 179-200.

Hemley, R. J., (1998). The revealing role of pressure in the condensed matter sciences. *Physics Today*, 51(26). doi:10.1063/1.882374, 26-32.

Hemingway, B. S., Kittrick, J. A., & Peryea, F. J. (1989). Relative solubilities of Corundum, Gibbsite, Boehmite and Diaspore at standard state conditions: an addendum. *Clays and Clay Minerals*, 37(6), 566-567.

Iakoubovskii, K., Mitsuishi, K., Nakayama, Y., & Furuya, K. (2008a). Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy. *Microscopy Research and Technique*. 71(8), doi: 10.1002/jemt.20597, 626–631.

Iakoubovskii, K., Mitsuishi, K., Nakayama, Y., & Furuya, K. (2008b) Mean free path of inelastic scattering in elemental solids and oxides using transmission electron microscopy: Atomic number dependent oscillatory behavior. *Physical Review B*. 77(10), 104102 doi:10.1103/PhysRevB.77.104102, 1-7.

Isambert, A. Resseguier, T., Gloter, A., Reynard, B., Guyot, F., & Valet, J. P. (2006). Magnetite-Like Nanocrystals Formed by Laser-Driven Shocks in Siderite. *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 820-827.

Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I., Marumo, F., & Iwai, S. (1980). A structural investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K. *Acta Crystallographica B*, 36, 228-230.

Jacob, K. T., Kumar, A., Rajitha, G., & Waseda, Y. (2011). Thermodynamic data for Mn₃O₄, Mn₂O₃, and MnO₂. *High Temperature Materials and Processes*, 30(4), 459-472.

Jayaraman, A. (1986). Ultrahigh pressures. *Review of Scientific Instruments*, 57 (6), 1013-1031.

Jiang, F., Majzlan, J., Speziale, S., He, D., & Duffy, T., S. (2008). Single-crystal elasticity of diaspore, AlOOH, to 12 GPa by Brillouin scattering. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 170, 221-228.

Johnson, E. A. (2006). Water in nominally anhydrous crustal minerals: speciation, concentration and geologic significance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 62, 117-154.

Karki, B. (2001). High-pressure elastic properties of major materials of earth's mantle from first principles. *American Geophysical Union*, 39(4), 507-534.

Keppler, H., Smyth, J. R. (2006). Water in nominally anhydrous minerals. *Review in Mineralogy & Geochemistry*, 62, 169-191.

Kieffer, S., W. (1979a). Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: I. Mineral heat capacities and their relationships to simple lattice vibrational models. *Review of Geophysics and space physics*. 17, 1-19.

Kieffer, S. W., (1979b). Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: II. Vibrational characteristics of silicates. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 17, 20-34.

Kieffer, S. W., (1979c). Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: III. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 17, 35-59.

Kittel, C. (1996). *Introduction to solid state physics*. 7th Ed. New York, NY, John Wiley.

Kirillov, S. A., Aleksandrova, V. S., Lisnycha, T. V., Dzanashvili, D. I., Khainakov, S. A., García, J. R., Visloguzova, N. M., & Pendelyuk, O. I. (2009). Oxidation of synthetic huasmannite (Mn_3O_4) to manganite ($MnOOH$). *Journal of Molecular Structure*, 928, 89-94.

Kloprogge, J. T., Ruan H. D., & Frost, L. (2002). Thermal decomposition of bauxite minerals: Infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. *Journal of Material Science*, 37, 1121-1129.

Knight, D. S., White, W. B. (1989). Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Material Research*, 4(2), 385-393.

Koch-Müller, M., Hofmeister, A. M., Fei, Y. & Zha, X. (2002). High-pressure IR-spectra and the thermodynamic properties of chloritoid. *American Mineralogist*. 87(5), 609-622.

Kohler T., Armbruster T., Libowitzky E. (1997). Hydrogen bonding and Jahn-Teller distortion in groutite, alpha-MnOOH, and manganite, gamma-MnOOH, and their relations to the manganese dioxides ramsdellite and pyrolusite. *Journal of Solid State Chemistry*, 133, 486-500.

Li, S., Ahuja, R., Johansson, L. (2006). The elastic and optical properties of the high-pressure hydrous phase δ -AlOOH. *Solid State Communication*, 137, 101–106.

Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., & Grassell. J. (1991). *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Boston, Academic.

Majzlan, J., Navrotsky, A., & Casey, W. (2000). Surface enthalpy of bohemite. *Clays and Clay Mineral*, 48(6), 699-707.

Majzlan, J., Grevel, K., & Navrotsky, A. (2003). Thermodynamics of Fe oxides: Part II Enthalpies of formation and relative stability of goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), and maghemite (γ -Fe₂O₃). *American Mineralogist*, 88, 855-859.

Mao, H., Bell, P., Shaner, J. & Steinberg, D. (1978). *Journal of Applied Physics*, 49 (6), 3276-3283.

Mao, H. K., Bell, P. M. (1979). Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of ruby R₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *Journal of Applied Physics*, 49(6), 3276–3283.

Mao, H. K., Jinfu, S., Jingzhu, H., & Hemley, R. J. (1994). High-Pressure X-Ray Diffraction Study of Diaspore. *Solid State Communication*, 90(8), 497-500.

Maslen, E. N., Streltsova, V. A., Streltsova, N. R., & Ishizawa, N. (1994). *Acta Crystallographica B*, 50, 435-442.

Michaelson, S., Ternyak, O., & Hoffman, A. (2007). Hydrogen bonding at grain surface and boundaries of nanodiamond films detected by high resolution electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 91, 103104-1. doi:10.1063/1.2779848, 1-3.

Navrotsky, A. (1995). Thermodynamic properties of minerals In: Ahrens, T, J. *Minerals Physics and Crystallography: a handbook of physical constants*. (pp. 18-28). Washington, D.C. American Geophysical Union.

Okamoto, J. K., Pearson, D. H., Hightower, A., Ahn, C. C., & Flutz, B. (2004). EELS Analysis of the Electronic Structure and Microstructure of Metals. In: Ahn, C. C. *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and EELS Atlas*. (pp. 317-352). Pasadena, CA, Wiley.

Petruska, E. A., Muthu, D. S., Carlson S., Krogh, A., Ouyang, L., & Kruger, M. B. (2010). High-pressure Raman and infrared spectroscopic studies of ZrP_2O_7 . *Solid State Communications*, 150, 235-239.

Perkins, D., Essene, E. J., Westrum, E. F., & Wall, V. (1979). New thermodynamic data for diaspore and their application to the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 64, 1080-1090.

Phillips, J. S., Stozak, V. S., & Wistron C. (2000). *Química, Conceptos y aplicaciones*. México D.F., Mc Graw Hill.

Putnis, A. (1992). *Introduction to mineral sciences*. New York, NY, Cambridge University.

Qiyuan, C., Wenming, Z., Songqing, G., Huifang, Z., & Zhonglin Y. (1995) Determination of the standard molar enthalpy of formation of $\alpha\text{-AlOOH}$ (diaspore). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 27(4), 443-446.

Rossman, G. R., (2006). Analytical methods for measuring water in nominally anhydrous minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 62, 1-28.

Rouessac, F., Rouessac, A. (2000). *Análisis Químico, Métodos y técnicas instrumentales modernas*. Madrid, Mc Graw Hill.

Ruan, H. D., Frost, R. L., & Kloprogge, J. T. (2001). Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32, 745-750.

Rubinson, K. A., Rubinson, J. F. (2001). *Análisis Instrumental*. México D.F., Pearson Education Prentice Hall.

Sano, A., Ohtani, E., Kubo, T., & Funakoshi, K. (2004). In situ X-ray observation of decomposition of hydrous aluminum silicate AlSiO_3OH and aluminum oxide hydroxide $\delta\text{-AlOOH}$ at high pressure and temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1547-1554.

Shim, S. H., Kubo, A., & Duffy, T. S. (2007). Raman spectroscopy of perovskite and post-perovskite phases of MgGeO_3 to 123 GPa. *Earth Planet Science Letters*, 260, 166-178.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. México D.F., Mc Graw Hill.

Smith, E., Dent G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy (A Practical Approach)*. Hoboken NJ, Wiley.

Shim, S. H., Kubo, A., & Duffy, T. S. (2007). Raman spectroscopy of perovskite and post-perovskite phases of MgGeO_3 to 123 GPa. *Earth Planet Science Letters*, 260, 166–178.

Suryanarayana, C., Grant, N. M. (1998). *X-Ray diffraction, A practical approach*. New York, NY, Springer.

Tsuchiya, J., Tsuchiya, T., & Wentzcovitch, R. M. (2008). Vibrational properties of δ -AlOOH under pressure. *American Mineralogist*, 93, 477–482.

van Aken, P. A., Liebscher, B., & Styrsa, V. J. (1998). Core level electron energy-loss spectra of minerals: pre-edge fine structures at the oxygen K-edge. Comment on “Water in minerals detectable by electron energy-loss spectroscopy EELS” *Physics and Chemistry of Minerals*. 25, 494-498.

Weyland, M., Thomas, P. J., & Midgley, P. A. (2005). *Advances in High Resolution Elemental Analysis Using Image-Spectroscopy*. In: Clyne, T. W, & Simancik, F. Metal Matrix Composites and Metallic Foams. (pp. 163-168), Weinheim, Wiley.

Willard, H. H., Merritt, L. L., Dean, J. A., & Settle, F. A. (1991). *Métodos instrumentales de análisis*. México D.F., Ibero América.

Winkler, B., Langer, K., & Johannsen, P. G. (1989). The influence of pressure on the OH valence vibration of zoisite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16, 668-671.

Winkler, B., Milman, V., Hennion, B., Payne, M. C., Lee, M. H., & Lin, J. S. (1995). Ab initio Total Energy Study of Brucite, Diaspore and Hypothetical Hydrated Wadsleyite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22, 461-467.

Winkler, B., Hytha, M., Pickard, C., Milman, V., & Warren, M. (2001a). Theoretical investigation of bonding in diaspore. *European Journal of Minerals*, 13, 343-349.

Winkler, B., Friedrich, A., Wilson, D. J., Haussühl, E., Krisch, M., Bossak, A., Refson, K., & Milman, V. (2008). Dispersion relation of an OH-stretching vibration from inelastic x-ray scattering. *Physical Review Letters*, 101-065501. doi:10.1103/PhysRevLett.101.065501, 1-4.

Wirth, R. (1997). Water in minerals detectable by electron energy-loss spectroscopy EELS. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24, 561-568.

Wirth R. (1998). Water in minerals detectable by electron energy-loss spectroscopy EELS. Reply to "Core level electron energy-loss spectra of minerals: pre-edge fine structures at the oxygen K-edge" by P. A. van Aken, B. Liebscher, V. J. Styrsa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, 499-500.

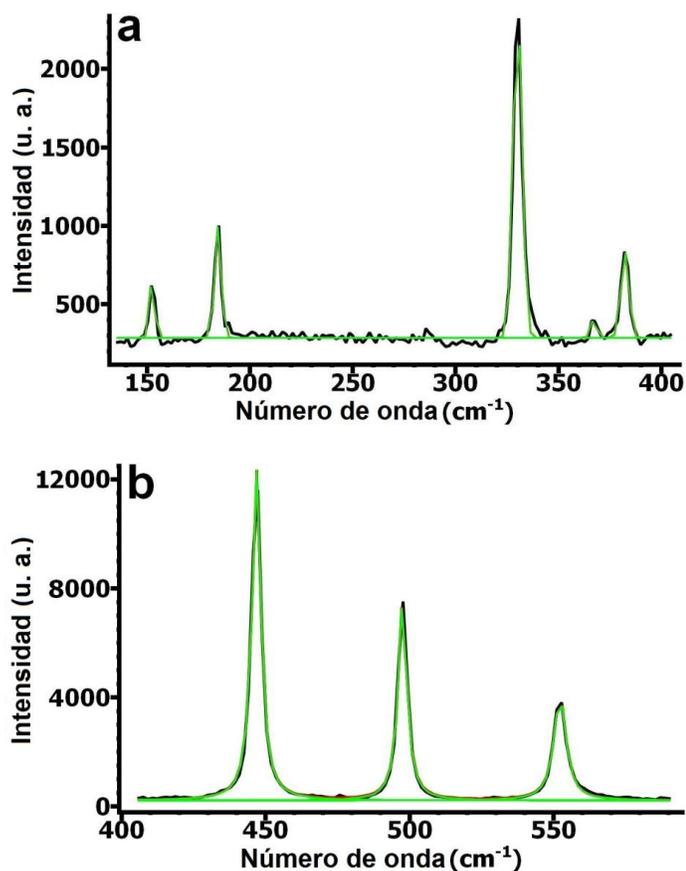
Wyckoff, R. (1963). *Crystal Structures*, New York, NY, Interscience.

Xu, J., Huang, E., Lin, J., & Xu, L. Y. (1995). Raman study at high pressure and thermodynamic properties of corundum: Application of Kieffer's model. *American Mineralogist*, 80, 1157-1165.

Zhou, R. S., Snyder R. L. (1991). *Acta Crystallographica B*, 47, 617-630.

Apéndice A

El ajuste por deconvoluciones de las bandas Raman del espectro experimental del diásporo en monocristal bajo condiciones ambiente que aparecen a continuación, se realizó por medio del programa SciDAVis utilizando la función Lorentziana y así determinar el valor exacto de la posición de cada pico. Siguiendo este procedimiento, se ajustaron también los espectros de monocristal a diferentes presiones y los espectros Raman del diásporo en polvo tanto en condiciones ambiente como a diferentes presiones. Para facilitar el procedimiento de deconvolución, los espectros son divididos en varias partes.



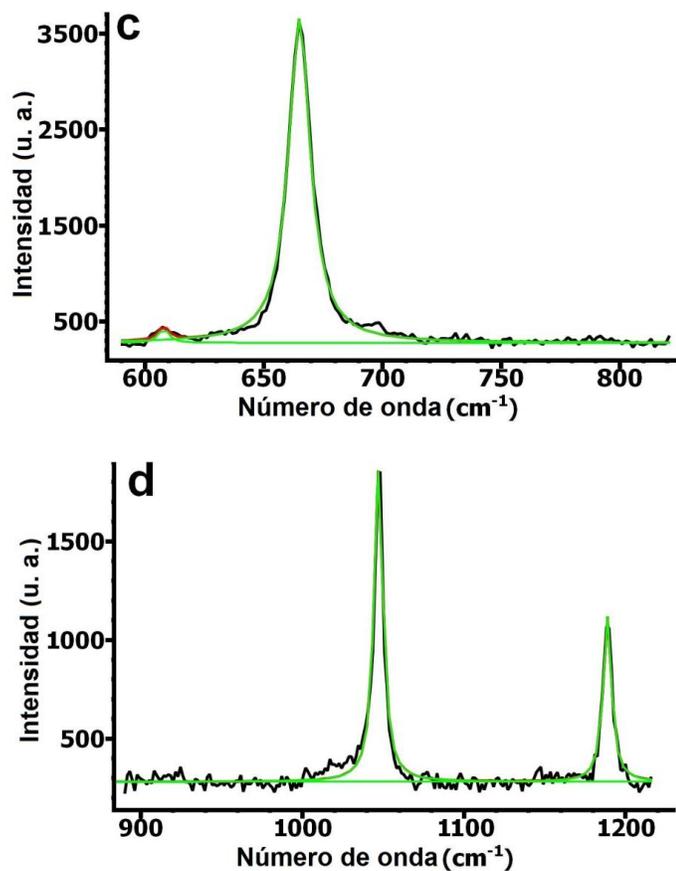
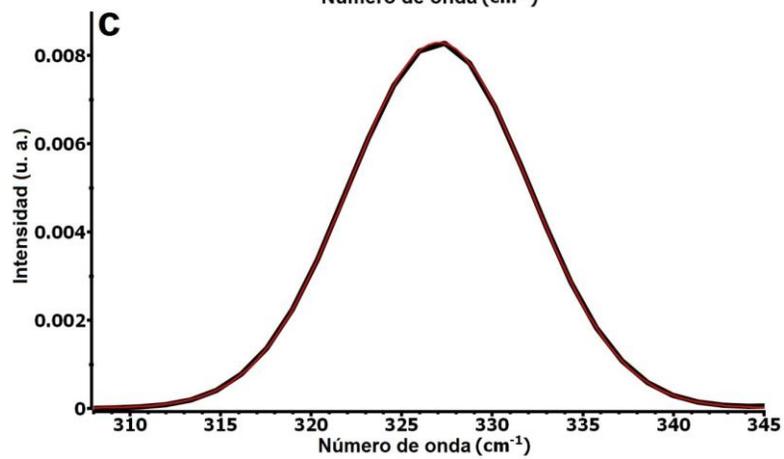
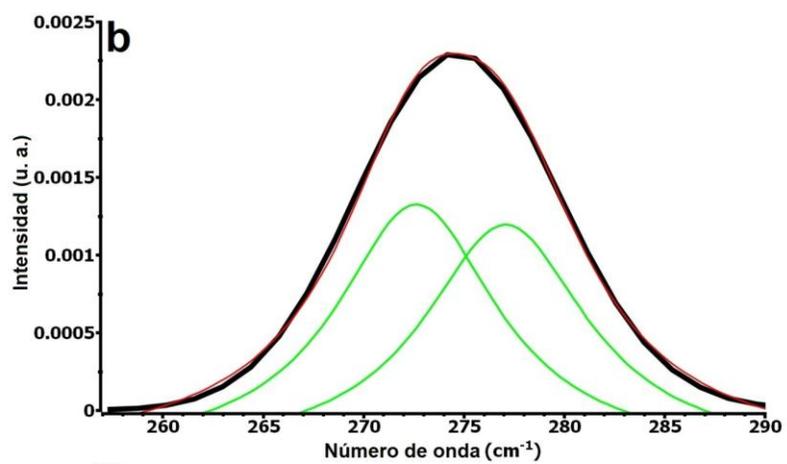
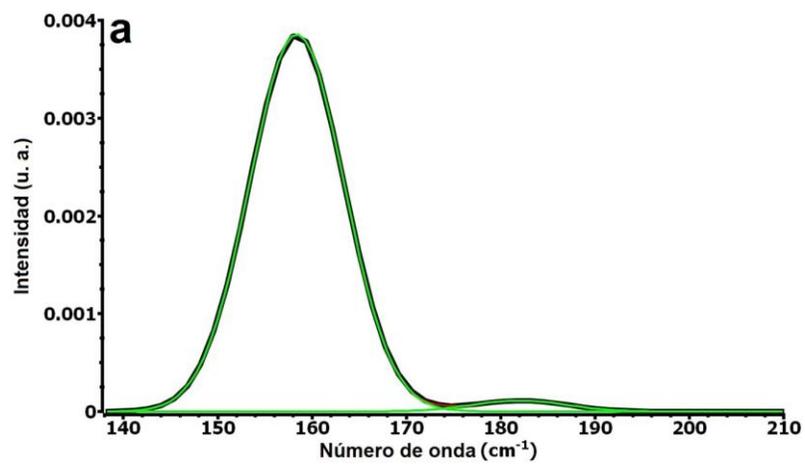
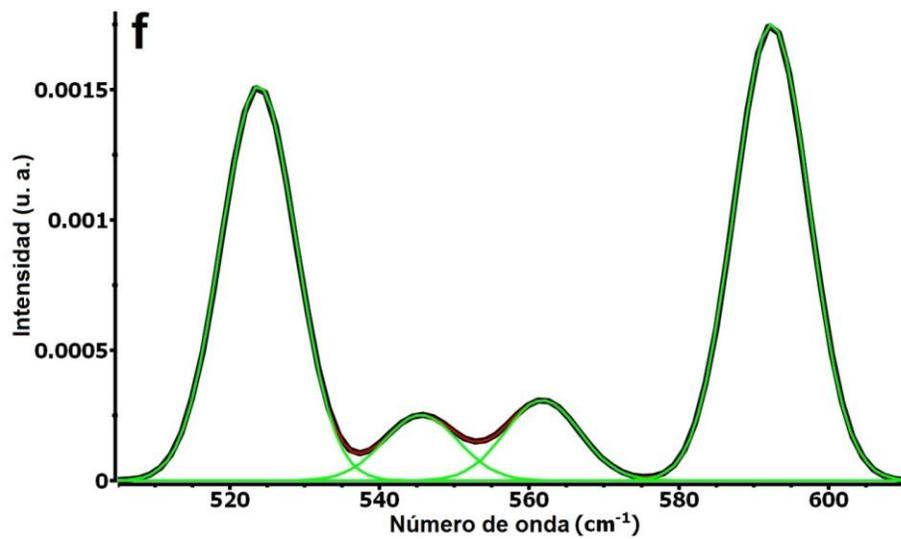
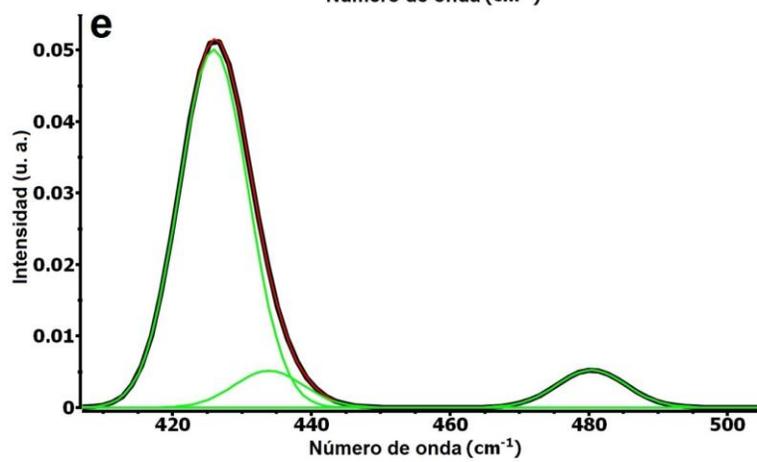
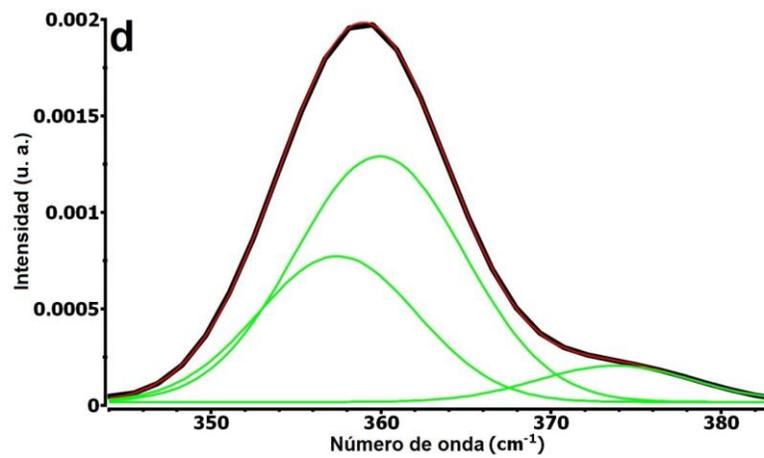


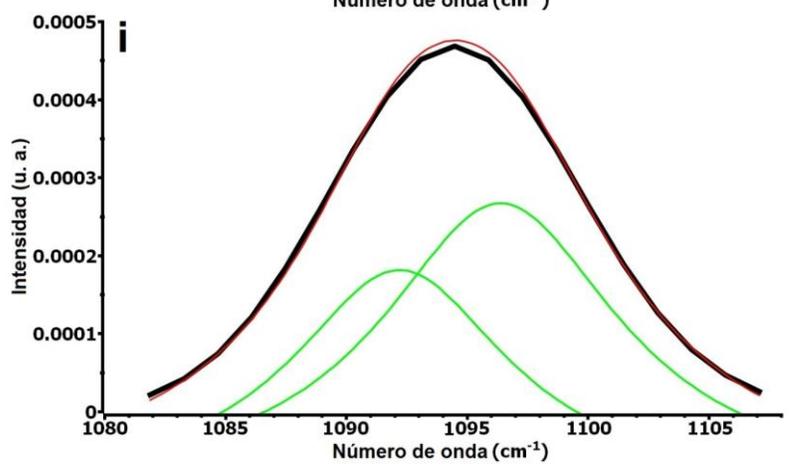
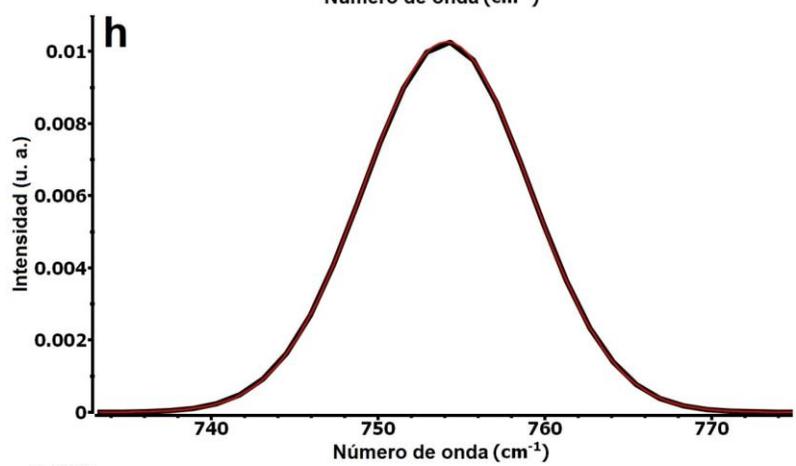
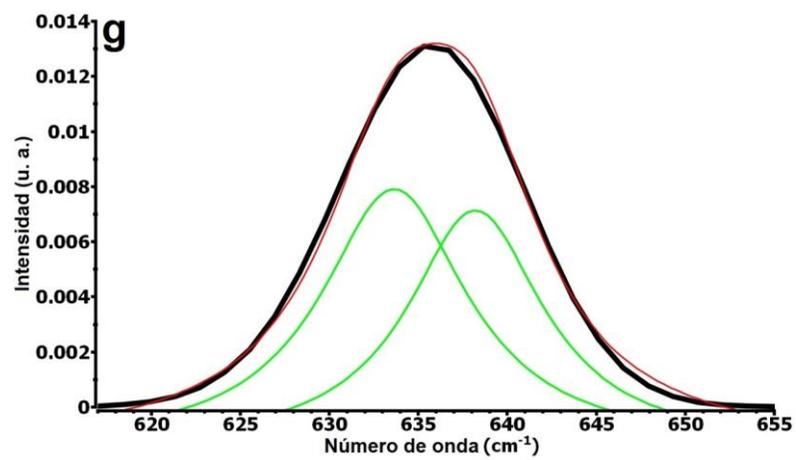
Tabla A1. Resultados del ajuste por deconvolución de picos Raman experimentales del diásporo en monocristal en condiciones ambiente.

ν (cm^{-1})	153	184	330	367	382	447	498	552	608	665	1048	1189
FWHM	2.3	3.3	4.1	1.2	4	3.8	3.7	5.1	5.5	11.3	6.5	6.3
Intensidad (u. a)	465	787	2288	300	607	12170	7480	3770	140	3371	1609	836

Además de ajustar la posición exacta de las bandas Raman, la deconvolución permite determinar si hay picos formados por más de una señal como se muestra a continuación en los ajustes de los espectros Raman teóricos del diásporo.







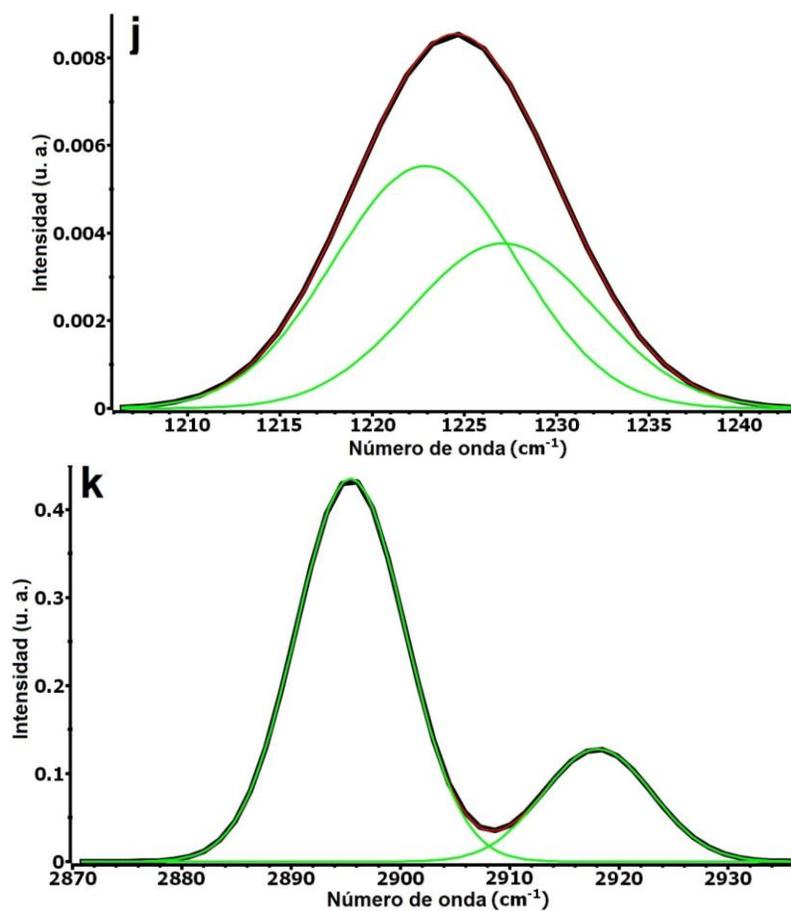


Tabla A2. Resultados del ajuste por deconvolución de picos Raman teóricos del diásporo en polvo en condiciones ambiente.

ν (cm ⁻¹)	158	182	273	277	327	357	360	374	426	434	480	524
FWHM	10	10	9.7	9.9	10	9.3	9.8	9.8	10	10	10	10
Intensidad (u. a)	0.39	0.01	0.16	0.15	8.30	0.08	0.12	0.02	5.00	0.51	0.52	0.15

ν (cm ⁻¹)	546	562	592	632	636	754	1092	1096	1223	1227	2895	2918
FWHM	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Intensidad (u. a)	0.03	0.03	0.17	0.62	0.93	1.00	0.03	0.04	0.55	0.37	43.00	13.00

Apéndice B

Tabla B1. Frecuencias Raman experimentales del diásporo en monocristal a diferentes presiones.

0 (Km)	Recover 0 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	151 4794	171 854	287 1206	329 4804	366 848	377 718	446 24195	497 1984	510 1011	663 2128	790 2467	1043 974
542 (Km)	25.3 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	178 584	- -	293 887	379 1171	- -	- -	459 1490	563 777	- -	- -	773 243	- -
345 (Km)	16.1 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	154 449	- -	256 64	371 3035	- -	- -	456 4312	547 867	- -	- -	742 196	- -
326 (Km)	15.2 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	- -	- -	- -	368 2380	- -	- -	455 3586	543 1257	- -	- -	737 239	- -
276 (Km)	12.9 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	- -	- -	- -	365 1590	- -	- -	456 2880	536 562	- -	- -	723 215	- -
249 (Km)	11.6 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	- -	- -	- -	362 1391	- -	- -	456 2704	532 1352	- -	- -	720 298	- -
210 (Km)	9.8 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	177 361	- -	- -	358 3514	- -	- -	455 7896	526 878	- -	663 194	- -	- -
60 (Km)	2.8 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	166 391	- -	- -	346 1080	- -	- -	453 3348	512 791	- -	- -	689 246	- -
0 (Km)	Ambiente (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	153 465	184 787	- -	330 2288	367 300	382 607	447 12170	498 7480	552 3770	608 140	665 3371	1048 1609

Tabla B2. Frecuencias Raman experimentales del diásporo en polvo a diferentes presiones.

0 (Km)	Recover (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	150 3382	170 1080	286 875	327 3372	376 824	445 16735	497 938	509 1336	663 1895	789 2532	1189 824
296 (Km)	13.8 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	- -	- -	328 390	366 1326	407 271	455 2818	504 506	538 835	731 348	827 368	- -
280 (Km)	13.1 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	- -	- -	326 397	365 973	405 297	455 2191	502 446	537 771	729 318	827 224	- -
255 (Km)	11.9 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	- -	- -	323 633	363 3664	402 419	455 7552	497 854	533 1569	723 688	823 564	- -
219 (Km)	10.2 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	- -	- -	320 380	359 1585	397 739	455 3756	490 800	528 1363	712 504	819 509	- -
191 (Km)	8.9 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	173 325	245 186	316 523	356 2345	394 510	455 6026	485 998	524 1373	708 550	815 661	- -
150 (Km)	7.0 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	168 179	- -	311 346	352 1350	389 377	454 4198	477 689	519 911	700 364	810 472	- -
105 (Km)	4.9 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	165 705	- -	304 409	345 2055	382 286	453 7007	467 1049	512 892	687 559	804 754	- -
43 (Km)	2.0 GPa (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	180 260	- -	296 564	388 2141	382 400	450 8568	504 817	514 599	674 760	796 1026	- -
0 (Km)	Ambiente (cm^{-1}) Intensidad (u. a.)	153 858	- -	288 245	331 881	367 208	447 5067	498 497	553 158	666 378	792 327	1193 478

Tabla B3. Frecuencias Raman teóricas para diásporo en polvo a diferentes presiones.

643 (Km)	30 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	209	214	344	348	406	411	429	433	454	547	558	609
		0.22	0.31	0.14	0.15	0.6	0.6	0.15	0.16	2	0.4	0.87	0.036
429 (Km)	20 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	196	201	330	335	384	389	406	411	450	513	535	588
		0.11	0.12	0.15	0.16	0.6	0.47	0.12	0.16	2.8	0.45	0.92	0.04
321 (Km)	15 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	190	201	320	325	371	376	394	399	447	495	522	572.5
		0.045	0.011	0.14	0.17	0.8	0.65	0.13	0.16	3.7	0.47	0.91	0.06
214 (Km)	10 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	182	196	307.6	312.3	358	363	385	401.5	443	476	509	557
		0.032	0.011	0.01	0.2	0.5	0.6	0.5	0.011	3.7	0.5	0.85	0.08
0 (Km)	0 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	158	182	273	277	327	357	360	374	426	434	480	524
		0.39	0.01	0.16	0.15	8.30	0.08	0.12	0.02	5.00	0.51	0.52	0.15

643 (Km)	30 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	616	647	713	774	784	858	1226	1231	1358	1362	2301	2360
		0.025	0.004	0.12	0.2	0.61	0.56	0.06	0.052	0.3	0.33	18	6.2
429 (Km)	20 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	595	617	676	737	740	826	1198	1202	1328	1331	2449	2496
		0.03	0.008	0.1	0.56	0.36	0.7	0.04	0.05	0.35	0.4	24	8.2
321 (Km)	15 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	588	600	657	712	717	809	1179	1184	1309	1314	2540	2582
		0.032	0.01	0.1	0.75	0.6	0.73	0.055	0.039	0.53	0.44	27.8	9.4
214 (Km)	10 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	580	582	637	686	690	792	1157	1162	1286	1291	2640	2675
		0.024	0.02	0.11	0.19	0.96	0.82	0.043	0.039	0.48	0.58	32.1	10.5
0 (Km)	0 GPa (cm ⁻¹) Intensidad (u. a.)	546	562	592	632	636	754	1092	1096	1223	1227	2895	2918
		0.03	0.03	0.17	0.62	0.93	1.00	0.03	0.04	0.55	0.37	43.00	13.00

Apéndice C

Programa de Mat Lab para calcular el camino libre medio inelástico IMFP (Inelastic Mean Free Path) aplicando las ecuaciones de Malis *et al.* (1988) y Iakoubovskii *et al.* (2008b).

```
function IMFP(Z, A, frac, alpha, beta, rho, E0)
% Generate inelastic mean free path based on parameterizations of
% Iakoubovskii (2008), with and without correction of thetaE expression
% Jin and Li (2006), and Malis et al. (1988)
%
% Details in R.F.Egerton: EELS in the Electron Microscope, 3rd edition, Springer
2011

fprintf(1,'\n-----IMFP-----\n\n');

if(nargin<3)
    fprintf('Alternate Usage: IMFPComp(Z, A, Frac, Alpha, Beta, Density, E0)\n');
    fprintf(' Where Z, A, and Frac are equal sized vectors\n\n')
    sumFrac = 0;
    idx = 0;
    while(sumFrac<1)
        idx = idx +1;
        fprintf('Enter values for element %d\n',idx);
        Z(idx) = input(' Enter atomic number Z (Enter 0 if not known): ');
        A(idx) = input(' Enter atomic weight A (Enter 0 if not known): ');
        frac(idx) = input(sprintf(' Enter compound fraction (%g remaining) :
',1-sumFrac));
        sumFrac = sumFrac + frac(idx);

    end

end

numElem = length(Z);
sumFrac = sum(frac);
if(sumFrac>1)

    fprintf('WARNING: Sum of element fractions exceeds 1, reducing fraction of
element %d by %g\n',numElem,sumFrac-1);
    frac(numElem) = frac(numElem) - (sumFrac - 1);
elseif(sumFrac<1)
    error('Sum of element fractions below 1');
end

fprintf('\nCompound Summary\n');
fprintf('Element: %d Z: %d A: %g Fraction: %g\n',[1:numElem;Z;A;frac]);
fprintf('\n');

if(nargin<7)
    alpha = input('Enter incident-convergence semi-angle alpha (mrad) : ');
    beta = input('Enter EELS collection semi-angle beta (mrad) : ');
    rho = input('Enter specimen density rho (g/cm3) (Enter 0 if not known): ');
    E0 = input('Enter incident energy E0 (keV) : ');
else
    fprintf('Incident-convergence semi-angle alpha (mrad) : %g\n',alpha);
    fprintf('EELS collection semi-angle beta (mrad) : %g\n',beta);
end
```

```

        fprintf('Specimen density rho (g/cm3) : %g\n',rho);
        fprintf('Incident energy E0 (keV) : %g\n',E0);
    end
    F = (1+E0/1022)/(1+E0/511)^2;
    Fg= (1+E0/1022)/(1+E0/511);
    TGT = 2.*Fg*E0;
    fprintf(1,'2.gamma.T = %g\n\n',TGT);

    a2 = alpha^2;
    b2 = beta^2;

    %calculate effective atomic number
    if(Z)
        Zef = sum((frac.*Z.^1.3)./sum((frac.*Z.^0.3)));
    else
        Zef = 0;
    end
    fprintf(1,'Effective atomic number Z : %g\n',Zef);
    if(A)
        Aef = sum((frac.*A.^1.3)./sum((frac.*A.^0.3)));
    else
        Aef = 0;
    end
    fprintf(1,'Effective atomic weight A : %g\n\n',Aef);

    % Iakoubovskii et al.(1988)
    if(rho)
        qE2 = (5.5*rho^0.3/(F*E0))^2;
        qc2 = 400;
        coeff = (11*rho^0.3)/(200*F*E0);
        num = (a2 + b2 + 2*qE2 + abs(a2-b2))*qc2;
        den = (a2 + b2 + 2*qc2 + abs(a2-b2))*qE2;
        LiI = 1/(coeff*log(num/den)); % Iakoubovskii original
        qE2g = (5.5*rho^0.3/(Fg*E0)).^2; % correction to thetaE
        num2 = (a2 + b2 + 2*qE2g + abs(a2-b2))*qc2;
        den2 = (a2 + b2 + 2*qc2 + abs(a2-b2))*qE2g;
        LiI2 = 1/(coeff*log(num2/den2)); % Iakoubovskii revised
        fprintf(1,'IMFP(Iakoubovskii&,2008) = %g nm\n',LiI);
        fprintf(1,'IMFP(Iakoubovskii revised) = %g nm\n\n',LiI2);
    else
        fprintf('IMFP(Iakoubovskii) not calculated since density = 0\n\n');
    end

    % calculation of convergence correction
    if(Zef)
        e=13.5.*Zef./2; % Koppe approximation for mean energy loss
        tgt=E0.*(1.+E0./1022.)./(1.+E0./511.); % keV
        thetae=(e+1e-6)./tgt; % in mrad, avoid NaN for e=0
        a2=alpha.*alpha.*1e-6 + 1e-10; %radians^2, avoiding inf for alpha=0
        b2=beta.*beta.*1e-6; %radians^2
        t2=thetae.*thetae.*1e-6; %radians^2
        eta1=sqrt((a2+b2+t2).^2-4.*a2.*b2)-a2-b2-t2;
        eta2=2.*b2.*log(0.5./t2.*(sqrt((a2+t2-b2).^2+4.*b2.*t2)+a2+t2-b2));
        eta3=2.*a2.*log(0.5./t2.*(sqrt((b2+t2-a2).^2+4.*a2.*t2)+b2+t2-a2));
        eta=(eta1+eta2+eta3)./a2./log(4./t2);
        f1=(eta1+eta2+eta3)./2./a2./log(1.+b2./t2);
        f2=f1;
        if(alpha./beta>1)
            f2=f1.*a2./b2;
        end;
    end;

```

```

bstar=thetae.*sqrt(exp(f2.*log(1.+b2./t2))-1.); % mrad
fprintf(1,'F1 = %g\n',f1);
fprintf(1,'F2 = %g\n',f2);
fprintf(1,'beta* = %g mrad\n\n',bstar);

% Malis et al. (1988)
Em = 7.6.*Zef.^0.36;
LiM=106.*F.*E0./Em./log(2.*bstar.*E0./Em);
fprintf(1,'IMFP(Malis et al.) = %g nm\n',LiM);

% Jin & Li (2006) formula Em = 42.5Z^0.47 rho/A
%bs = (log(num2/den2).*qE2).^0.5
if(rho && Aef)
    Em = 42.5.*Zef.^0.47.*rho./Aef;
    LiJL=106.*F.*E0./Em./log(2.*bstar.*E0./Em);
    fprintf(1,'IMFP(Jin & Li) = %g nm\n\n',LiJL);
else
    fprintf('IMFP(Jin & Li) not calculated since A = 0 OR density = 0\n\n');
end
else
    fprintf('IMFP(Malis et al.) & IMFP(Jin & Li) not calculated since Z =
0\n\n');
end

The end.

```