

Excitaciones electrónicas en LiH por dispersión inelástica de rayos X

Lic. Oscar Ariel Paredes Mellone

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía,
Física y Computación como parte de los requerimientos para la obtención
del grado de Doctor en Física de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Córdoba, 20 de marzo de 2018

©FAMAF-UNC

Director: Dr. Guillermo Eduardo Stutz



Excitaciones electrónicas en LiH por dispersión inelástica de rayos X por Oscar Ariel Paredes Mellone se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a las personas e instituciones que han colaborado a que esta tesis haya podido realizarse:

- A mi director Guillermo Stutz, por haberme introducido en el tema de trabajo y enseñarme a trabajar a lo largo de estos años.
- A Sergio Ceppi por su apoyo y orientación.
- Al profesor Simo Huotari por su colaboración y haberme permitido trabajar en el Laboratorio de rayos X durante mi estadía en la Universidad de Helsinki.
- A mi comisión evaluadora y al tribunal de tesis.
- Al CONICET y a la SeCyT de la UNC por el apoyo económico.
- Al FaMAF, por haber sido mi casa de estudios durante estos años.
- Al *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*.
- A mis amigos.
- Y muy especialmente a mi familia.

Resumen

La dispersión inelástica de rayos X es una herramienta poderosa para el estudio de la estructura electrónica de la materia. En esta técnica espectroscópica, rayos X duros inciden en el sistema de estudio entregándole energía y momento, y la radiación dispersada contiene información sobre las excitaciones electrónicas que tienen lugar en el sistema.

En este trabajo se presenta un estudio experimental de las excitaciones electrónicas en hidruro de litio por medio de dispersión inelástica de rayos X para diferentes valores de momento transferido. Los experimentos fueron desarrollados en la línea XDS del *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* situado en la ciudad de Campinas, Brasil. La contribución de los electrones de coraza al espectro total de excitaciones fue sustraída para todos los valores de momento transferido medidos. En la región de momento transferido intermedio, se realizaron modificaciones a algoritmos previamente propuestos que habían sido aplicados a los regímenes de momento transferido bajo y alto. Estas modificaciones permitieron extender el rango de aplicación del método de extracción sin aumentar la complejidad del algoritmo. La estructura fina cercana al borde de absorción, en los espectros de excitaciones de electrones de coraza, y su dependencia con la magnitud del momento transferido fue estudiada en detalle y complementada con cálculos de primeros principios implementados en dos códigos. Estos programas difieren en las aproximaciones involucradas en la descripción de la estructura electrónica y en el tratamiento de la interacción entre el hueco de coraza y el electrón excitado en el proceso de dispersión. A partir de este análisis se pudo identificar que el primer pico observado en el espectro corresponde a un excitón de coraza Li 1s de simetría p . Además, los cambios observados al aumentar la magnitud del momento transferido pueden atribuirse a un aumento sostenido en la contribución relativa de canales de excitación monopoles al espectro total. El espectro de excitación de electrones de valencia fue analizado en el régimen de momento transferido bajo. Utilizando cálculos de estructura de bandas de cuasi-partícula disponibles en la literatura, se pudieron identificar las estructuras principales observadas con transiciones dipolares desde la banda de valencia hacia estados desocupados en la banda de conducción. Se realizó un estudio de la distribución espectral del fondo de radiación en experimentos IXS para diferentes configuraciones experimentales. La dependencia de la intensidad del fondo de radiación con la energía incidente debe ser tomada en cuenta al realizar el procesamiento de los datos experimentales, de manera a poder identificar correctamente las contribuciones al espectro medido correspondientes a los procesos de interés.

Palabras claves: Espectroscopía de rayos X. Dispersión inelástica de rayos X. Excitaciones electrónicas.

Clasificación:

78.70.-g *Interactions of particles and radiation with matter.*

78.70.Ck *X-ray scattering.*

32.80.Aa *Inner-shell excitation and ionization.*

Abstract

Inelastic X-ray scattering is a powerful tool for studying electronic structure of matter. In this spectroscopic technique hard X-rays scatter from the sample, transferring energy and momentum, and carry information about the electronic excitations taking place in the system.

This work presents an experimental study of electronic excitations in lithium hydride by means of inelastic X-ray scattering for different values of momentum transfer. The experiments were performed at the XDS beamline of the *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* in Campinas, Brasil. The core electron contribution to the total excitation spectrum was subtracted for all measured values of momentum transfer. For intermediate momentum transfers, we perform modifications to previously proposed extraction algorithms which were applied to the regimes of low and high momentum transfers. Such modifications allowed us to extend the application range of the method without increasing the complexity of the algorithm. The near-edge fine structure of the core electron spectra and its dependence with the momentum transfer magnitude was studied in detail and complemented with first principle calculations using two different codes. These programs differ in the approximations involved in the description of the electronic structure and the treatment of the electron-hole interaction. From this analysis we identified the first observed peak as a Li 1s core excitation with *p*-like symmetry. Also, the spectral changes observed as the momentum transfer increased can be attributed to a steady augment of monopolar excitation channels relative to the whole excitation spectrum. The valence electron excitation spectrum was analyzed in the low momentum transfer regime. Based on quasi-particle band structure calculations available in literature the main observed spectral features were identified and associated to dipole-allowed transition from the valence band to unoccupied states in the conduction band. We studied the spectral distribution of background radiation in IXS experiments for different experimental configurations. The dependence of the intensity of the background radiation with the incident energy must be taken into account to perform an accurate data processing in order to correctly identify the spectral features associated with the process of interest.

Índice general

Índice general	ii
1 Introducción	1
2 Teoría	5
2.1 Generalidades	5
2.2 Dispersión inelástica de rayos X por electrones de coraza y valencia	7
2.2.1 Excitación de electrones de coraza por dispersión inelástica de rayos X	9
2.2.2 Excitación de electrones de valencia por dispersión inelástica de rayos X	11
3 Experimento	13
3.1 Consideraciones generales	13
3.1.1 Línea de luz XDS	13
3.1.2 Montaje del espectrómetro y resolución en energía	16
3.2 Mediciones	24
3.3 Procesamiento de datos	29
3.3.1 Calibración del monocromador	29
3.3.2 Correcciones dependientes de energía	30
3.3.3 Sustracción de la línea elástica	33
3.3.4 Extracción del espectro Raman (XRS) 1s del Li en LiH	35
3.3.5 Extracción del espectro de excitaciones de valencia	40
4 Métodos Computacionales	45
4.1 Código FEFF	45
4.1.1 Dispersión múltiple en espacio real (RSMS)	45
4.1.2 Detalles del cálculo	47
4.2 Código OCEAN	47
4.2.1 Ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) para espectros de niveles de coraza	48
4.2.2 Detalles del cálculo	49
4.3 FEFF vs OCEAN	50
5 Resultados y discusiones	53
5.1 Excitación de electrones de coraza Li 1s en LiH	53
5.1.1 Excitón de coraza Li 1s en LiH	58
5.1.2 Dependencia de la estructura fina con el momento transferido	60

5.2	Espectro de excitaciones de electrones de valencia	62
5.2.1	Umbral de excitaciones	63
5.2.2	Estructuras observadas a energías transferidas mayores	64
5.2.3	Otros resultados en LiH	68
6	Conclusiones	71
	Apéndice A Fondo de radiación en experimentos IXS	75
A.1	Formalismo	75
A.2	Consideraciones generales	79
A.3	Resultados	80
	Apéndice B Régimen de aproximación impulsiva: Dispersión Compton	85
B.1	Sección eficaz de dispersión Compton	85
	Bibliografía	87
	Índice de figuras	95
	Índice de tablas	98

Capítulo 1

Introducción

La estructura electrónica de la materia puede estudiarse experimentalmente utilizando técnicas basadas en dispersión inelástica de rayos X (IXS). Desde un punto de vista histórico, la dispersión inelástica de rayos X data de principios del siglo XX donde jugó un papel significativo en el desarrollo de la física moderna. El primer proceso IXS descubierto fue la dispersión Compton y este proceso de dispersión en sí constituyó una prueba contundente de la dualidad onda-partícula de la radiación electromagnética [1]. Utilizando dispersión Compton, DuMond fue capaz de demostrar que los electrones de conducción en metales no obedecen las leyes de la física clásica sino que se rigen por la distribución de Fermi-Dirac de la mecánica cuántica [2]. Más tarde fueron descubiertos los procesos de dispersión inelástica resonante [3] y no resonante [4] y posteriormente explicados [5, 6].

A partir del surgimiento de fuentes intensas de radiación de sincrotrón, la espectroscopía por dispersión inelástica de rayos X comenzó a ganar un interés creciente debido a la posibilidad de llevar a cabo experimentos con alta resolución en energía y, al mismo tiempo, con alto flujo de fotones. Actualmente, IXS constituye una técnica espectroscópica poderosa para investigar tanto excitaciones electrónicas como propiedades de estado fundamental de sistema de electrones en la materia condensada [7]. La información específica que se obtiene en un experimento particular de IXS depende de la relación entre la energía y el momento transferidos en el proceso de interacción y las correspondientes cantidades características del sistema de electrones dispersores. De esta manera, se pueden distinguir distintos regímenes de la dispersión inelástica de rayos X, cada uno de los cuales provee diferente información sobre el sistema bajo estudio. Esta tesis está focalizada a la aplicación de la dispersión inelástica de rayos X no resonante en sus regímenes de excitación de electrones de valencia y de coraza atómica, donde este último es denominado alternativamente dispersión Raman de rayos X (XRS).

Como la energía de los fotones incidentes puede elegirse libremente, esta técnica permite investigar bordes de absorción de elementos livianos (bajo número atómico) utilizando rayos X duros. En consecuencia, por medio de XRS se puede acceder a información volumétrica genuina liberando al sistema de estudio de condicionantes inherentes a métodos experimentales basados en rayos X blandos como ser la alta sensibilidad de superficie y ambientes de ultra-

alto vacío. Otra característica adicional es la posibilidad de variar el momento transferido en el proceso de dispersión. A momentos transferidos bajos (régimen dipolar), la información que se obtiene por medio de XRS es equivalente a la de un espectro de absorción de rayos X (XAS)[5, 8]. La dependencia de la sección eficaz con la magnitud de momento transferido permite, variando la magnitud del momento transferido, estudiar la transición de la aproximación dipolar al régimen de excitación multipolar de mayor orden e incluso al monopolar (grandes transferencias de momento) y, en consecuencia, realizar estudios de densidad de estados desocupados proyectados en sitio y momento angular[9, 10, 11]. Para valores de energía transferida característicos de excitaciones de electrones de valencia y momentos transferidos del orden del inverso de la distancia inter-partícula, el espectro medido manifiesta excitaciones individuales del tipo partícula-hueco (transiciones inter- e intra-banda) y colectivas (plasmones) y la sección eficaz doblemente diferencial IXS es proporcional al inverso de la parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica [7]. De esta manera el espectro medido da información de las propiedades ópticas del sistema.

Sistema de estudio, motivación y antecedentes

El hidruro de litio (LiH) es un compuesto binario y constituye la estructura cristalina heteronuclear más simple. Es un aislante con un ancho de banda prohibida o *gap* relativamente grande y estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), donde los átomos de litio ocupan los vértices y los centros de las caras del cubo, mientras que los átomos de hidrógeno se sitúan en el medio de las aristas. Estas características, a saber una estructura electrónica relativamente simple junto con un fuerte carácter iónico, hacen de este sistema un candidato ideal para investigar la estructura electrónica y efectos característicos de estados excitados por medio de métodos experimentales y teóricos. Para poder realizar una interpretación correcta y acabada de los espectros de excitación electrónica es necesario comparar los resultados experimentales con modelos teóricos que describan de manera precisa las excitaciones producidas en el sistema de estudio. En este sentido, este hidruro binario puede utilizarse como referencia para probar nuevos desarrollos computacionales basados en primeros principios que incorporan los últimos avances en el tratamiento de la estructura electrónica y los efectos de estado excitado, permitiendo al mismo tiempo probar la factibilidad del método experimental a través de la inter-relación entre experimento y teoría.

Por otro lado, en las últimas décadas ha surgido un creciente interés en el desarrollo de sistemas almacenadores de hidrógeno en estado sólido para aplicaciones móviles [12, 13, 14]. El LiH fue considerado como un potencial candidato debido a su alta densidad gravimétrica de hidrógeno, una cualidad fundamental para la viabilidad de estas aplicaciones. Otros requisitos están relacionados a las barreras de hidrogenación y de-hidrogenación, lo cual ha conducido a investigar sistemas binarios más complejos e incluso hidruros ternarios [15, 16]. Debido al gran número de posibles sistemas ternarios, se han propuesto métodos de identificación de la composición óptima basados en las propiedades ópticas del hidruro metálico [17]. Para poder aplicar esta técnica a hidruros de metales livianos es esencial conocer las propiedades ópticas de estos compuestos y su dependencia con la composición y la estructura. Desde un punto de vista teórico se ha avanzado en el conocimiento de la

estructura electrónica, las propiedades ópticas y las excitaciones electrónicas en hidruros de metales livianos, tanto simples como binarios (alanatos), por medio de métodos de cálculo basados en primeros principios [18, 19]. Mediciones del espectro de excitaciones electrónicas por medio de IXS, en el régimen de baja transferencia de energía y momento, aportarán información experimental relevante y original para verificar las predicciones de los cálculos recientes en estos materiales, además de permitir estudiar la evolución de estas excitaciones con la magnitud del momento transferido.

En cuanto a antecedentes en espectroscopía de electrones de coraza en LiH, se han realizado estudios de reflectancia, fotoemisión y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) [20, 21, 22]. En estos estudios los resultados fueron interpretados en términos de cálculos de estructura de bandas y, por similitud a lo observado en otros haluros de litio, asignaron el primer pico observado en el experimento a un excitón de coraza Li $1s$ con simetría p . Sin embargo, en los trabajos mencionados existen discrepancias respecto de la posición en energía del pico medido. Además, las diferencias cuantitativas entre las predicciones de los cálculos teóricos empleados en la interpretación de los resultados experimentales, hacen aún más controversial el análisis de la estructura fina de los espectros. Shirley [23] realizó la primera simulación de un espectro de absorción de rayos X del borde K del Li en LiH y señaló que el excitón de coraza se encontraba unido a la porción continua del espectro. En este aspecto, experimentos XRS de electrones $1s$ del Li en LiH aportarían información valiosa para esclarecer estas aparentes controversias. Más aún, la posibilidad de variar el momento transferido en XRS otorga a esta técnica una característica única que permite estudiar la simetría de los estados excitados y, en particular, la evolución de la estructura fina con el momento transferido.

En lo que refiere a espectros de excitación de electrones de valencia, los resultados experimentales se limitan a un solo espectro EELS de momento transferido no definido [22]. Por otra parte, en cuanto al estudio teórico de la estructura electrónica de LiH se han realizado avances desde los pioneros trabajos de Ewing y Size [24] y los de Kunz y Mickish [25]. En particular, cálculos de estructura de bandas de cuasi-partículas de LiH [26] han mostrado una mejor correspondencia con los resultados experimentales obtenidos en reflectancia y fotoemisión. Más recientemente, se han calculado las propiedades ópticas y estructura electrónica del LiH utilizando esquemas más modernos [18, 19]. Mediciones de espectros IXS en el régimen de energía y momento transferido bajos, aportarían nueva evidencia experimental para corroborar el poder predictivo de estos cálculos y además, estudiar la dinámica de las excitaciones al aumentar la magnitud del momento transferido.

Objetivo y estructura de la tesis

En esta tesis se realiza un estudio experimental de la estructura electrónica de estados excitados en LiH por medio de dispersión inelástica de rayos X (IXS) por excitación de electrones de coraza y valencia. Los espectros de excitación de electrones de coraza se analizan utilizando dos métodos computacionales que se diferencian en las aproximaciones que emplean para la descripción de la estructura electrónica y los efectos de estado final

en el sistema excitado. Para interpretar e identificar las estructuras principales observadas en los espectros de excitación de electrones de valencia en el régimen de baja transferencia de energía y momento, se utilizaron cálculos de estructura de bandas de cuasi-partícula disponibles en la literatura.

El resto de esta tesis está organizado de la siguiente manera:

- Capítulo 2: Se introduce la técnica de dispersión inelástica de rayos X junto con las nociones teóricas fundamentales y se detallan las expresiones para la sección eficaz doblemente diferencial en el régimen no resonante.
- Capítulo 3: En la primera parte se presenta una descripción de la línea de luz XDS del *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* (LNLS), situado en Campinas-Brasil, donde se realizaron los experimentos así como también se dan detalles del montaje del espectrómetro y el sistema de detección empleados. En la segunda parte del capítulo se muestran los espectros IXS medidos, se detalla el procedimiento empleado para procesar estos espectros y los métodos utilizados en la extracción de los espectros Raman de rayos X para los diferentes valores de momento transferido.
- Capítulo 4: Se presentan los dos métodos computacionales empleados, los programas FEFF y OCEAN, para calcular espectros Raman de rayos X para varios valores de momento transferido. Para cada código empleado se da una breve descripción del formalismo teórico en el cual se basa el correspondiente programa.
- Capítulo 5: Se muestran y discuten los resultados obtenidos. Los espectros Raman de rayos X se analizan y complementan utilizando las simulaciones realizadas con FEFF y OCEAN. De esta manera se identifican y discuten las estructuras principales observadas en los espectros y la dependencia de la estructura fina con el momento transferido. Los espectros de excitación de electrones de valencia se analizan y discuten en el régimen de bajo momento transferido. Las estructuras principales se interpretan por medio de cálculos de estructura de bandas de cuasi-partículas existentes en la literatura.
- Capítulo 6: Se presentan las conclusiones de este trabajo y se remarcan los resultados principales poniendo especial énfasis en los aportes originales de esta tesis. Por último se dan algunas perspectivas futuras relacionadas al estudio de la estructura electrónica del hidruro de litio por medio de dispersión inelástica de rayos X y se mencionan algunos aspectos de la nueva fuente de radiación SIRIUS, actualmente en construcción, relacionados a la técnica IXS y la nueva información potencialmente accesible.

Capítulo 2

Teoría

En este capítulo se introducen las nociones generales de la técnica de dispersión inelástica de rayos X (IXS), haciéndose una revisión de la teoría con el objetivo de interpretar la técnica desde sus fundamentos. Se dará una definición de la sección eficaz de dispersión y se presentará su expresión dentro de la aproximación no relativista. Las excitaciones electrónicas de electrones de coraza por medio de IXS serán tratadas dentro del marco de dispersión inelástica no resonante. A lo largo de esta tesis se utilizarán unidades atómicas de Hartree ($\hbar = m = e = 1$), mientras que para los espectros medidos y calculados las energías se muestran en eV.

2.1. Generalidades

En un proceso de dispersión inelástica de rayos X (ver figura 2.1) un fotón con energía ω_1 , vector de onda \mathbf{k}_1 y polarización (unitaria) ϵ_1 interactúa con un sistema de electrones, el cual puede caracterizarse por un vector de estado $|I\rangle$ y una energía E_I . Luego de la interacción, un fotón dispersado puede emerger formando un ángulo θ con la dirección de incidencia, con energía ω_2 , vector de onda \mathbf{k}_2 y polarización ϵ_2 dejando al sistema en el estado $|F\rangle$ con energía E_F , transfiriendo una energía ω y momento \mathbf{q} donde por conservación de la energía se tiene que

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 \quad (2.1)$$

y la magnitud del momento transferido $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ está relacionada con el ángulo de dispersión θ según

$$q = (\omega_1^2 + \omega_2^2 - \omega_1\omega_2 \cos \theta)^{1/2}/c \quad (2.2)$$

Comúnmente en experimentos de IXS los valores de energía incidente y transferida satisfacen la relación $\omega_1 \gg \omega$ y bajo estas condiciones se puede aproximar

$$q \approx 2k_1 \sin(\theta/2) \quad (2.3)$$

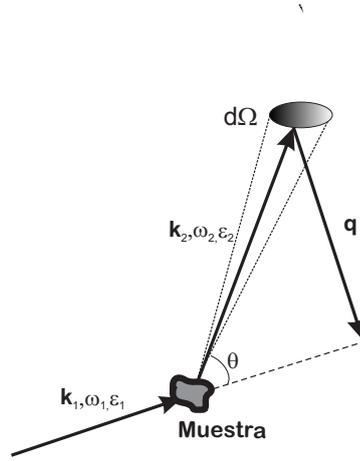


Figura 2.1: Esquema de un proceso de dispersión inelástica de rayos X. Un fotón con energía ω_1 (ω_2), momento \mathbf{k}_1 (\mathbf{k}_2) y estado de polarización ϵ_1 (ϵ_2) incide (se dispersa) en la muestra transfiriendo un momento $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ y energía $\omega = \omega_1 - \omega_2$. θ : ángulo de dispersión.

Un experimento típico de dispersión inelástica de rayos X consiste en producir un haz de fotones monocromático bien colimado, seleccionar un cierto elemento de ángulo sólido $d\Omega$ de fotones dispersados (fijando de esta manera el momento transferido \mathbf{q}) y discriminar en energía esta porción de la radiación dispersada $d\omega_2$. En otras palabras, se mide la sección eficaz de dispersión doble-diferencial (DDCS) $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2}$ en función de \mathbf{q} y ω , donde la DDCS se define como sigue:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{\text{flujo de fotones dispersados dentro del elemento de ángulo sólido}[\Omega, d\Omega] \text{ y en el rango de energía}[\omega_2, d\omega_2]}{\text{flujo de fotones incidentes} \times d\Omega \times d\omega_2}$$

Las diferentes ramas de dispersión inelástica difieren una de otra de acuerdo al Hamiltoniano de interacción entre el campo electromagnético ¹, representado por su potencial vector \mathbf{A} y el sistema dispersor de electrones no-relativistas.

$$\mathbf{H}_{int} = \sum_j \left(\frac{\alpha^2}{2} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) - \alpha \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right) \quad (2.4)$$

donde la suma se realiza sobre todos los electrones del sistema dispersor, α es la constante de estructura fina y \mathbf{p}_j es el operador momento del j -ésimo electrón [7]. La sección eficaz del proceso de dispersión en el cual se tiene un fotón en el estado inicial y otro fotón en el estado final se evalúa utilizando teoría de perturbaciones y viene dada por la ecuación de

¹En el presente omitimos los términos de interacción dependientes del espín del electrón ya que estos conducen a contribuciones dos órdenes de magnitud menores a las espín-independientes para energías incidentes del orden de ~ 10 keV

Kramers-Heisenberg [7, 27]

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = & r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) \sum_{I,F} \left| \langle F | \sum_j \exp^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | I \rangle (\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\epsilon}_2) \right. \\
 & - \sum_N \left[\frac{\langle F | \sum_j (\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p}_j) \exp^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | N \rangle \langle N | \sum_{j'} (\boldsymbol{\epsilon}_2 \cdot \mathbf{p}_{j'}) \exp^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_{j'}} | I \rangle}{E_N - E_I + \omega_2} \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\langle F | \sum_{j'} (\boldsymbol{\epsilon}_2 \cdot \mathbf{p}_{j'}) \exp^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_{j'}} | N \rangle \langle N | \sum_j (\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p}_j) \exp^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | I \rangle \right] \right|^2 \\
 & \times \delta(E_F - E_I - \omega)
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

donde $|I\rangle$, $|N\rangle$ y $|F\rangle$ son los estados inicial, intermedio y final del sistema de electrones con las correspondientes energías E_I , E_N y E_F . Las sumas se realizan sobre todos estos estados y sobre todos los electrones situados en las posiciones \mathbf{r}_j . El inverso de la vida media de los estados intermedios se denota por Γ_N y r_0 es el radio clásico del electrón.

La sección eficaz está compuesta por tres términos. El primer término de la Eq. 2.5 describe la dispersión no-resonante de rayos-X a primer orden, incluyendo procesos elásticos ($|F\rangle = |I\rangle$) e inelásticos ($|F\rangle \neq |I\rangle$). El segundo término, también no-resonante, describe procesos de segundo orden. La dispersión inelástica resonante, cuya contribución es apreciable cuando la energía del fotón incidente es cercana a un borde de absorción del sistema, es descrita por el tercer término. La función delta de Dirac asegura que el proceso conserva la energía total del sistema dispersor y el campo electromagnético.

2.2. Dispersión inelástica de rayos X por electrones de coraza y valencia

Cuando la energía del fotón incidente es mucho mayor que la energía de ligadura, en el caso de electrones de coraza atómica, el tercer término de la Eq. 2.5 puede despreciarse y la sección eficaz resulta²

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = & r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) (\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\epsilon}_2)^2 \sum_{I,F} \left| \langle F | \sum_j \exp^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | I \rangle \right|^2 \delta(E_F - E_I - \omega) \\
 = & \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} S(\mathbf{q}, \omega)
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

La sección eficaz de dispersión de Thomson

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) (\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\epsilon}_2)^2 \tag{2.7}$$

²El segundo término se desprecia porque contribuye sólo a segundo orden

describe la intensidad del acoplamiento entre el campo electromagnético y un electrón y depende sólo de la geometría del proceso de dispersión a través de los estados de polarización de los fotones incidente y dispersado. El otro término de la Eq. 2.6 es denominado el factor de estructura dinámico (FED) del sistema

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{I,F} |\langle F | \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) | I \rangle|^2 \delta(E_F - E_I - \omega) \quad (2.8)$$

el cual depende exclusivamente del sistema de electrones y contiene toda la información accesible a través del proceso de dispersión. Una manera alternativa de escribir el factor de estructura dinámico fue derivada por van Hove [28]

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int dt d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \int d\mathbf{r}' n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \quad (2.9)$$

donde $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ es el operador de correlación densidad-densidad dependiente del tiempo

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \langle \rho(\mathbf{r}', 0) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \rangle \quad (2.10a)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \quad (2.10b)$$

$\rho(\mathbf{r}, t)$ es el operador correlación densidad electrónica dependiente del tiempo, $\langle \rangle$ indican el valor de expectación en el estado fundamental y la suma sobre j se realiza sobre todos los electrones del sistema. En el límite clásico, la ecuación 2.10a da la probabilidad de encontrar un electrón al tiempo t en $\mathbf{r}' + \mathbf{r}$, si fue detectado un electrón al tiempo $t = 0$ en el punto \mathbf{r}' .

A partir de esta última formulación puede verse que $S(\mathbf{q}, \omega)$ es la transformada de Fourier de $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ en el espacio y tiempo. Luego, estudiando el factor de estructura dinámico en el espacio (\mathbf{q}, ω) , puede investigarse la dinámica y la distribución espacial de las fluctuaciones de densidad del sistema de electrones. De acuerdo a la ecuación 2.9 son el momento \mathbf{q} y la energía ω transferidos en el proceso de dispersión los que determinan las escalas espacial y temporal en donde las fluctuaciones de densidad son investigadas [7].

Cuando $1/q$ es mucho mayor que las distancias características del sistema (*i.e.* la distancia media inter-partícula), principalmente correlaciones de densidad de largo alcance, tales como excitaciones colectivas (plasmones), contribuyen a $S(\mathbf{q}, \omega)$. Claramente, esto será posible siempre que la energía transferida en el proceso de dispersión sea comparable a las frecuencias características del sistema. Por otro lado, cuando el momento transferido es grande, uno se restringe a correlaciones de corto alcance como excitaciones de una partícula. Más precisamente, uno observa la correlación entre posiciones de una partícula entre intervalos de tiempo muy pequeños. Por lo tanto, dependiendo de los valores de q y ω , diferentes tipos de excitaciones contribuyen al factor de estructura dinámico. En la figura 2.2 se muestra un esquema de los diferentes tipos de excitaciones que son accesibles por medio de dispersión inelástica no resonante. Dado que q se determina a través del ángulo de dispersión según la ecuación 2.2 y que algunas excitaciones están restringidas a cierto rango de valores del momento transferido, sólo algunos procesos de los que se muestran son posibles para un valor dado de q .

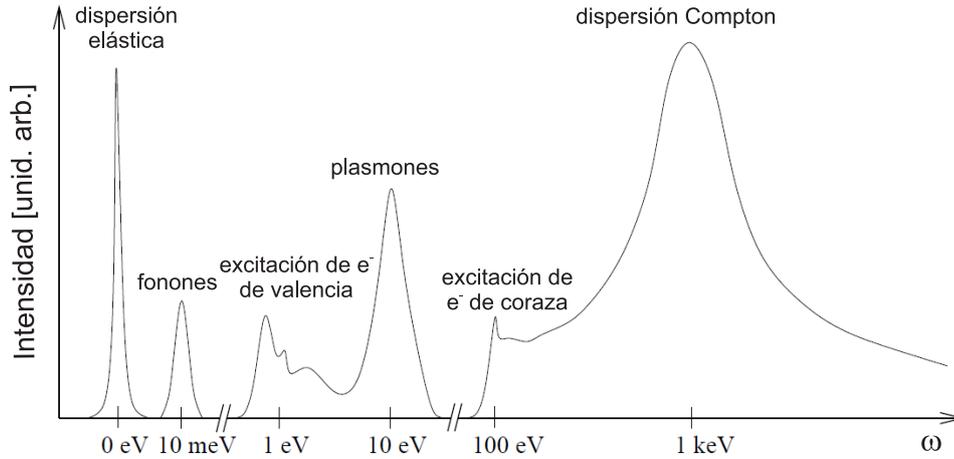


Figura 2.2: Esquema de las diferentes excitaciones electrónicas accesibles con dispersión inelástica no resonante de rayos X en función de la energía transferida. Para un valor dado de q sólo algunas excitaciones son posibles (ver texto).

2.2.1. Excitación de electrones de coraza por dispersión inelástica de rayos X

Ahora examinaremos procesos de dispersión inelástica asociados a excitaciones de electrones de coraza de capas cerradas hacia estados desocupados de los cuales queremos obtener información a través de este tipo de espectroscopía. Por razones históricas, esta técnica se conoce como dispersión Raman no-resonante de rayos X o, simplemente, dispersión Raman de rayos X (XRS). Este tipo de excitaciones son típicamente estudiadas por medio de absorción de rayos X (XAS), caso en el cual la energía del fotón incidente ω_1 es próxima a la energía de ligadura del electrón E_l . En XRS los valores de ω_1 son mucho mayores que las energías de ligadura de los electrones mientras que es la energía transferida ω en el proceso de dispersión la cual tiene valores próximos a E_l .

La sección eficaz de XRS viene dada por la ecuación 2.6 donde ahora el estado inicial $|I\rangle$ es un electrón ligado a un átomo en un nivel de coraza, mientras que el estado final $|F\rangle$ corresponde a este electrón en un estado excitado por encima del nivel de Fermi (ver figura 2.3).

En principio, los estados inicial y final corresponden a auto-estados de los hamiltonianos de estado fundamental y excitado (en presencia del hueco de coraza generado en el proceso de dispersión), respectivamente. Esto implica que, para calcular la sección eficaz, se deben proponer modelos para aproximar estos auto-estados. Además, los efectos de estado final como la interacción del electrón excitado y el hueco de coraza generado con el resto del sistema (efectos de correlación), así como la interacción entre el hueco y el electrón excitado, deben ser tenidos en cuenta. Particularmente, los efectos del hueco de coraza son responsables por picos/estructuras-espectrales de carácter excitónico en los bordes de absorción en

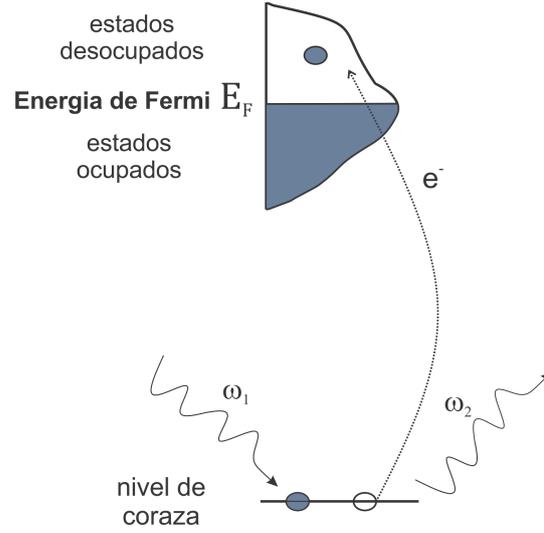


Figura 2.3: Esquema del proceso de dispersión Raman de rayos X. Un electrón ligado en un nivel de coraza es promovido a un nivel desocupado por encima del nivel de Fermi por medio de dispersión inelástica de rayos X.

semiconductores y aislantes. Volveremos a este tema en el capítulo 4 donde se presentarán dos métodos computacionales para tratar efectos de estado final en espectros XRS.

Por lo pronto analizaremos los aspectos generales de la técnica a través de un modelo simplificado siguiendo el trabajo pionero de Mizuno y Ohmura [5]. Este tratamiento se basa en la aproximación de una partícula y desprecia efectos de correlación e interacción del electrón excitado con el hueco de coraza. Bajo estas aproximaciones y para valores pequeños de momento transferido, es decir para $qa < 1$ donde a es el radio del orbital del nivel de coraza, donde el operador de transición puede aproximarse por

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + O(q^2) \quad (2.11)$$

puede verse que el factor de estructura dinámico toma la forma [7]

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(\omega) \cdot \mathbf{q} \quad (2.12)$$

donde el tensor $\mathbf{T}(\omega)$ viene dado por

$$\mathbf{T}(\omega) = \sum_F \langle I | \mathbf{r} | F \rangle \langle F | \mathbf{r} | I \rangle \delta(\omega - E_F - E_I) \quad (2.13)$$

Esto implica que el factor de estructura dinámico descrito por la ec. 2.12 se encuentra determinado por la densidad de aquellos estados desocupados accesibles por el electrón excitado según los elementos de la matriz de transición dipolar dados por la ec. 2.13. Esta expresión es completamente análoga a su contraparte en absorción de rayos X en la aproximación dipolar donde el momento \mathbf{q} y la energía ω transferidos juegan el papel del vector polarización ϵ_1 y la energía ω_1 del fotón incidente [5, 29], respectivamente. De esta manera, XRS en el régimen de q pequeño permite obtener la misma información que XAS en la

aproximación dipolar. La dependencia de los espectros XRS con la dirección de \mathbf{q} permiten obtener información acerca de la orientación angular de la densidad de estados desocupados [8].

Para valores mayores de momento transferido, es decir para $qa \geq 1$, términos de mayor orden en la aproximación 2.11 empiezan a contribuir apreciablemente y canales de excitación no dipolares se manifiestan en el espectro XRS. Esta es una característica única de XRS y permite obtener información adicional a la accesible a través de XAS analizando las modificaciones que se observan en los espectros al aumentar el valor de q hacia valores fuera del régimen dipolar donde pueden sondearse canales de excitación de diferentes simetrías. Dado que en esta técnica se utilizan rayos X duros, esto hace que este tipo de espectroscopía sea apropiada para estudiar bordes de absorción de elementos livianos. Particularmente, debido a la profundidad de penetración de los rayos X duros, XRS permite obtener información volumétrica real y aventaja a otras técnicas espectroscópicas en el estudio de sistemas donde las condiciones experimentales de interés presentan restricciones [30, 31].

2.2.2. Excitación de electrones de valencia por dispersión inelástica de rayos X

En esta sección estudiaremos procesos de dispersión conectados a un valor de momento transferido tal que $1/q \sim l_c$, donde l_c es la distancia media interpartícula electrón-electrón, y una energía transferida ω comparables con las energías características de excitaciones del sistema dispersor de electrones de valencia.

Los diferentes tipos de excitaciones posibles por dispersión inelástica de electrones de valencia son excitaciones individuales o más precisamente, producciones de pares e^- -hueco, y excitaciones colectivas (plasmones). La contribución relativa de estas excitaciones dependen tanto del sistema de estudio así como del momento transferido en el proceso de dispersión.

El factor de estructura dinámico $S(\mathbf{q}, \omega)$ puede expresarse en términos de la parte imaginaria del recíproco de la función dieléctrica macroscópica del sistema $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ [7]

$$S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{q^2}{4\pi^2 n} \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] \quad (2.14)$$

donde n es la densidad de electrones. De esta manera, la sección eficaz de dispersión inelástica de rayos X puede relacionarse con las propiedades ópticas del sistema. El recíproco de función dieléctrica $1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ satisface las relaciones de Kramers-Kronig [32]

$$\text{Re} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] - 1 = \frac{1}{\pi} \text{P} \int \frac{d\omega' \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega')} \right]}{\omega' - \omega} \quad (2.15)$$

donde P indica el valor principal de la integral. Luego, a partir del valor completo de la función compleja $1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ es posible reconstruir $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_1(\mathbf{q}, \omega) + i\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$ por medio de operaciones algebraicas. De esta manera, los resultados experimentales pueden relacionarse con las propiedades ópticas del sistema.

Con el fin de analizar en más detalle la información a la cual se accede a través de las excitaciones de electrones de valencia por IXS consideremos la función dieléctrica de Ehrenreich y Cohen [33]

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{4\pi}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, l, \mathbf{k}', l'} \frac{|\langle \mathbf{k}', l' | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle|^2}{\omega + E(\mathbf{k}, l) - E(\mathbf{k}', l') + i\eta} [f(\mathbf{k}', l') - f(\mathbf{k}, l)] \quad (2.16)$$

donde $|\mathbf{k}, l\rangle$ representa un estado de Bloch con vector de onda reducido \mathbf{k} , índice de banda l y energía $E(\mathbf{k}, l)$. $f(\mathbf{k}, l)$ es el número de ocupación del estado $|\mathbf{k}, l\rangle$.

Luego, a partir de la ecuación 2.16 y utilizando la relación

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\eta} = \text{P} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (2.17)$$

se sigue que la parte imaginaria de la función dieléctrica viene dada por

$$\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, l, \mathbf{k}', l'} |\langle \mathbf{k}', l' | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle|^2 [f(\mathbf{k}', l') - f(\mathbf{k}, l)] \delta(\omega + E(\mathbf{k}, l) - E(\mathbf{k}', l')) \quad (2.18)$$

En un proceso de excitación individual o generación de par e^- -hueco el fotón transfiere energía ω y momento \mathbf{q} al electrón de valencia. En otras palabras, al transferirse energía y momento al electrón, la probabilidad de transición de un estado de Bloch $|\mathbf{k}, l\rangle$ a otro estado $|\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}, l'\rangle$, con energía $E(\mathbf{k}', l') = E(\mathbf{k}, l) + \omega$, se encuentra gobernada por el módulo cuadrado del elemento de matriz $\langle \mathbf{k}', l' | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}, l \rangle$, multiplicada por la función δ . Así, transiciones inter e intra-banda pueden contribuir al espectro medido y éste refleja la densidad de estados conjunta del sistema.

Capítulo 3

Experimento

En este capítulo se describen los experimentos de dispersión inelástica de rayos X (IXS) presentados en esta tesis, junto con la línea de luz donde se desarrollaron dichos experimentos y el montaje del espectrómetro empleado para analizar y detectar la radiación dispersada por la muestra. El procesamiento de los datos experimentales, por medio del cual se extrajeron las contribuciones al espectro IXS asociadas a electrones de coraza y valencia, es presentado en detalle. El procedimiento de extracción de la contribución de los electrones de coraza al espectro medido es analizado y discutido para todos los valores de momento transferido medidos.

3.1. Consideraciones generales

Para elementos livianos, es decir átomos de número atómico pequeño, la sección eficaz para los valores de energía empleados en experimentos de dispersión inelástica de rayos X (~ 10 keV) es relativamente pequeña, en términos absolutos, en comparación a elementos con mayor Z . Esto hace de los procesos IXS eventos poco probables y los experimentos son fuertemente demandantes en lo que refiere al flujo de fotones en las fuentes de radiación. Además, la información relevante e interesante accesible a través de esta técnica experimental requiere una alta resolución en energía del orden de ≈ 1 eV. Estas características hacen que la planificación y el diseño de los experimentos requieran de ciertos cuidados.

3.1.1. Línea de luz XDS

Los espectros de dispersión inelástica de rayos X en LiH fueron medidos en la línea de luz XDS del Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) situado en Campinas, Brasil. Es una línea de luz flexible que opera en el rango de energías entre 5 y 30 keV, que permite realizar experimentos de absorción, difracción y dispersión de rayos X. Una descripción detallada de esta línea de luz se da en la Ref. [34].

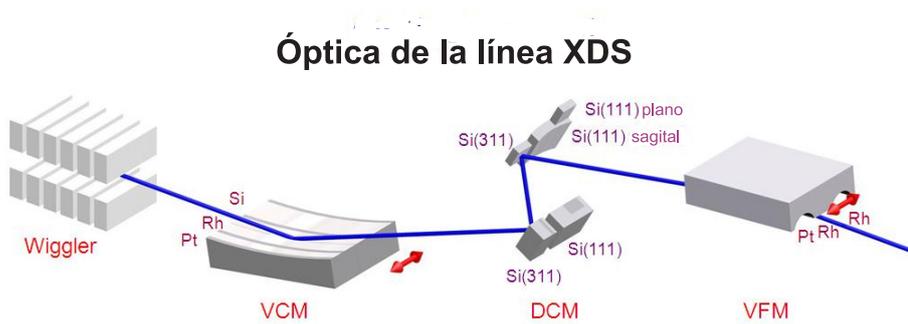


Figura 3.1: Esquema de la línea de luz XDS. La radiación es generada por un dispositivo de inserción (*wiggler*) y luego atraviesa varios elementos ópticos (espejos colimadores, cristales monocromadores y espejos focalizadores) de tal forma que un haz de fotones monocromatizado se focaliza en la muestra.

En la figura 3.1 se muestra un esquema de la línea de luz XDS del LNLS. La fuente de radiación de la línea XDS es un *wiggler* superconductor multipolar operando a una intensidad de campo de 4 T. Esto conlleva a un aumento en alrededor de dos órdenes de magnitud en el flujo de la radiación generada a 10 keV en comparación al obtenido con dipolos magnéticos de 1.67 T que operan comúnmente en la mayoría de las líneas del LNLS.

El espejo colimador (VCM) está situado a 11 m de la fuente para colimar verticalmente el haz con el fin de obtener la mayor resolución en energía posible. De manera a poder operar en todo el rango de energías, el VCM cuenta con tres tiras de silicio, rodio y platino cuyas respectivas energías de corte permiten eliminar los armónicos en el haz monocromatizado. Dado que este espejo colimador recibe directamente la radiación proveniente de la fuente, la carga térmica es disipada por medio de un sistema de enfriamiento por agua.

El monocromador de doble cristal (DCM) se encuentra a continuación del VCM y situado a una distancia de 13.5 m de la fuente. El DCM está equipado con tres tipos de cristales: Si(111) plano, Si(311) plano y Si(111) sagital. Este último está curvado cilíndricamente y permite una focalización sagital del haz y así obtener un control en la colimación requerido por algunos experimentos. Los cristales de la primera etapa del DCM son enfriados con LN₂ por medio de intercambiadores de calor de Cu. El sistema se encuentra diseñado para operar entre 5 y 20 keV utilizando ya sea cristales Si(111) planos o curvados sagitalmente, o en el rango entre 14 y 30 keV utilizando cristales Si(311) planos.

El espejo focalizador (VFM) de Si se encuentra a 16 m de la fuente y permite focalizar el haz de rayos X en la posición de la muestra. Está equipado con tres láminas: una de rodio y otra de platino ambas de forma toroidal, y una tercer lámina de rodio cilíndrica. Las diferentes combinaciones de los espejos colimadores y focalizadores permiten a la línea operar sobre un amplio rango de energías minimizando la contaminación del haz con los armónicos de altas energías.

En la tabla 3.1 se muestran los diferentes modos de operación de la línea de luz XDS con sus respectivas configuraciones de colimación, monocromatización y focalización.

Tabla 3.1: Modos de operación de la línea de luz XDS. DCM: cristal monocromador doble. θ_c : ángulo que forma el haz incidente con la superficie del espejo.

		Espejo Colimador	DCM	Espejo Focalizador
Modo	Rango de energía [keV]	Espejo / θ_c [mrad] / forma	Cristal / forma	Espejo / θ_c [mrad] / forma
1	4.8–10	Si / 2.75 / cilíndrico	Si(111) / plano & Si(111) / sagital	Rh / 2.75 / cilíndrico
2	9–20	Rh / 2.75 / cilíndrico	Si(111) / plano & Si(111) / plano	Rh / 2.75 / toroidal
3	14–30	Pt / 2.75 / cilíndrico	Si(311) / plano & Si(311) / plano	Pt / 2.75 / toroidal
4	9–20	Rh / 2.75 / cilíndrico	Si(111) / plano & Si(111) / sagital	Rh / 2.75 / cilíndrico

Los experimentos presentados en esta tesis fueron realizados empleando los modos 1 y 4 de la línea de luz. Uno de los objetivos principales en este trabajo es estudiar la dependencia con el momento transferido de las estructuras espectrales observadas en los espectros IXS del LiH, y por lo tanto, fue necesario realizar mediciones para un amplio rango de valores de q . Como se vió en el capítulo anterior, el momento transferido en el proceso de dispersión está determinado por la energía incidente y el ángulo de dispersión según la ec. 2.3. En la práctica, los ángulos de dispersión accesibles están limitados por el tamaño finito del detector, colimadores y, principalmente, por las dimensiones de la cámara de dispersión donde se encuentra montada la muestra. Por lo tanto, para realizar mediciones a momento transferido bajo, en algunos casos es necesario disminuir el valor de la energía incidente. En nuestros experimentos, los valores de momento transferido $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.69 \text{ a.u.}$ y $q = 0.84 \text{ a.u.}$ fueron obtenidos operando en el modo 1 de la línea XDS.

El haz incidente fue monitorizado utilizando un centellador que detecta la radiación dispersada verticalmente en un tramo de 5.5 cm de aire. La radiación es focalizada en la muestra por el espejo focalizador con un tamaño de haz de dimensiones horizontal (H) y vertical (V) $H \times V = 2.17 \text{ mm} \times 165.8 \text{ } \mu\text{m}$. El tamaño del haz puede modificarse empleando rendijas reductoras en caso de que el experimento lo requiera.

En la figura 3.2 se muestran el flujo de la radiación incidente y la resolución en energía del monocromador para los diferentes modos de operación. A partir del gráfico puede verse que para los modos 1 y 4, el flujo de la radiación incidente en la muestra es cercano al valor máximo para energías alrededor de 6.46 keV y 9.69 keV. Como se verá más adelante, en nuestros experimentos IXS los rangos de energía de la radiación incidente varía entre $6.45 \text{ keV} \leq \omega_1 \leq 6.57 \text{ keV}$ y $9.68 \text{ keV} \leq \omega_1 \leq 10.33 \text{ keV}$ para los modos 1 y 4, respectivamente, con lo cual se garantiza un alto flujo de fotones en todas las mediciones.

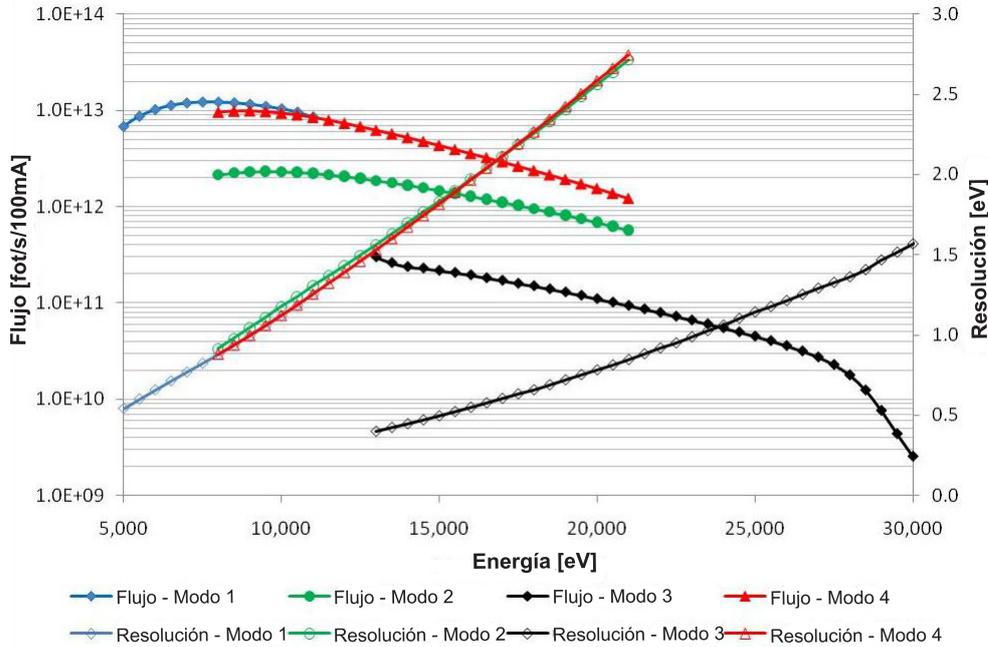


Figura 3.2: Flujo de la radiación incidente (símbolos rellenos) y resolución en energía (símbolos vacíos) en función de la energía incidente de los distintos modos de operación de la línea de luz XDS [35]. El flujo (la resolución) corresponde al eje izquierdo (derecho) de las abscisas.

3.1.2. Montaje del espectrómetro y resolución en energía

Como se mencionó en la sección anterior, valores de resolución en energía aceptables en experimentos de IXS son del orden de ~ 1 eV. Es posible lograr estos valores utilizando espectrómetros tipo Johann con cristales analizadores esféricos operados en condiciones próximas a la retro-difracción. En la figura 3.3 se muestra un esquema del espectrómetro configurado para mediciones con plano de dispersión vertical y horizontal. El plano de dispersión está determinado por la dirección del haz incidente y el haz dispersado que es colectado por el analizador. La muestra, que actúa como fuente de radiación, el detector y el cristal analizador se encuentran sobre el círculo de Rowland. El plano horizontal es el plano de la órbita de los electrones en el anillo de almacenamiento. La configuración vertical corresponde a aquella donde el plano de difracción, el cual contiene los vectores de onda del haz dispersado y difractado¹, coincide con el plano de dispersión. En la configuración horizontal estos planos son perpendiculares entre sí.

El modo de operación del espectrómetro puede describirse de la siguiente manera. En experimentos IXS realizados en geometría inversa, un haz monocromático incide en la muestra y se dispersa formando un ángulo θ con la dirección del haz incidente, entregando energía y momento al sistema de estudio. La radiación dispersada es colectada por un cristal analizador que selecciona un ancho de banda angosto del espectro de radiación dispersada y la

¹el haz difractado corresponde a la radiación que, luego de ser analizada por el cristal analizador, se focaliza en el detector.

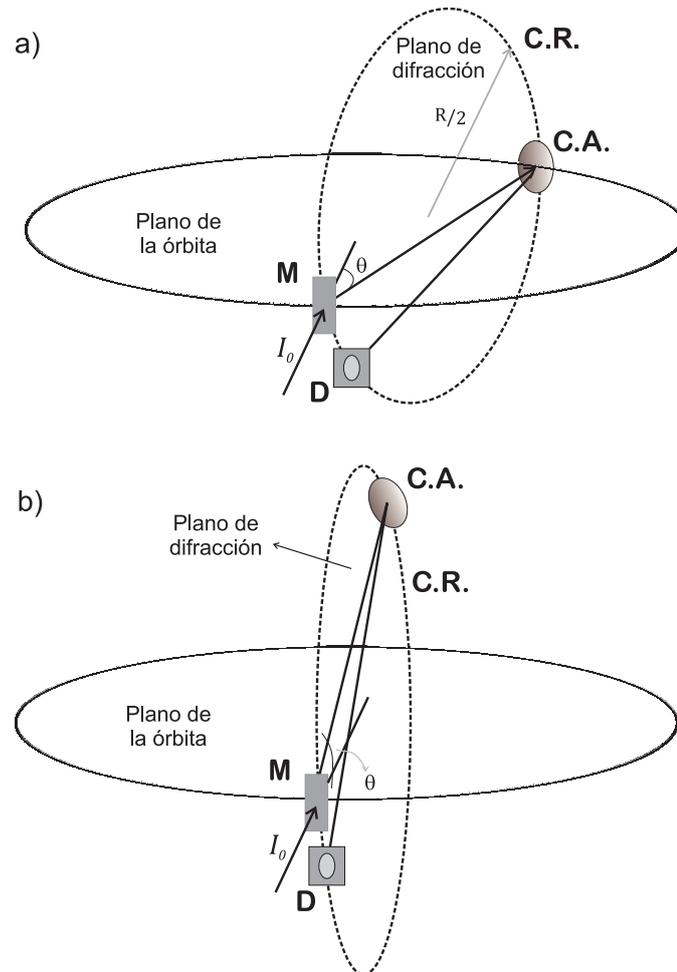


Figura 3.3: Esquema de un espectrómetro tipo Johann para un plano de dispersión vertical (superior) y horizontal (inferior). Notar que en el caso del plano de dispersión vertical (horizontal), éste es paralelo (perpendicular) al plano de difracción. **M**: Muestra, **D**: Detector, **C.A.**: Cristal analizador, $R/2$: Radio del círculo de Rowland

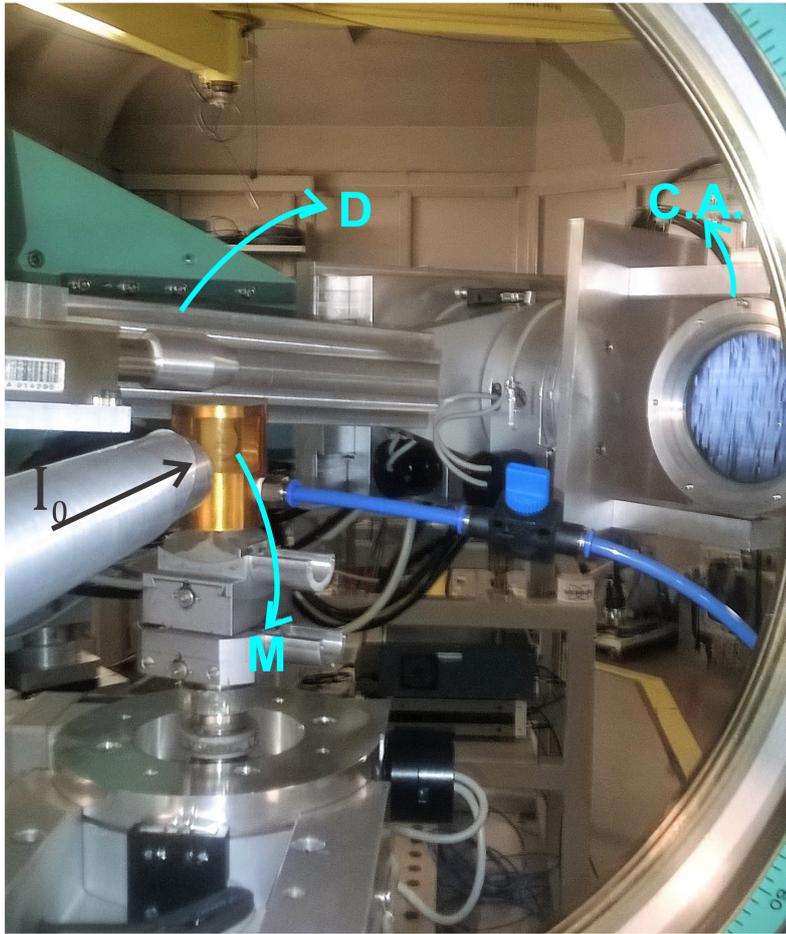


Figura 3.4: Montaje del espectrómetro en la línea XDS y cámara de dispersión utilizados en las mediciones. I_0 : Intensidad de la radiación incidente. D: detector. M: muestra montada en la cámara de dispersión. C.A.: Cristal analizador.

focaliza en el detector. Los espectros son colectados manteniendo fija la energía analizada, lo cual se logra fijando el ángulo de Bragg del analizador, mientras se varía la energía del haz monocromático incidente en un rango que, puede variar desde algunas pocas decenas hasta varios cientos de eV. De esta manera, la resolución en energía del espectrómetro queda determinada por dos contribuciones: el ancho de banda del sistema de cristales monocromadores y la resolución del cristal analizador.

El espectrómetro fue montado en un difractor Huber de 6+2 círculos en la estación experimental de la línea XDS. Este difractor es lo suficientemente versátil como para montar la muestra, el cristal analizador y el detector en geometría de Rowland tanto para mediciones con el plano de dispersión vertical y horizontal. La muestra fue montada en una cámara de dispersión construida de aluminio, con una ventana de 360 grados sellada con una lámina de Kapton de $25 \mu\text{m}$ de espesor. En la figura 3.4 se muestra parte del montaje empleado en las mediciones y la cámara de dispersión utilizada. El diseño del montaje fue desarrollado por nuestro grupo de trabajo, mientras que la cámara de dispersión y piezas

necesarias para el montaje del detector y el cristal analizador fueron desarrollados con ayuda del Taller Mecánico de Precisión de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación.

Empleamos un detector Amptek XR-100SDD de 25 mm^2 de área y $500 \mu\text{m}$ de espesor junto a un procesador digital de pulsos Amptek PX5. Este detector posee una ventana de Be de 0.5 mm de espesor. Para disminuir la contribución del fondo de radiación se colocó un colimador sobre la ventana del detector. La función de este colimador es limitar la radiación que llega a la ventana del detector, permitiendo principalmente que sólo la radiación transmitida por el analizador sea detectada. Como se verá en el apéndice A, la mayor contribución a la intensidad de la radiación de fondo viene dada por procesos de dispersión en el camino de haz comprendido entre la muestra y el cristal analizador.

El cristal analizador² empleado está compuesto por tiras de Si(110) de 1 mm de ancho adheridas a un sustrato curvado esféricamente a un radio $R = 410 \text{ mm}$, con un diámetro activo, una vez montado en el espectrómetro, de 8.5 cm . El radio de curvatura del cristal es igual al diámetro del círculo de Rowland. La resolución en momento transferido viene determinada principalmente por en rango valores del ángulo de dispersión $\Delta\theta$ admitidos por el cristal analizador

$$\Delta q = \frac{\omega_1}{c} |\cos(\theta/2)| \Delta\theta \quad (3.1)$$

donde ω_1 es la energía incidente y c es la velocidad de la luz³. Luego, cristales analizadores con una pequeña apertura angular permiten una buena resolución en el momento transferido, lo cual puede ser deseable en algunos experimentos, particularmente para espectros IXS medidos a q bajo. Con el fin de obtener mejor resolución en el momento transferido, en las mediciones de algunos espectros se colocaron diafragmas anulares de $h = 45 \text{ mm}$ y $h = 17 \text{ mm}$ en el cristal analizador para limitar la aceptación angular (ver figura 3.5). Esta geometría anular permite, en sistemas donde no hay direcciones privilegiadas como es el caso de los policristales, aprovechar la simetría azimutal y aumentar la región de aceptación sin degradar la resolución en momento transferido. El efecto neto de estos diafragmas es reducir el rango de valores de ángulos de dispersión a $\Delta\theta = h/L$, donde L es la distancia entre la muestra y el diafragma.

Con el fin de mejorar la relación señal-ruido en las mediciones a bajo q , se introdujo un tubo de 37 cm lleno de He entre la muestra y el cristal analizador. Esto resulta en una menor atenuación de la radiación dispersada por la muestra en los caminos de haz del espectrómetro y en consecuencia un aumento en la intensidad de la señal detectada. A su vez, debido a la menor sección eficaz de dispersión del He relativa a los componentes del aire para las energías analizadas, resulta en una disminución en la intensidad del fondo de radiación (ver apéndice A).

²Este cristal analizador fue desarrollado por el Dr. Germán Tirao.

³Aquí asumimos que la energía incidente es mucho mayor que la energía transferida en el proceso de dispersión.

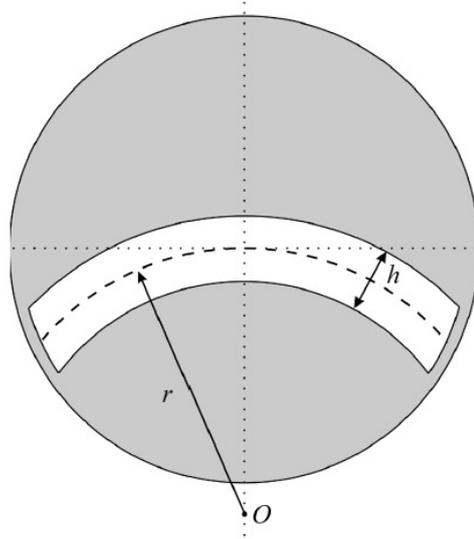


Figura 3.5: Esquema de un diafragma anular. r es el radio medio del sector anular de altura h y el punto O indica la dirección del haz transmitido.

Dimensiones de la muestra y espesor óptimo Las configuraciones geométricas utilizadas en nuestras mediciones corresponden a las denominadas *Transmisión simétrica* y *Reflexión simétrica*. En la figura 3.6 se muestra un esquema de ambas configuraciones. En ambos casos los ángulos que forman los haces incidente y dispersado con la normal a la superficie de la muestra son iguales y su valor corresponde a la mitad del ángulo de dispersión θ .

El poder de dispersión s se define como la intensidad de la radiación dispersada con energía ω_2 por una muestra de espesor d , cuando un haz de intensidad I_0 y energía ω_1 incide en la muestra

$$\begin{aligned} s &= \int_0^d I(x) \mu_S e^{-\mu_2 l_2} dx \\ &= \int_0^d I_0 e^{-\mu_1 l_1} \mu_S e^{-\mu_2 l_2} dx \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde μ_1 (μ_2) y l_1 (l_2) son el coeficiente de absorción lineal de la muestra a la energía ω_1 (ω_2) del haz incidente (dispersado) y la distancia recorrida por el haz incidente (dispersado) dentro de la muestra, respectivamente. μ_S es la sección eficaz de dispersión lineal asociada al proceso de interés, en nuestro caso el proceso de dispersión inelástica. En el caso de transmisión simétrica se tiene que

$$s_T = I_0 \mu_S \frac{e^{-\mu_1' d} - e^{-\mu_2' d}}{\mu_1' - \mu_2'} \approx I_0 \mu_S e^{-\mu' d} \frac{d}{\cos(\theta/2)} \quad (3.3)$$

con $\mu_i' = \mu_i / \cos(\theta/2)$, y donde la aproximación corresponde al caso donde $\omega_1 \gg \omega_2$ con lo cual $\mu_1' \approx \mu_2' = \mu'$. Luego puede estimarse un espesor óptimo, d_{opt} , en geometría de transmisión

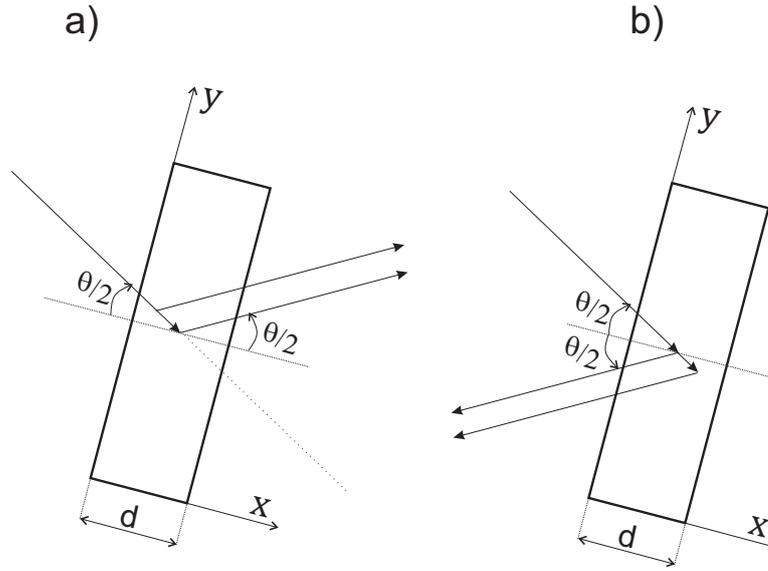


Figura 3.6: Esquema del proceso de dispersión considerando los efectos de absorción en el interior de la muestra para geometría de transmisión a) y reflexión b) simétrica.

maximizando la ec. 3.3 respecto de d resultando $d_{opt} = 1/\mu'$. Para el caso de geometría de reflexión simétrica, se obtiene a partir de la ec. 3.2:

$$s_R = I_0 \mu_S \frac{1 - e^{-(\mu'_1 + \mu'_2)d}}{\mu_1 + \mu_2} \approx I_0 \mu_S \frac{1 - e^{-2\mu'd}}{2\mu} \quad (3.4)$$

con $\mu'_i = \mu_i / \sin(\theta/2)$. Maximizando la ec. 3.4 resulta un espesor óptimo infinito. Este resultado puede interpretarse cualitativamente observando que, para un espesor infinito, todo haz que incide en la muestra y sufre una dispersión luego de atravesar una distancia finita l en la muestra, emergerá por la cara incidente una vez que recorra la misma distancia l . En la práctica usualmente se utilizan espesores de muestras con valores similares al d_{opt} para transmisión simétrica en ambas geometrías de medición.

Como se verá más adelante, en el caso de muestras livianas el espesor óptimo d_{opt} puede llevar a tamaños de muestra cuyas dimensiones tengan efectos considerables en la resolución en energía del experimento. Esto implica que deben tenerse ciertos cuidados a la hora de planificar las mediciones, diseñando estrategias que permitan minimizar estos efectos y no comprometer la resolución experimental y con ello la información accesible.

Resolución en energía del espectrómetro La resolución total en energía del espectrómetro viene dada por la convolución de las contribuciones del monocromador $(\Delta E/E)_M$ y del cristal analizador $(\Delta E/E)_A$

$$\frac{\Delta E}{E} = \left(\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_M^2 + \left(\frac{\Delta E}{E} \right)_A^2 \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

En Ref. [36] se presenta un esquema para calcular las contribuciones a la resolución en energía en experimentos IXS realizados con espectrómetros tipo Johann correspondientes al tamaño de la fuente y del cristal para un haz y muestra de dimensiones finitas. Aquí aplicaremos ese esquema al cálculo de la resolución del cristal analizador.

La resolución en energía del analizador pueden estimarse a partir de la Ley de Bragg sumando en cuadraturas las dos contribuciones dominantes :

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_A = \left(\left(\frac{\Delta\theta_A}{\theta_A}\right)^2 + \left(\frac{\Omega}{\tan(\theta_A)}\right)^2 \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

donde el primer término representa las contribuciones asociadas a desviaciones del ángulo de Bragg debidas a la geometría de dispersión del experimento, mientras que el segundo es un término intrínseco donde Ω describe el ancho total a mitad de altura (FWHM) de la curva de reflectividad del cristal. A partir de la ec. 3.6 se ve claramente los beneficios de operar en condiciones cercanas a la retro-difracción, para valores de θ_A próximos a 90° la resolución disminuye considerablemente por el factor $1/\tan\theta_A$.

En lo referente a la contribución de las dimensiones de la muestra, mostraron que el espesor efectivo $d' = 2d\sin(\theta/2)$ [$d' = 2d\cos(\theta/2)$] en el plano de difracción, donde d es el espesor de la muestra (ver figura 3.6), contribuye a primer orden a la resolución del espectrómetro en geometría de reflexión [transmisión] simétrica. Por otro lado, las dimensiones perpendiculares al plano de difracción contribuyen sólo a segundo orden a la resolución.

En la tabla 3.2 se muestran las diferentes contribuciones a la resolución del analizador para un plano de dispersión vertical (coincidente con el plano de difracción) y horizontal (perpendicular al plano de difracción) según el esquema desarrollado en [36]. Allí se listan además las contribuciones intrínsecas y la aberración de Johann. El término intrínseco está asociado a la curva de reflectividad del cristal. Esta contribución depende solamente de las propiedades del cristal y del orden de la reflexión empleada⁴. La aberración de Johann se origina debido a que sólo el punto central a la superficie del cristal analizador, el cual está curvado a un radio R , yace en el círculo de focalización (de radio $R/2$).

En esta tesis empleamos una pastilla de LiH policristalino con un espesor $d = 8.5$ mm, diámetro 12 mm, masa 649 mg y densidad 0.78 g/cm³. Se utilizó la reflexión Si(660) del cristal analizador, operado a un ángulo de Bragg de $\theta_A = 88.25^\circ$ que corresponde a una energía analizada $\omega_2 = 9.689$ keV. En estas condiciones el espesor óptimo resulta $d_{opt} = 3.6$ cm, el cual es aproximadamente 4 veces mayor al espesor d de la muestra utilizada. Como se observa en la tabla 3.2, la resolución del espectrómetro está dominada por el término geométrico, donde la mayor contribución viene dada por las dimensiones de la muestra. Luego, una muestra de espesor mayor garantizaría un aumento en el poder de dispersión sólo a costas de un deterioro en la resolución en energía del experimento, por lo cual, la elección del valor del espesor d de la pastilla resulta de un compromiso entre el valor óptimo y la resolución en energía deseada. Por otra parte, el valor del ángulo de Bragg del analizador empleado en nuestros experimentos está condicionado principalmente por el tamaño de la cámara de

⁴Esto es válido siempre y cuando los efectos dispersivos y de absorción no sean significativos

Tabla 3.2: Contribuciones relativas porcentuales a la resolución en energía del espectrómetro para plano de dispersión horizontal y vertical. Las dimensiones de la muestra, cristal analizador y tamaño del haz empleados están en el texto. Se consideró geometría de reflexión y un ángulo de dispersión $\theta = 100^\circ$.

Contribuciones	Configuraciones del espectrómetro	
	P.D. horizontal	P.D. vertical
1) Término intrínseco	3.8 %	0.04 %
2) Término geométrico	96.20 %	99.96 %
-Dimensiones del haz	80.18 %	0.75 %
-Espesor de la muestra	4.34 %	99.13 %
-Tamaño del cristal	0.3 %	0.00 %
-Aberración de Johann	15.21 %	0.13 %
Resolución del analizador [eV]	0.14	1.45

dispersión donde se halla montada la muestra y las dimensiones del detector. Para el ángulo de dispersión se tomó un valor representativo $\theta = 100^\circ$. La dependencia de la resolución con el ángulo de dispersión θ viene dada a través de las dimensiones de la muestra vía el espesor efectivo $\Delta\theta_A = d'/(R \sin \theta_A)$, donde $R \sin \theta_A$ es la distancia muestra-analizador. Esta dependencia es suave debido a que ángulos de dispersión pequeños (grandes) son medidos en geometría de transmisión (reflexión).

Para un plano de dispersión vertical (DV) la resolución calculada del analizador es $\Delta E = 1.45$ eV, un orden de magnitud mayor que en el caso del plano de dispersión horizontal (DH) $\Delta E = 0.14$ eV. A partir de los valores de la tabla se puede observar que los efectos geométricos dominan la resolución del analizador contribuyendo con un 96.20 % y 99.96 % al valor total de la resolución para las configuraciones de plano DH y DV, respectivamente. La notable disminución de la resolución al cambiar de una configuración a otra puede explicarse de manera cualitativa observando lo siguiente. Como se mencionó anteriormente, la dimensión asociada al tamaño de la muestra que contribuye a primer orden es el espesor efectivo en el plano de difracción. En el caso del plano DV, esta cantidad es del orden del espesor d de la muestra que, en caso nuestro, es de algunos milímetros. Para el caso del plano DH, el espesor efectivo de la muestra en el plano de difracción está determinado por el tamaño vertical del haz, el cual es de pocas centenas de micrones.

Luego, estimando la resolución del monocromador a partir de los valores mostrados en la figura 3.2, se sigue que la resolución total calculada según la ecuación 3.5 para el modo de operación 4 de la línea de luz es de 1.9 eV para un plano DV y 1.3 eV para un plano DH. En consecuencia, las mediciones fueron realizadas empleando la configuración del espectrómetro con el plano de dispersión horizontal.

3.2. Mediciones

Estabilidad química de la muestra: El Li metálico es inerte en atmósferas secas de dióxido de carbono y oxígeno hasta 250°C , y hasta temperaturas de 160°C en nitrógeno seco, mientras que bajo la presencia de agua cataliza reacciones con cada uno de estos gases mostrando una ganancia continua y significativa en peso al aumentar la temperatura en este rango [37]. En nuestros experimentos, la muestra fue trasladada en ampollas llenas de Ar seco. La manipulación y colocación de la muestra dentro de la cámara de dispersión fue realizada en una caja de guantes bajo una atmósfera controlada de Ar. La cámara de dispersión cuenta con un par de mangueras, provistas de válvulas, que permiten el ingreso y salida de gas dentro de la misma. Antes de colocar la muestra dentro de la cámara de dispersión, el interior de esta última fue llenado con Ar seco. Finalmente, durante las mediciones, se mantuvo un flujo constante de N_2 seco dentro de la cámara de dispersión.

En los espectros medidos no se observaron efectos de degradación en la superficie de la muestra después de 8 días de medición. Además, se realizaron mediciones de espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) en la muestra y los resultados obtenidos no exhiben señales en la región NH [38]. Al finalizar las mediciones, se observó una débil mancha oscura en el punto de incidencia del haz que podría atribuirse a la formación de centros de color como es habitual en aisladores. Para investigar sobre posibles efectos de daños por radiación se realizaron distintas mediciones cambiando la región de incidencia del haz de rayos x. En la figura 3.7 se muestran espectros IXS de LiH en un rango de energía próximo a la energía de ligadura Li $1s$ medidos en distintos puntos de la muestra, para un ángulo de dispersión $\theta = 60^\circ$. El punto y_0 corresponde al centro de la muestra y es el punto de incidencia del haz de rayos X durante todos los experimentos realizados. Al variar el punto de incidencia del haz, se irradia una región virgen de la muestra. No observan diferencias entre los espectros medidos, es decir, todos los espectros exhiben las mismas estructuras y para cada uno de ellos las formas espectrales observadas presentan son similares en intensidad y posición relativa. Luego, si hubiera habido alguna degradación superficial por efectos del N_2 o daños por radiación, como la formación de centros de color, sus efectos no son observables en los espectros medidos.

Espectros IXS de LiH Todas las mediciones fueron realizadas en geometría inversa, *i.e.* variando la energía incidente ω_1 mientras que se mantiene fija la energía analizada ω_2 . El rango de valores de ω_1 en los experimentos está comprendido entre 6.46 keV – 6.9 keV y 9.6 keV – 10.4 keV , con ángulos de dispersión medidos en el rango $8^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ y $18.5^\circ \leq \theta \leq 139^\circ$ para los modos de operación 1 y 4, respectivamente. En la figura 3.8 se muestra un espectro medido para $\theta = 18.5^\circ$, normalizado a la señal del monitor para corregir por fluctuaciones en la intensidad del haz incidente y efectos del decaimiento de la corriente de electrones en el anillo. Este espectro fue renormalizado de forma tal que la intensidad en el máximo del pico inelástico, observado a $\omega_1 = 9706\text{ eV}$, sea igual al número total de cuentas acumuladas

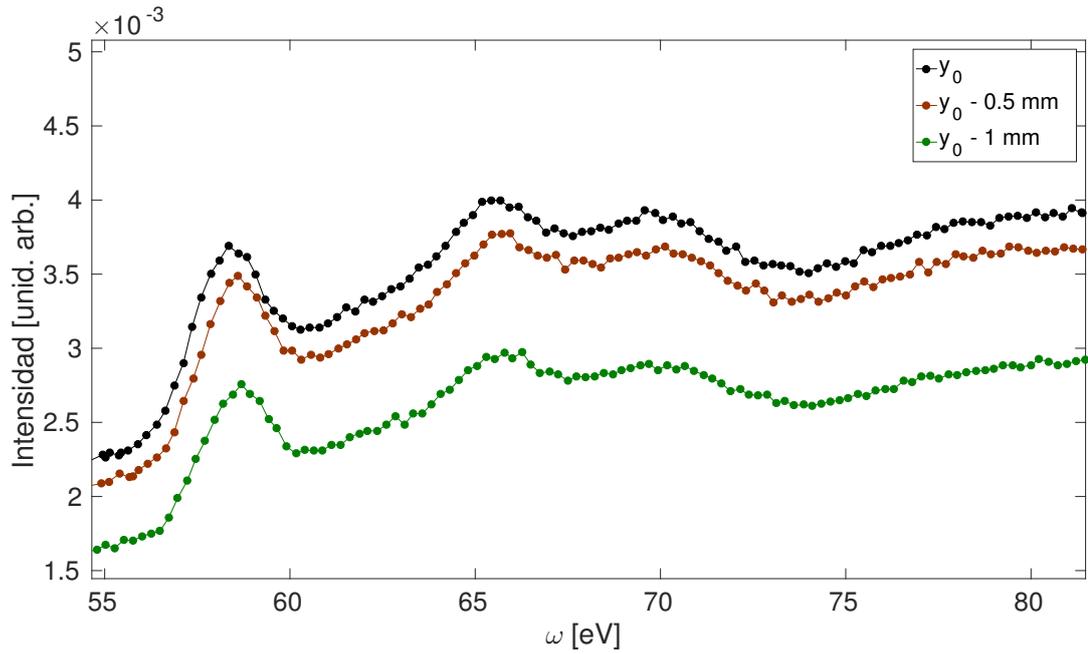


Figura 3.7: Espectos IXS de LiH para $55 \text{ eV} \lesssim \omega \lesssim 82 \text{ eV}$ medidos para un haz incidente en el centro de la muestra (y_0), 0.5 mm y 1 mm por debajo del centro de la muestra. El ángulo de dispersión es $\theta = 60^\circ$ medido en geometría de reflexión. Los espectros fueron procesados según se indica en el texto.

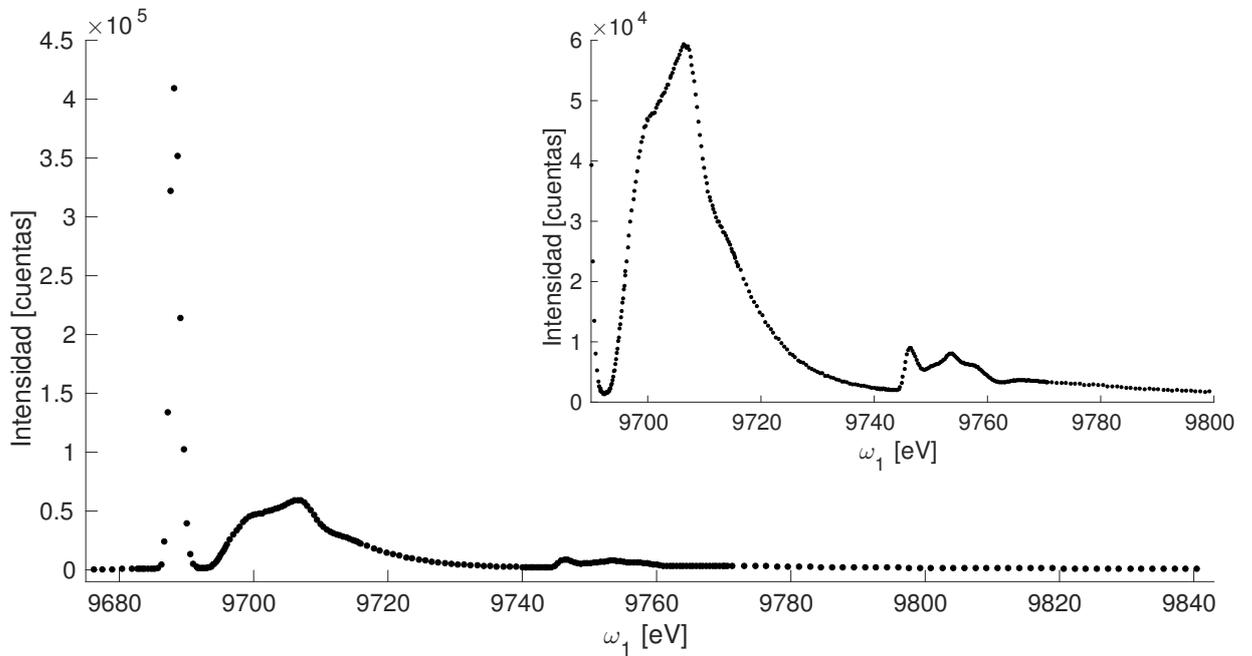


Figura 3.8: Espectro IXS del LiH medido a $\theta = 18.5^\circ$ en función de la energía incidente ω_1 normalizado según se explica en el texto. Inset: *Idem* en el rango de energías $9690 \text{ eV} \leq \omega_1 \leq 9800 \text{ eV}$.

Tabla 3.3: Posición E_0 y ancho total a mitad de altura (FWHM) de la línea elástica de los espectros medidos. Para cada espectro se determinó el momento transferido y su correspondiente resolución

Modo 1			
θ [grad]	$q \pm \Delta q$ [a.u.]	E_0 [eV]	FWHM [eV]
8	0.24 ± 0.07	6461.41	0.97
12	0.36 ± 0.07	6461.44	0.99
16	0.48 ± 0.07	6461.45	0.97
23	0.69 ± 0.07	6461.80	0.97
28	0.84 ± 0.07	6461.79	0.96
Valor medio		6461.6 ± 0.2	0.97 ± 0.01
Modo 4			
θ [grad]	$q \pm \Delta q$ [a.u.]	E_0 [eV]	FWHM [eV]
18.5	0.8 ± 0.3	9688.25	1.75
30	1.3 ± 0.3	9688.22	1.47
37.5	1.7 ± 0.3	9688.17	1.66
45	2.0 ± 0.2	9688.36	1.56
60	2.6 ± 0.2	9688.28	1.52
100	4.0 ± 0.3	9688.17	1.51
139	4.9 ± 0.2	9688.09	1.63
Valor medio		9688.21 ± 0.08	1.6 ± 0.1

5.9×10^4 en el experimento para ese valor de energía⁵.

La posición en energía de la línea elástica E_0 , el pico pronunciado que se observa a $\omega_1 = 9688.25 \pm 0.05$ eV, representa el cero en la escala de energías transferidas en el espectro y es igual al valor de la energía analizada ω_2 , mientras que su ancho total a mitad de altura (FWHM) es igual a la resolución en energía del espectrómetro. La posición y el FWHM de la línea elástica de cada espectro medido se determinó ajustando un perfil gaussiano. El valor medio de la posición de la línea elástica y la resolución del espectrómetro en el modo 4 (modo 1) son 9688.21 ± 0.08 eV (6461.6 ± 0.2 eV) y 1.6 ± 0.1 eV (0.97 ± 0.01 eV), respectivamente, los cuales se determinaron promediando los valores ajustados sobre todos los espectros medidos. En la tabla 3.3 se listan los resultados del ajuste de la línea elástica de cada espectro medido junto con los valores medios. Para cada espectro medido se calculó además el momento transferido según la ec. 2.3, junto con su correspondiente resolución dada por la ec. 3.1. Las mediciones en el modo 1 fueron realizadas empleando un diafragma anular de $h = 17$ mm.

⁵Notar que esta forma de renormalización le da sentido físico al número de cuentas sólo para este valor de energía incidente ω_1

Para el modo 4, los espectros IXS con ángulos de dispersión en el rango $18.5^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ fueron medidos utilizando un diafragma anular de $h = 45$ mm, mientras que en la medición de los espectros correspondientes a $\theta = 100^\circ$ y $\theta = 139^\circ$ no se empleó ningún diafragma aprovechándose toda la aceptación angular del cristal analizador.

A partir de los valores de la tabla 3.3 se puede ver que la posición de la línea elástica en el modo 1 se mantuvo estable para $8^\circ \leq \theta \leq 16^\circ$, mostrando un leve corrimiento hacia energías mayores de ~ 0.4 eV para $\theta = 23^\circ$ y $\theta = 28^\circ$ y una resolución muy estable a lo largo de todas las mediciones. El leve corrimiento en la posición se puede atribuir al hecho de que, para valores de $\theta \leq 16^\circ$, se tuvo que recalibrar ligeramente el espectrómetro debido a que fue necesario emplear un absorbente o *beamstopper* para reducir la intensidad del haz transmitido. Para estos valores bajos de θ , la intensidad del fondo de radiación debida a la interacción del haz transmitido (sin absorbente) con los caminos de haz no evacuados en el espectrómetro llegó a empobrecer la relación señal–ruido a razón de $\sim 1/8$. Para el modo 4 la posición E_0 de la línea elástica se mantuvo estable y con poca dispersión para todos los espectros medidos, mientras que los valores de FWHM presentan una dispersión mayor en relación a las mediciones en el modo 1.

Los espectros IXS corregidos según el procedimiento que se explica en la siguiente sección se muestran en la figura 3.9. Todos los espectros están graficados en escala de energías transferidas $\omega = \omega_1 - \omega_2$. Las estructuras notables que se observan son la línea elástica que representa el cero de energías transferidas, el borde K del Li a $\omega \approx 58$ eV, que corresponde al inicio de las excitaciones de electrones de coraza, y además, se tiene la contribución de los electrones de valencia, que para el espectro correspondiente a $q = 0.84$ a.u. presenta un máximo a $\omega = 18$ eV. Esta última contribución exhibe una fuerte dependencia con el momento transferido y se dispersa hacia valores de energía transferida mayores a medida que aumenta q . Para valores pequeños de momento transferido los espectros se encuentran dominados por excitaciones electrónicas asociadas a transiciones inter–banda del tipo electrón–hueco (ver Fig. 3.9 (a)). Para valores grandes de q , y en consecuencia grandes valores de energía transferida, los espectros tienden al perfil Compton de los electrones [39] (Fig. 3.9 (c)). En este régimen se pueden investigar propiedades de estado fundamental del sistema de electrones. Para un estudio de dispersión Compton en LiH el lector puede referirse a Ref. [40, 41].

Valores característicos de las tasas de conteo, cuentas acumuladas, relación señal–ruido de las estructuras espectrales relevantes y el tiempo total de medición de algunos espectros se muestran en la tabla 3.4. Debe notarse que, para los valores de $q = 4.0$ a.u. y $q = 4.9$ a.u. los valores de las tasas de conteo, cuentas acumuladas y relación señal–ruido del pico inelástico representan las contribuciones de los electrones de coraza y valencia debido a que ambas señales se encuentran superpuestas para las energías transferidas correspondientes $\omega = 218$ eV y $\omega = 331$ eV, respectivamente. Para valores de q intermedios, la superposición de las contribuciones asociadas a excitaciones de electrones de coraza y valencia es tal que no es posible hacer una estimación directa de estas cantidades.

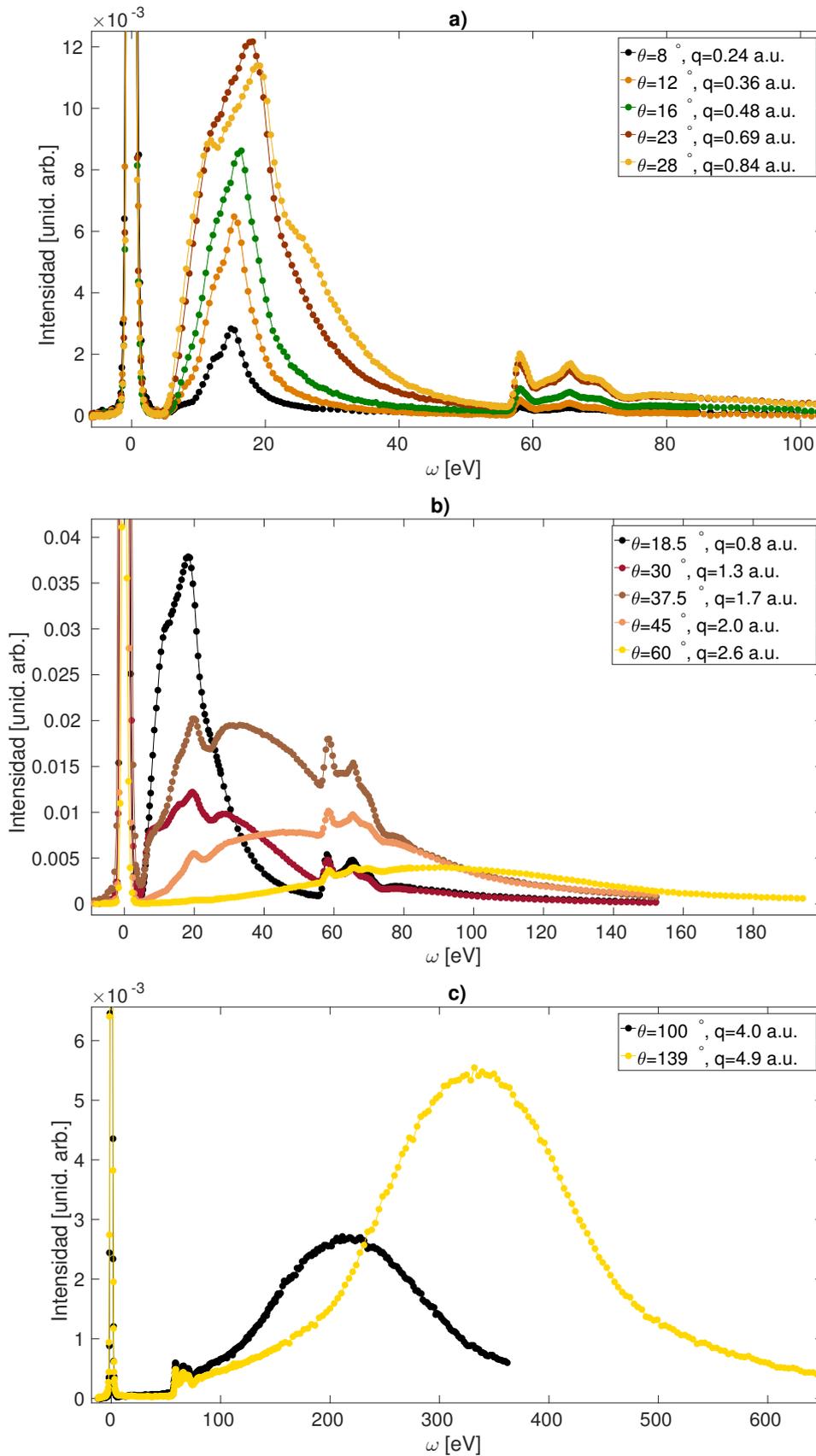


Figura 3.9: a) Espectros IXS medidos para valores de momento transferido en el rango $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.84 \text{ a.u.}$ b) *Idem* para $0.8 \text{ a.u.} \leq q \leq 2.6 \text{ a.u.}$ c) *Idem* para $q = 4.0 \text{ a.u.}$ y $q = 4.9 \text{ a.u.}$ Notar la diferencia en las escalas de energía transferida empleada en los distintos gráficos.

Tabla 3.4: Valores característicos de tasas de conteo (T.C.), cuentas acumuladas (C.A.), relación señal–ruido (S/R) de estructuras espectrales características y tiempo total de medición de algunos espectros IXS de LIH.

q	Pico inelástico			Borde K del Li			Tiempo total [hs]
	T.C. [Hz]	C.A. [10^3 cts]	S/R	T.C. [Hz]	C.A. [10^3 cts]	S/R	
0.24	530	25.7	17	90	8.7	2	3.35
0.84	3.1×10^3	47	44	630	18.8	8	1.6
4.0	1.8×10^3	9.1	38	460	9.1	7	1.4
4.9	2.7×10^3	13.8	60	240	9.7	8	2.6

3.3. Procesamiento de datos

El procesamiento de los datos experimentales en dispersión inelástica de rayos X requiere de ciertos cuidados. Uno de los puntos críticos es la extracción de la contribución de los electrones de coraza o espectros Raman de rayos X (XRS), proceso que constituye una problemática actual de la técnica. Una de las razones principales que dificulta el procesamiento de los datos medidos es que, en general, la contribución asociada a excitaciones de electrones de coraza se halla superpuesta a las estructuras correspondientes a excitaciones de electrones de valencia en un cierto rango de energías transferidas. El grado de superposición, o mejor dicho la región de ω en donde ambas contribuciones se superponen, depende fuertemente del valor del momento transferido debido a que las estructuras asociadas a las excitaciones de electrones de valencia presentan una fuerte dispersión hacia energías transferidas mayores al aumentar el valor de q . Además, la forma espectral y estructura fina de esta contribución varían fuertemente con el momento transferido. Estos factores conducen a que, para llevar a cabo una extracción confiable, deban emplearse modelos para describir tanto los espectros de valencia como la contribución de los electrones de coraza.

En esta sección se describe primeramente la calibración en energía del monocromador y con ello la manera en que se determina la escala de energías incidentes. Luego, se llevan a cabo correcciones dependientes de ω_1 debidas a la absorción del haz incidente en caminos no evacuados, láminas de Kapton y efectos de auto-absorción en la muestra. Finalmente, se detalla el proceso de sustracción de las diferentes contribuciones al espectro de dispersión inelástica de rayos X: la línea elástica, el espectro de valencia y el espectro Raman de rayos X.

3.3.1. Calibración del monocromador

La energía del haz incidente ω_1 fue calibrada midiendo espectros de absorción de rayos X de elementos conocidos en modo de transmisión. En estas mediciones se varió la energía del haz incidente ω_1 , cuya intensidad I_0 es monitoreada con un detector centellador, mientras que se mide al mismo tiempo la intensidad I del haz transmitido a través de la muestra.

El rango de variación de ω_1 es de algunas decenas de eV entorno al borde de absorción de interés. Las intensidades de la radiación incidente y transmitida están relacionadas según la conocida Ley de Beer-Lambert [42]

$$I(\omega_1) = I_0(\omega_1)e^{\mu_m l_m} \quad (3.7)$$

donde μ_m y l_m son el coeficiente de absorción lineal y el espesor de la muestra empleada en la calibración, respectivamente.

Para el modo de operación 1 de la línea de luz se midió el espectro de absorción de rayos X de una lámina de Mn metálico en la región cercana al borde K, el cual se muestra en la fig. 3.10 a. El borde de absorción fue calculado determinando el primer punto de inflexión del espectro medido y se obtuvo el valor $E_K = 6537.9$ eV. De manera análoga, para el modo de operación 4 se midió el espectro de absorción de rayos X de una lámina de Zn metálico (ver fig. 3.10 b), donde el valor del borde K medido fue $E_K = 9660.8$ eV.

3.3.2. Correcciones dependientes de energía

En la figura 3.11 se esquematiza el proceso de dispersión inelástica de rayos X para un espectrómetro tipo Johann. La intensidad de la señal detectada I_D detectada en un experimento IXS, normalizada al área subtendida por el cristal analizador $\Delta\Omega_A$ y por intervalo de energía analizada, puede modelarse por

$$I_D(\omega_1, \omega_2) = CI_0(\omega_1)f(\omega_1)A(\omega_1, \omega_2)\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}e^{-\mu(\omega_2)l_1}T_A(\omega_2)e^{-\mu(\omega_2)l_2}\eta(\omega_2) + B(\omega_1) \quad (3.8)$$

donde C es una constante que no depende de la energía. $I_0(\omega_1)$ y $f(\omega_1)$ son la intensidad de la señal del monitor y correcciones por atenuación del haz incidente a la energía ω_1 , respectivamente. Las correcciones por atenuación son de la forma $e^{-\mu(\omega_1)l}$, donde μ y l son el coeficiente de absorción y la distancia recorrida por el haz incidente en el medio absorbente. $A(\omega_1, \omega_2)$ es el término de auto-absorción en la muestra, el cual depende de la geometría de medición. Para mediciones realizadas en transmisión simétrica se tiene que

$$A_{TS}(\omega_1, \omega_2) = \frac{e^{-\mu'_S(\omega_1)/d} - e^{-\mu'_S(\omega_2)/d}}{\mu'_S(\omega_1) - \mu'_S(\omega_2)} \quad (3.9)$$

mientras que para el caso de reflexión simétrica se tiene que

$$A_{RS}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1 - e^{-(\mu'_S(\omega_1) + \mu'_S(\omega_2))/d}}{\mu'_S(\omega_1) + \mu'_S(\omega_2)} \quad (3.10)$$

con $\mu'_S = \frac{\mu_S}{\cos(\theta/2)}$, donde θ , μ_S y d son el ángulo de dispersión, el coeficiente de absorción y el espesor de la muestra, respectivamente. $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ es la sección eficaz doblemente diferencial del proceso de interés, $e^{-\mu(\omega_2)l_1}$ ($e^{-\mu(\omega_2)l_2}$) es la atenuación en el tramo 1 (tramo 2) que sufre la radiación dispersada por la muestra (ver figura 3.11). La transmitancia del cristal analizador $T_A(\omega_2) = R_i \frac{\omega_2}{\tan(\theta_A)}$ depende de la reflectividad integrada del cristal R_i para la reflexión

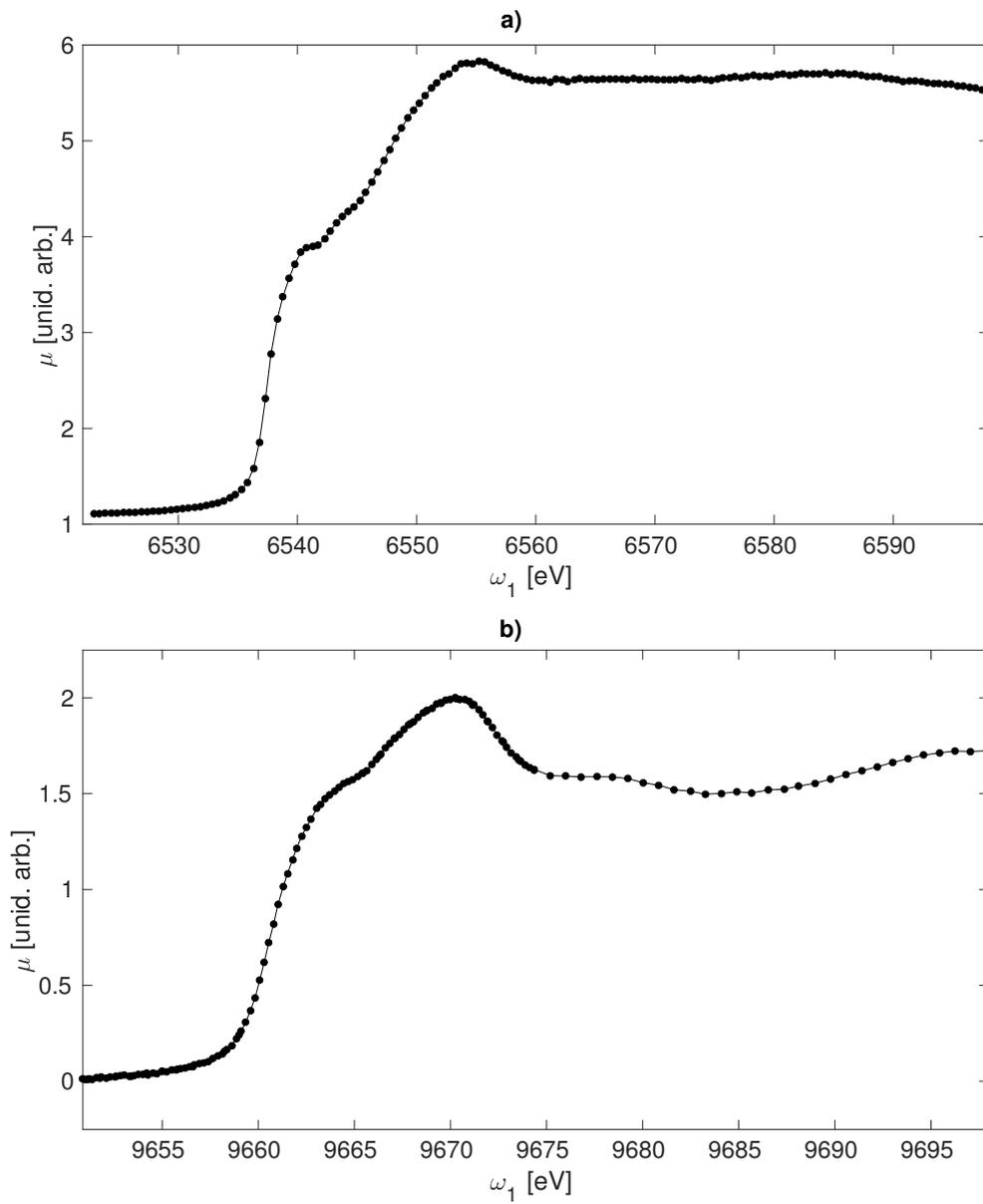


Figura 3.10: Espectros de absorción de rayos X del borde K del Mn a) y Zn b)

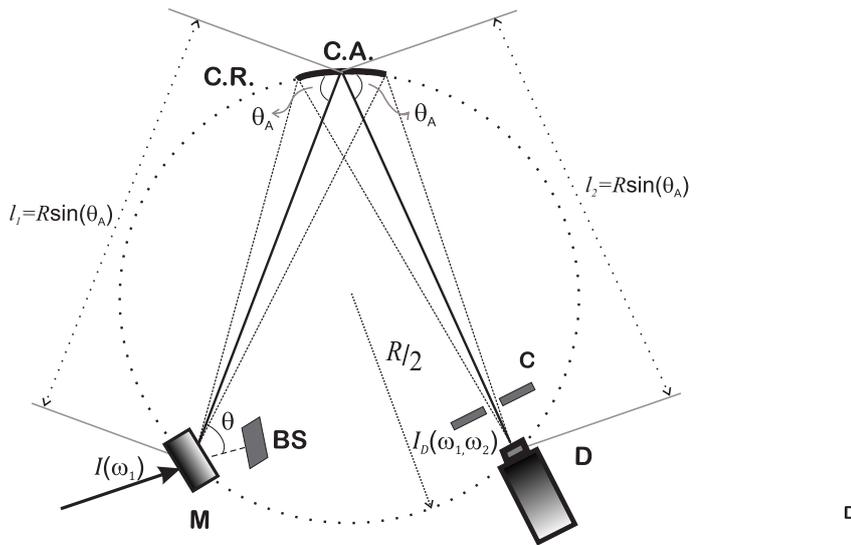


Figura 3.11: Esquema del plano de difracción en un espectrómetro tipo Johann para un experimento de dispersión inelástica de rayos X. M: muestra. B.S: *beamstopper*. C.R.: Círculo de Rowland de radio R . C.A.: Cristal analizador operado a un ángulo θ_A . C: Colimador. D: Detector.

empleada, la energía analizada ω_2 y el ángulo de Bragg del cristal analizador θ_A [43]. La eficiencia del detector $\eta(\omega_2)$ en geometría inversa es un término constante. Es importante resaltar que en experimentos IXS en geometría inversa, dado que la energía analizada se mantiene fija durante las mediciones, tanto los términos de atenuación en los caminos de haz dentro del espectrómetro como la transmitancia del analizador son también constantes.

En casos donde la cola de bajas energías de los espectros medidos lo permitieron, se sustrajo un fondo constante. En nuestros experimentos el fondo de radiación $B(\omega_1)$ asociado a procesos espurios se aproximó por una constante. En el apéndice A se investiga en detalle el rango de validez de esta aproximación.

Los espectros IXS medidos fueron normalizados a la señal del monitor. Este proceso es necesario para corregir posibles fluctuaciones en la intensidad del haz incidente y efectos asociados al decaimiento en la corriente del anillo. Luego, a cada espectro se le aplicaron correcciones dependientes de la energía incidente debidas a atenuación. Atenuación del haz incidente en 5.5 cm de aire, tramo donde se mide la señal del monitor $I_0(\omega_1)$, y en el tramo de aire comprendido entre el extremo del tubo de salida de la radiación incidente y la cámara de dispersión (aproximadamente 10 mm). Además, se corrigió por atenuación en la lámina de Kapton y en el tramo de ~ 16 mm de N_2 en el interior de la cámara de dispersión. Finalmente, se aplicaron correcciones debidas a auto-absorción en la muestra utilizando las ecuaciones 3.9 ó 3.10, según el caso en que los espectros hayan sido medidos en geometría de transmisión o reflexión simétrica, respectivamente.

3.3.3. Sustracción de la línea elástica

La primer estructura sustraída de los espectros medidos es la línea elástica. Como primera aproximación, asumimos que el pico elástico es simétrico y ajustamos una función Voigt para valores de energía transferida $\omega < 0$ eV, como se muestra en la figura 3.12. Para valores de

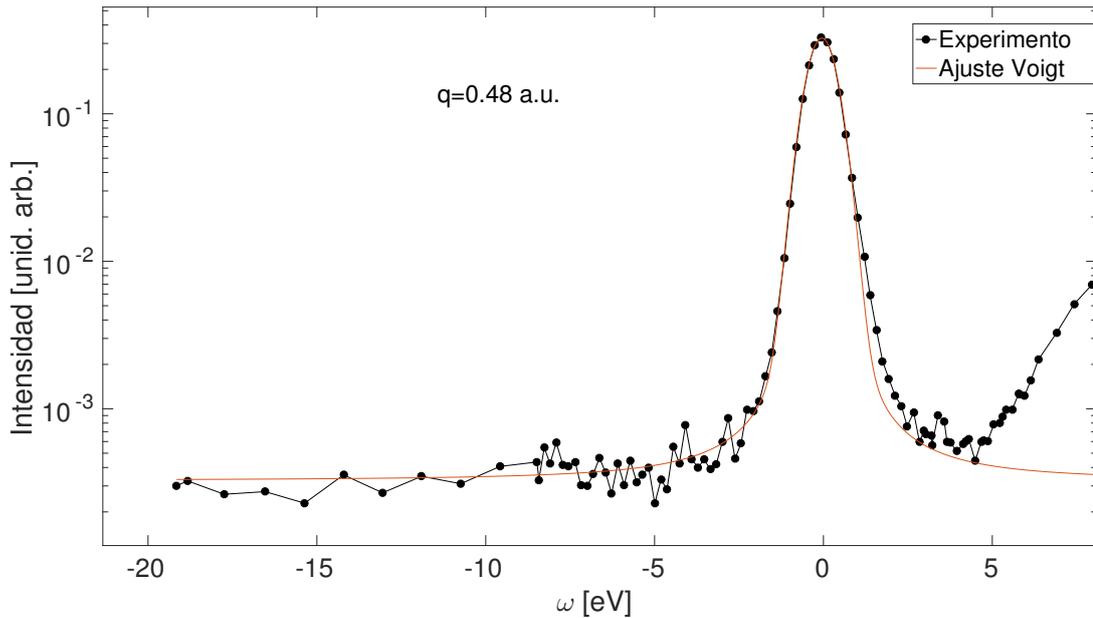


Figura 3.12: Ajuste Voigt de la línea elástica para valores de $\omega \lesssim 0$ eV de un espectro IXS para $q = 0.48$ a.u. Notar que el eje de las ordenadas se encuentra en escala logarítmica.

momento transferido bajos $0.24 \text{ a.u.} < q < 0.84 \text{ a.u.}$, esta aproximación probó ser suficiente en el sentido de que, no se observaron remanentes de la línea elástica superpuestos con el umbral del espectro de excitaciones de valencia luego de la sustracción de la función de ajuste (ver figura 3.13).

A partir de $q \geq 1.3$ a.u., los remanentes de la línea elástica luego de aplicar el procedimiento de sustracción descrito están superpuestos con el umbral de excitaciones de electrones valencia. Para estos valores de q , los residuos de la sustracción del perfil Voigt se trataron de la siguiente forma. Se ajustó una función PearsonVII (ver ecuación 3.11) para los remanentes de la línea elástica junto con un decaimiento exponencial en la región cercana al umbral del espectro de excitaciones de valencia IXS. En la figura 3.14 se ejemplifica el método aplicado para el espectro correspondiente a $q = 1.7$ a.u. Puede verse que por medio de este procedimiento se describen de manera aceptable los remanentes de la línea elástica, la región cercana al umbral de excitaciones de electrones de valencia y también la zona donde ambas contribuciones se encuentran superpuestas. Este procedimiento fue aplicado de manera exitosa a los espectros correspondientes a $1.3 \text{ a.u.} < q < 5.0 \text{ a.u.}$

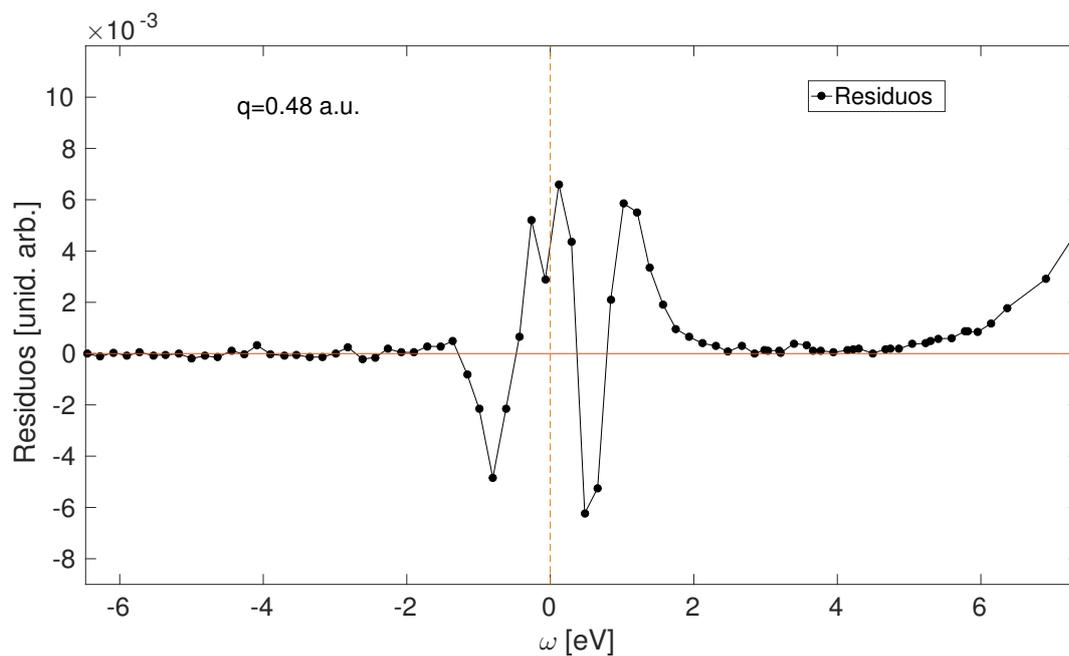


Figura 3.13: Residuos del ajuste mostrado en la fig. 3.12

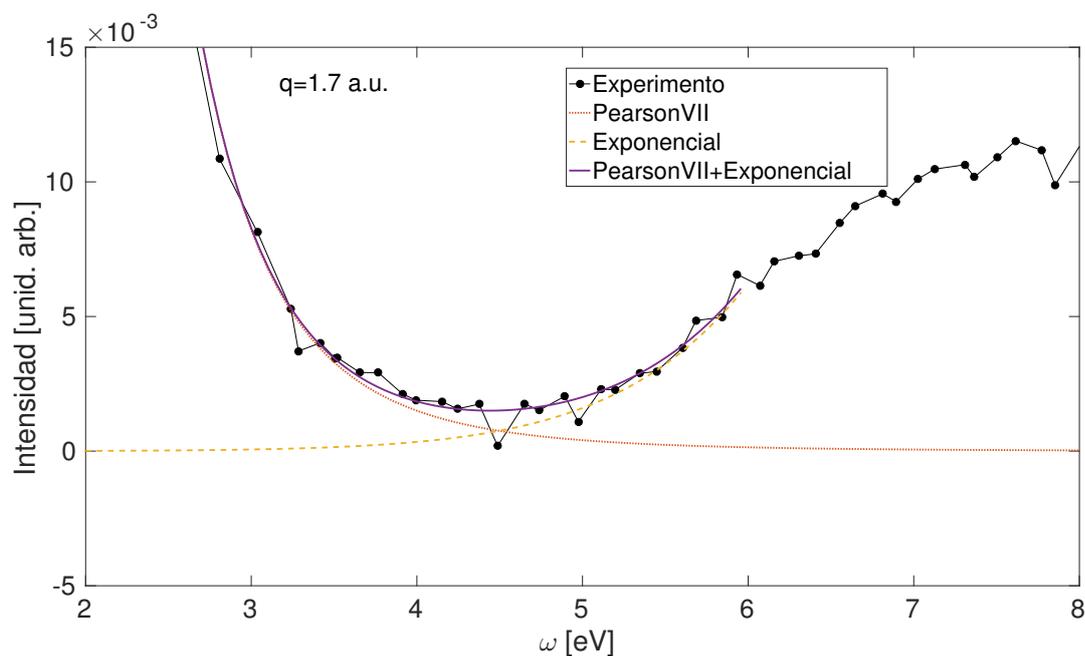


Figura 3.14: Ajuste de los remanentes de la línea elástica luego de la sustracción de la función Voigt para $q = 1.7$ a.u. Estos remanentes fueron ajustados por una función PearsonVII ($2 \text{ eV} < \omega < 4 \text{ eV}$) y la región cercana al umbral de excitaciones de electrones de valencia ($4.5 \text{ eV} \lesssim \omega \lesssim 6 \text{ eV}$) se aproximó por una función exponencial.

3.3.4. Extracción del espectro Raman (XRS) $1s$ del Li en LiH

Como mencionó al principio de esta sección, la contribución de los electrones de coraza al espectro IXS se encuentra superpuesta a la señal correspondiente a las excitaciones de los electrones de valencia, donde la posición y estructura fina de esta última dependen fuertemente del momento transferido. Como todo problema de superposición de dos señales, para poder sustraer una de ellas la otra debe poder modelarse y cuantificarse adecuadamente. El problema concreto de la extracción de los espectros XRS a partir del espectros IXS entonces consiste en determinar de manera precisa la contribución de los electrones de valencia, tanto en intensidad relativa como en forma espectral en la región de superposición, y para ello deben proponerse modelos que describan los espectros de valencia para los diferentes valores de momento transferido. Como se verá más adelante, para valores de momento transferido medio y alto es necesario, además, modelar la contribución de los electrones de coraza a fin de cuantificar adecuadamente la contribución relativa del espectro de valencia.

Un algoritmo de extracción de espectros Raman de rayos X a partir de los espectros de pérdida de energía fue propuesto por Sternemann *et. al* [44]. Este algoritmo se basa en la determinación experimental del perfil Compton (PC) de valencia a partir de mediciones de espectros IXS a valores altos de q , donde apartamientos de la aproximación impulsiva son modelados por una función asimétrica fenomenológica. Luego, el PC de valencia corregido es utilizado para sustraer esta contribución del espectro total para valores de momento transferido intermedios y altos. Para valores bajos de q , utilizaron un función fenomenológica Pearsonn VII para simular la cola de altas energías del espectro de valencia [45]. En Ref. [44] aplicaron este algoritmo de extracción a una muestra de silicio (Si) y dióxido de silicio (SiO_2), y mostró ser cualitativa y cuantitivamente adecuado para momentos transferidos altos y bajos. Para valores de q intermedios, particularmente en casos donde el umbral de excitación de electrones de coraza se encuentra cercano al máximo del pico inelástico del espectro de valencia, en cambio, se observan apartamientos del modelo propuesto respecto del espectro medido y este algoritmo no permite sustraer satisfactoriamente el espectro XRS. El problema central de este esquema de extracción se debe a que, para valores de momento transferido intermedios, los apartamientos de la aproximación impulsiva no son descriptos de manera adecuada por la función asimétrica fenomenológica. Esto se refleja particularmente en que el modelo no describe de manera adecuada la cola de altas energías de los espectros medidos.

En esta tesis se aplicó un procedimiento similar al propuesto en la Ref. [44] para la extracción de espectros XRS medidos para valores de q bajo y alto. Para el caso de espectros IXS medidos a momento transferido intermedio, con el fin de obtener una mejor descripción de los espectros medidos para estos valores de q , se aplicaron algunas modificaciones a este algoritmo de extracción. El objetivo de estas modificaciones es describir de forma cuantitativa y cualitativa la región previa al umbral de excitaciones y la cola de altas energías de los espectros medidos sin alterar la relativa simplicidad de este algoritmo ni recurrir a esquemas más elaborados. Como se verá a continuación, el esquema de extracción modificado propuesto en esta tesis nos permitió lograr una buena descripción de los espectros IXS de LiH para todos los valores de momento transferido y en consecuencia extraer los espectros XRS de

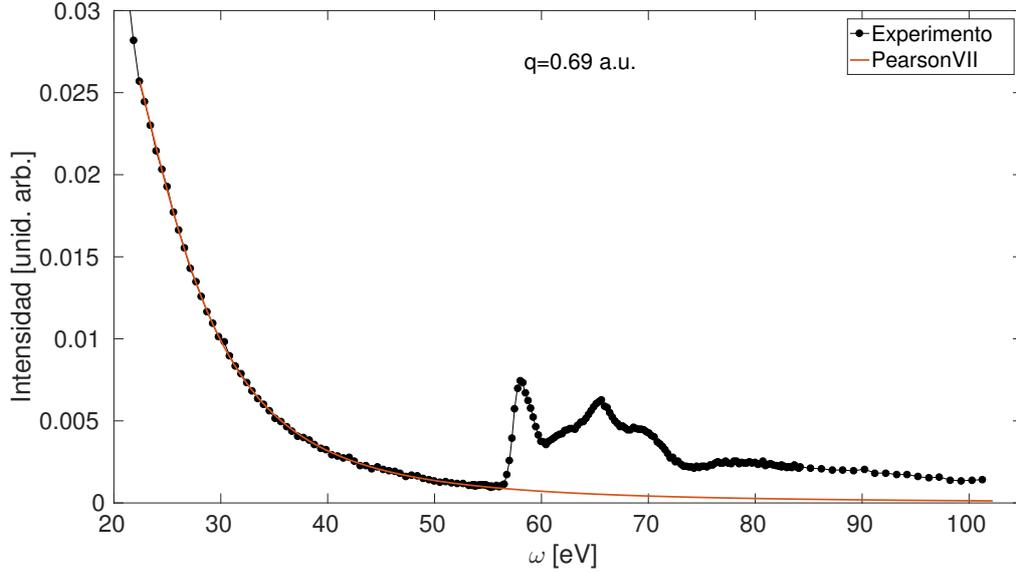


Figura 3.15: Ajuste Pearson en la cola de altas energías del espectro IXS de valencia para $q = 0.69$ a.u.

los electrones $1s$ del Li en un rango amplio de valores de q . Distinguiremos tres rangos de momento transferido, los cuales se diferencian en el método de extracción aplicado.

Momento transferido bajo: $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 1.3 \text{ a.u.}$ Primeramente, a partir de los espectros corregidos se construyó el factor de estructura dinámico $S(q, \omega)$ usando la ecuación 2.6. En este rango de valores de q se encontró que la función PearsonVII

$$P_{VII}(\omega) = \beta_1 (\beta_3^2 (\omega - \beta_2)^2 + 1)^{-\beta_4} \quad (3.11)$$

donde β_i son los parámetros de ajuste, describe correctamente la cola de altas energías del espectro IXS de valencia. La contribución de las excitaciones de valencia en la región de interés se aproximó por los valores extrapolados de la función ajustada. El rango de ajuste viene determinado por la región de energías transferidas menores al umbral de excitaciones de electrones de coraza, donde el espectro es suave y no se observa estructura fina asociada a efectos de estado sólido.

En la figura 3.15 se muestra el proceso de extracción para el caso $q=0.69$ a.u., donde la región de ajuste utilizada fue $22 \text{ eV} \leq \omega \leq 55 \text{ eV}$. La función ajustada se extrapola en la región donde se superponen las contribuciones de electrones de coraza y valencia.

Momento transferido medio: $1.67 \text{ a.u.} \leq q \leq 2.0 \text{ a.u.}$ Para estos valores de q , la porción del espectro IXS en donde las contribuciones de excitaciones de electrones de valencia y coraza se superponen es mayor que para el caso de momento transferido bajo y en consecuencia, la región disponible del espectro medido donde sólo se tiene el espectro de valencia

es insuficiente para determinar una función de ajuste que describa esta contribución. Luego, es necesario emplear modelos que aproximen las contribuciones de electrones de valencia y/o coraza para realizar el ajuste del espectro IXS medido y así poder cuantificar ambas contribuciones. Como se mencionó anteriormente, en este rango de valores de momento transferido, los apartamientos del espectro medido respecto de las condiciones de la aproximación impulsiva son tales que el método propuesto en Ref. [44] no conducen a un ajuste que describa correctamente el espectro.

El método que se propone en esta tesis para extraer la contribución XRS del espectro medido es el siguiente. El espectro IXS de valencia se modela por una función PearsonIV asimétrica

$$P_{IV}(\omega) = \alpha_1 \left(1 + \left(\frac{\omega - \alpha_2}{\alpha_3} \right)^2 \right)^{-\alpha_4} \exp \left(-\alpha_5 \tan^{-1} \left(\frac{\omega - \alpha_2}{\alpha_3} \right) \right) \quad (3.12)$$

donde los α_i son parámetros de ajuste. La contribución de los electrones de coraza fue aproximada por el perfil Compton (PC) atómico de Hartree–Fock J_{1s} del Li que se construyen a partir de los valores tabulados por Biggs *et al.* [46]. La relación entre la sección eficaz doblemente diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega}$, el factor de estructura dinámico $S(q, \omega)$ y el perfil Compton J_{1s} en la aproximación impulsiva se detallan en el apéndice B. De esta manera, en el esquema propuesto los apartamientos del modelo respecto de la aproximación impulsiva son tenidos en cuenta a través de la función asimétrica fenomenológica dada por la ec. 3.12.

El procedimiento de ajuste se realiza de la siguiente manera, la región de energías transferidas menores al umbral de excitaciones de coraza⁶ (donde sólo hay contribucion del espectro de valencia) se ajusta por la función PearsonIV y la cola de altas energías del espectro total IXS, donde las oscilaciones de la región cercana al umbral de electrones de coraza han desaparecido, es ajustada por la suma de la función PearsonIV más el PC atómico J_{1s} . Luego, los valores de la función ajustada PearsonIV extrapolados hacia altas energías se sustraen del espectro IXS para extraer el espectro Raman de rayos X.

En la figura 3.16a se muestra este esquema propuesto aplicado al espectro medido a $q = 1.7$ a.u. Se observa que el modelo de ajuste describe de manera aceptable tanto la región cercana al umbral de excitación de electrones Li $1s$ ($30 \text{ eV} \lesssim \omega \lesssim 55 \text{ eV}$) como la cola de altas energías del espectro total ($\omega \geq 100 \text{ eV}$). Un procedimiento similar fue aplicado con éxito al espectro correspondiente a $q = 2.0$ a.u. y el resultado se muestra en la fig. 3.16b.

La validez de aproximar la contribución de los electrones de coraza por perfiles Compton atómicos para estos valores de q es cuestionable debido a que estos espectros no satisfacen los requisitos de la aproximación impulsiva, a saber momento y energía transferidas mucho mayores que el inverso del radio del orbital y energía de ligadura del electrón $1s$, respectivamente. En particular, estos PC atómicos claramente no describen las oscilaciones observadas en la región cercana a la energía de ligadura $1s$ del Li, razón por la cual en el procedimiento de ajuste se busca describir sólo la cola de altas energías del espectro IXS. Una

⁶Notar que el espectro en esta región debe ser suave y no presentar estructura fina asociada a efectos de estado sólido

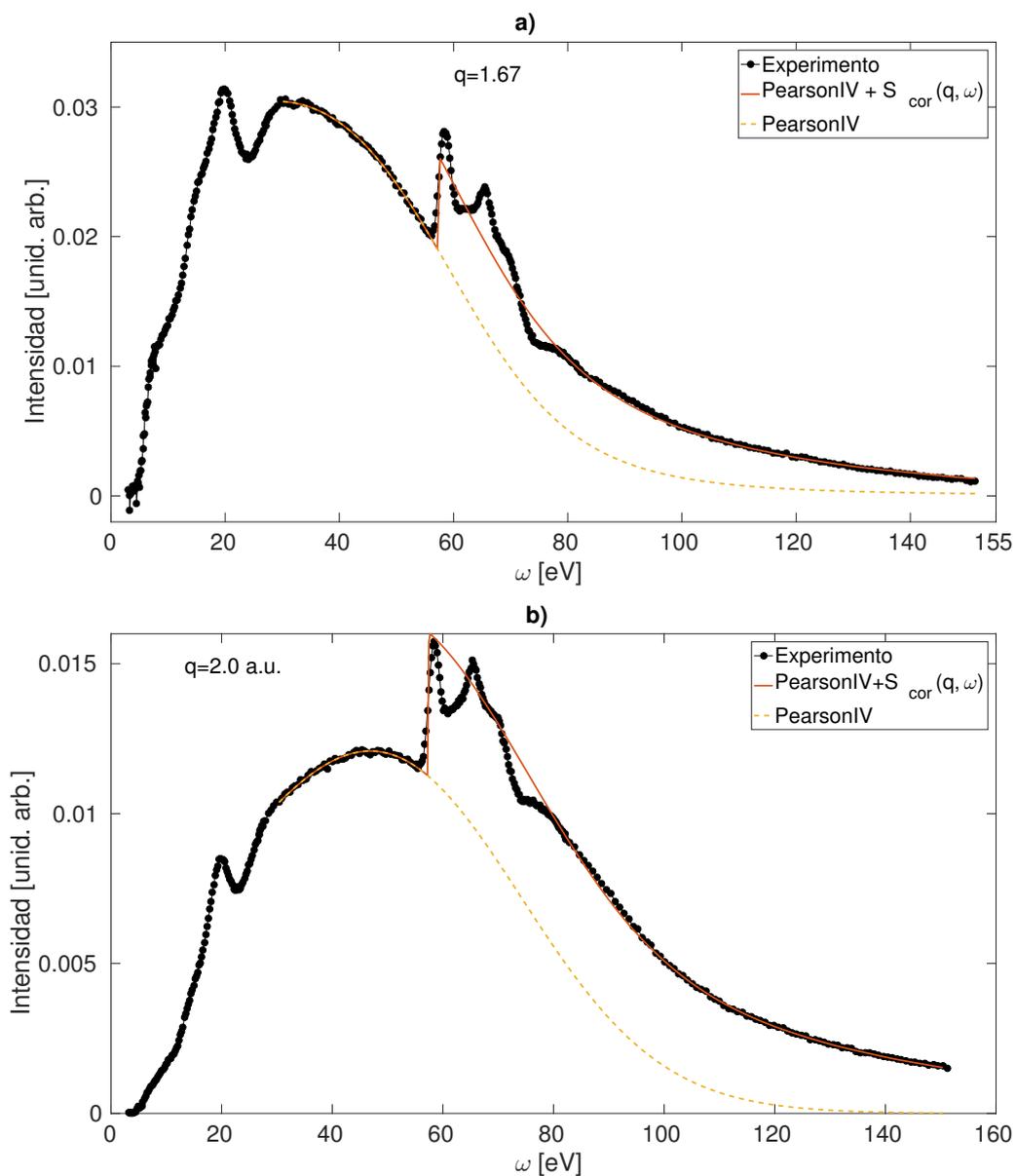


Figura 3.16: a) Extracción de la contribución de coraza a partir del espectro IXS para $q = 1.7$ a.u. La contribución de los electrones de valencia fue modelada por una función PearsonIV mientras que el espectro de coraza $S_{cor}(q, \omega)$ fue construido a partir de perfiles Compton atómicos tabulados [46]. b) *Idem* para $q = 2.0$ a.u.

alternativa posible al método propuesto sería simular los espectros Raman para un valor dado de momento transferido, utilizando un código que calcule los espectros de excitación dependiente de q de electrones como el FEFF [47]. Estos cálculos utilizan potenciales más realistas para describir los estados del electrón excitado que los empleados en el cálculo de los PC atómicos J_{1s} . Tal procedimiento tiene un grado de complejidad muy superior al de un algoritmo de extracción como el que se expone. Sin embargo, en casos donde el esquema propuesto no conduzca a un ajuste satisfactorio quizá resulte inevitable recurrir a métodos de extracción más elaborados.

Momento transferido alto: $2.6 \text{ a.u.} \leq q \leq 4.9 \text{ a.u.}$ De manera similar al caso tratado en el párrafo anterior, para estos valores de momento transferido la región de superposición es tal que la señal de los electrones de coraza se halla montada sobre el espectro de excitaciones de los electrones de valencia. En consecuencia, en este rango de q , se debe recurrir a un esquema de ajuste en el cual se modelen, tanto la contribución de los electrones de coraza como los de valencia, por formas espectrales definidas.

El proceso de extracción aplicado se basa en el esquema propuesto en la Ref. [44] donde se aproximan las contribuciones de los electrones de coraza y valencia por perfiles Compton (PC). Para describir de manera precisa la contribución de los electrones de valencia, el CP correspondiente fue construido a partir mediciones de espectros Compton en LiH de alta resolución [41]. Al igual que en el caso anterior, la contribución de los electrones de coraza Li $1s$ fue aproximada por perfiles Compton atómicos de Hartree-Fock J_{1s} [46]. Apartamientos del régimen Compton de los PC de valencia son modelados por una función fenomenológica [44]

$$A(p_z) = \alpha_1 \tanh\left(\frac{p_z}{\alpha_2}\right) e^{-\left(\frac{p_z}{\alpha_3}\right)^4} \quad (3.13)$$

donde los α_i son parámetros de ajuste. Los perfiles Compton se escriben usualmente en términos de la variable p_z que representa la componente del momento lineal del electrón en su estado inicial (fundamental) en la dirección del momento transferido, la cual está relacionada con la energía y el momento transferidos en el proceso de dispersión según

$$p_z = \frac{q}{2} - \frac{\omega}{q} \quad (3.14)$$

En caso de que las correcciones modeladas por la ec. 3.13 no sean suficientes para obtener un ajuste que describa correctamente el espectro medido, se aplicaron además a los PC de coraza las primeras correcciones calculadas por Holm y Ribberfors [48] a la aproximación impulsiva de los perfiles Compton no-relativistas. El ajuste se realiza de la siguiente manera. En primer lugar, los espectros medidos son transformados a PC utilizando la formulación relativista de Holm [49]. Las ecuaciones empleadas para construir estos perfiles se detallan en el apéndice B. Luego, el perfil Compton teórico propuesto se ajusta al PC experimental en un cierto rango de la variable p_z y, haciendo uso de que los PC teóricos se encuentran en unidades absolutas, se tiene la condición adicional de que los espectros teórico y experimental deben tener la misma área en la región de ajuste.

En la figura 3.17a se muestra el proceso de extracción para $q = 2.6$ a.u., donde la región de ajuste comprende el intervalo $40 \text{ eV} \leq \omega \leq 57 \text{ eV}$ previo al umbral de excitación Li $1s$, y la región de altas energías $115 \text{ eV} \leq \omega \leq 190 \text{ eV}$. El caso para $q = 4.0$ a.u. se muestra en la fig. 3.17b, donde la región de ajuste comprende $90 \text{ eV} \leq \omega \leq 345 \text{ eV}$. Puede observarse como el modelo propuesto describe cuantitativa y cualitativamente el espectro medido en las regiones de ajuste.

Es importante destacar que para estos valores de momento transferido la única corrección aplicada a los perfiles Compton en el modelo de ajuste es la función fenomenológica asimétrica dada por la ec. 3.13. Si bien esta ecuación se emplea para corregir por apartamientos de la aproximación impulsiva debidos principalmente a efectos de asimetría del PC de valencia, también estaría corrigiendo de manera efectiva al PC de coraza. Esto se debe a que, para estos valores de q , el espectro de coraza está prácticamente contenido dentro del PC de valencia.

En la figura 3.18 se muestra la extracción del espectro XRS para $q = 4.9$ a.u., donde la región de ajuste comprende $125 \text{ eV} \leq \omega \leq 525 \text{ eV}$. En este caso fue necesario aplicar, además, correcciones a la aproximación impulsiva al PC de coraza empleado en el modelo de ajuste. Particularmente se aplicó la primera corrección dada por la ec. B.4 en el apéndice B, y el factor de peso de este término fue utilizado como parámetro de ajuste. Esta corrección fue necesaria para describir correctamente la región cercana al umbral de excitaciones Li $1s$ y la cola de altas energías del espectro medido.

La necesidad de emplear esta corrección adicional, para este valor de q , puede atribuirse al hecho de que en este caso el espectro de coraza se halla extendido sobre una región de energías transferidas más amplia que el perfil Compton de valencia. En consecuencia, la función fenomenológica 3.13 no puede dar cuenta de manera efectiva por los apartamientos de la aproximación impulsiva del perfil de coraza.

3.3.5. Extracción del espectro de excitaciones de valencia

Cuando la energía transferida es tal que es posible producir excitaciones de electrones valencia, estos procesos comienzan a contribuir al espectro medido. Dado que estos electrones están débilmente ligados al sistema, el umbral de estos procesos ocurre a valores de ω menores que las energías de excitación de electrones de coraza.

Para valores pequeños de momento transferido ($0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 1.3 \text{ a.u.}$) estas excitaciones ocurren en un rango de energías transferidas tales que sólo la cola de altas energías de estos espectros se superpone con el umbral de excitaciones de electrones $1s$ del Li. En consecuencia, la región afectada por el proceso de sustracción es relativamente pequeña. Para estimar la cola de altas energías del espectro IXS de valencia en este rango de q , se utilizó la función PearsonVII ajustada para extraer el espectro XRS correspondiente. El proceso de ajuste y extracción se explicó en la sección anterior. Una vez determinada la función, se extrapolaron los valores ajustados en el rango de energías ω mayores al umbral de excitaciones de electrones

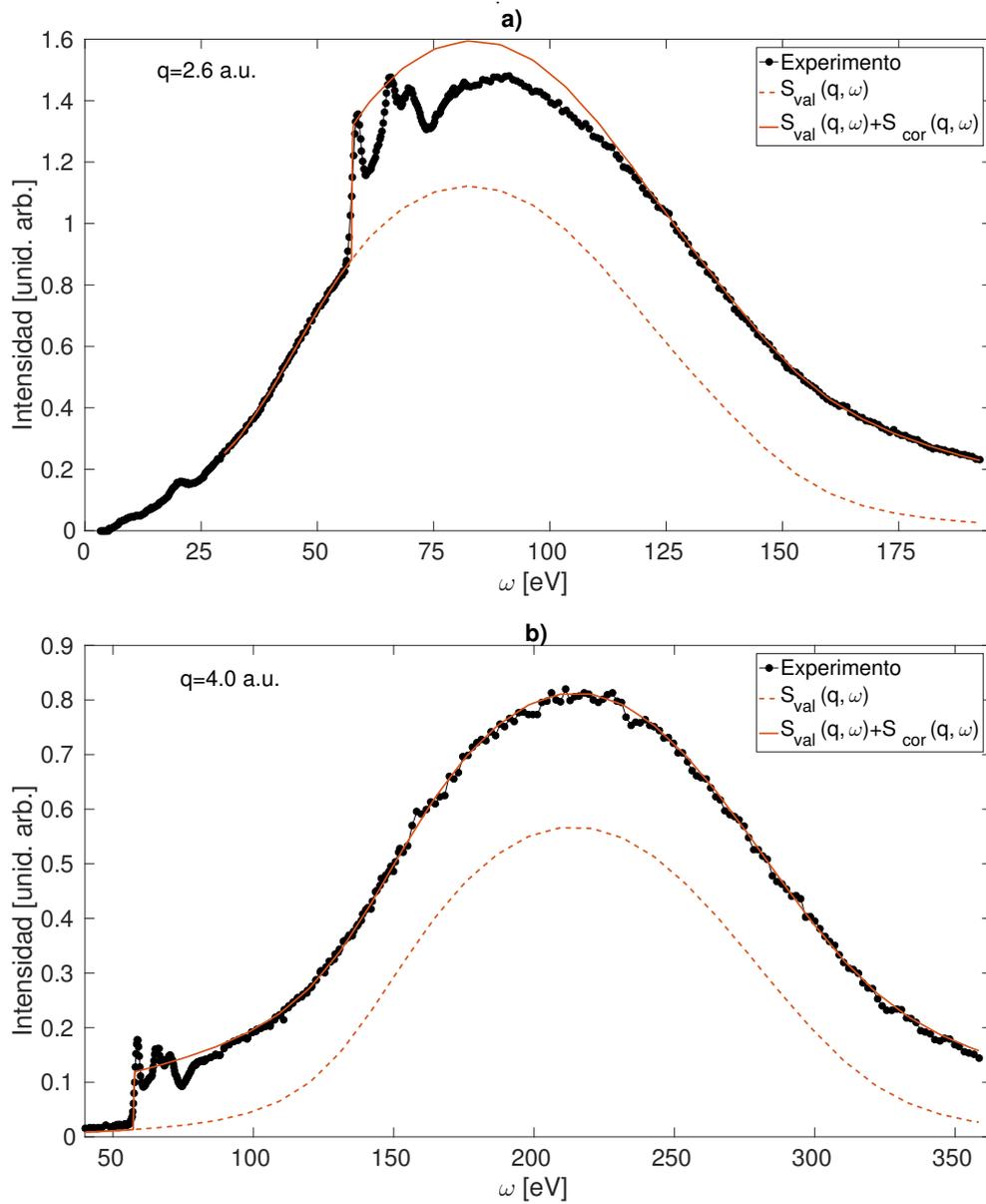


Figura 3.17: a) Extracción de la contribución de coraza a partir del espectro IXS para $q = 2.6$ a.u. $S_{val}(q, \omega)$: Espectro de valencia construido a partir del perfil Compton medido [41] y corregido por asimetría según ec. 3.13. $S_{cor}(q, \omega)$: Espectro de coraza construido a partir del perfil Compton atómico de Li $1s$ [46]. b) *Idem* para $q = 4.0$ a.u.

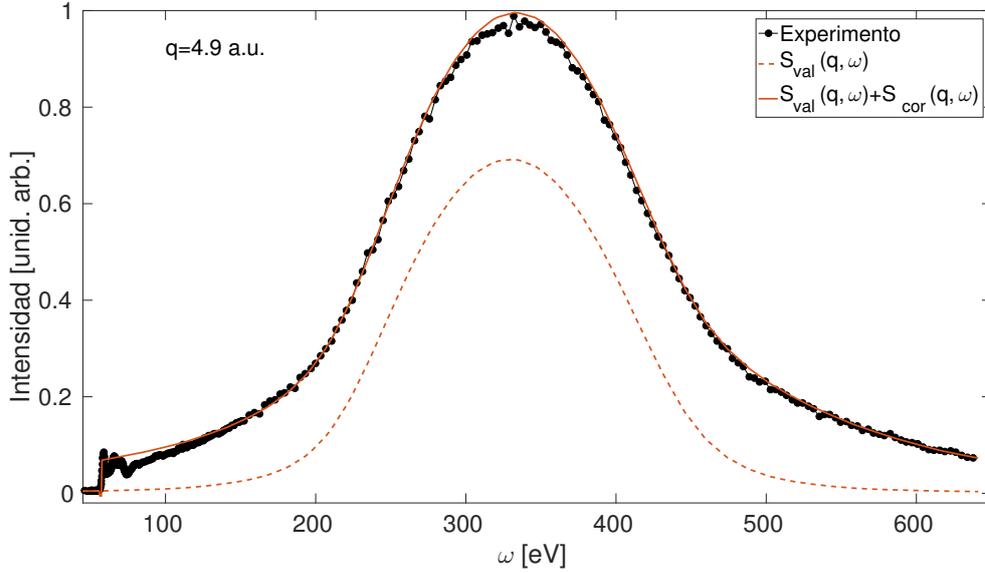


Figura 3.18: Idem 3.17 para $q = 4.9$ a.u. Al espectro de coraza empleado en el ajuste se le aplicaron correcciones a la aproximación impulsiva calculadas por Holm y Ribberfors[48].

1s del Li. Los espectros extraídos fueron normalizados utilizando la regla de la suma [50].

$$\int_0^{\infty} \omega S(\mathbf{q}, \omega) d\omega = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (3.15)$$

Este proceso de normalización requiere que los espectros sean medidos en un rango de energías suficientemente extenso tal que la región de integración correspondiente a la región no medida contribuya de manera despreciable al valor de esta integral. Esta contribución puede estimarse extendiendo los valores ajustados fuera del rango medido y calculando la integral 3.15 sobre dicha región.

En la figura 3.19 se muestran espectros de excitaciones de electrones de valencia de LiH, para todos los valores medidos de momento transferido en el rango $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 4.9 \text{ a.u.}$, extraídos según el proceso descrito. Como se verá en el capítulo 5, el análisis de las estructuras observadas en estos espectros depende fuertemente del momento transferido. Para valores pequeños de q la estructura fina observada en los espectros de excitaciones de electrones de valencia refleja transiciones desde estados ocupados de la banda de valencia hacia estados desocupados de la banda de conducción. En particular, en la sección 5.2.2 se realizará un análisis cualitativo de las estructuras observadas para el valor medido más bajo de momento transferido utilizando cálculos de estructura de bandas de cuasi-partículas disponibles en la literatura. A medida que el valor del momento transferido aumenta, como puede verse en la figuras 3.19b y 3.19c, la forma espectral se hace más extendida al mismo tiempo que el máximo de estos espectros se dispersa hacia energías mayores, y para los valores más altos de q tiende al perfil Compton.

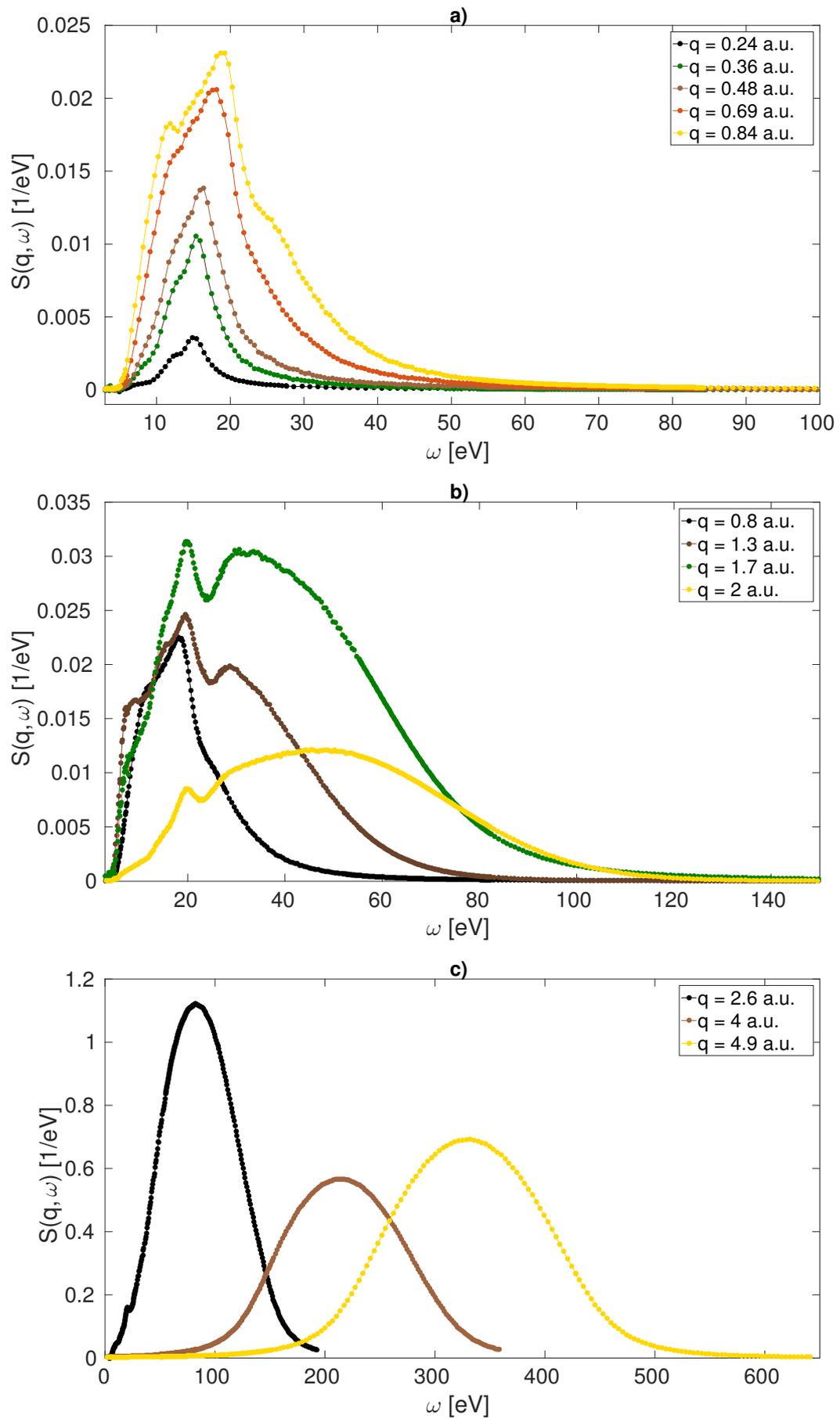


Figura 3.19: Espectro IXS de electrones de valencia para diferentes valores de momento transferido. Los espectros fueron normalizados a unidades absolutas utilizando la ecuación 3.15.

Capítulo 4

Métodos Computacionales

En este capítulo se detallan los métodos computacionales empleados para simular espectros Raman de rayos X. También se introducen los formalismos de cálculo en que se basan estos métodos y se hace especial énfasis en el poder de interpretación que resulta de comparar los datos experimentales con las simulaciones.

4.1. Código FEFF

Uno de los paquetes de cálculo empleado en esta tesis para simular espectros XRS es el programa FEFF. Este código *ab initio* está basado en el formalismo de dispersión múltiple en espacio real (RSMS), ampliamente utilizado para cálculos de espectros de absorción [51], que fue ampliado para simular espectros XRS dependientes de q [47, 52]. El formalismo en que se basa este código se presenta brevemente siguiendo el trabajo de Soininen *et al.* [52].

4.1.1. Dispersión múltiple en espacio real (RSMS)

Las contribuciones al factor de estructura dinámico asociadas a excitaciones de un nivel de coraza fuertemente ligado $|i\rangle$ pueden aproximarse por la regla de oro de Fermi

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_f |\langle f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle|^2 \delta(\omega + E_i - E_f) \quad (4.1)$$

donde E_i (E_f) es la energía de cuasi-partícula de estado inicial (final) del electrón. Dentro de la aproximación de un electrón y la regla de estado final (FSR), los estados finales del fotoelectrón son autoestados del Hamiltoniano H' de cuasi-partícula del estado final del sistema excitado en presencia de un hueco de coraza apantallado adiabáticamente

$$H' = \frac{p^2}{2m} + V'_{coul} + \Sigma(E) \quad (4.2)$$

donde las cantidades primadas son evaluadas en presencia del hueco de coraza. Aquí, la autoenergía $\Sigma(E)$ o potencial de interacción e intercambio apantallado dinámicamente, da cuenta de las pérdidas inelásticas que son esenciales para un tratamiento apropiado de dispersión inelástica [52]. En los cálculos presentados en esta tesis se utiliza la aproximación de densidad local (LDA) de Hedin–Lundqvist [53], basada en la aproximación de polo de plasmón para la función dieléctrica. Esta aproximación es buena a energías de excitación relativamente elevadas. Para evitar cálculos explícitos de estados finales, es conveniente expresar la regla de Oro de Fermi en términos de propagadores o funciones de Green de una partícula en espacio real $G = [E - H' + i\Gamma]^{-1}$, donde Γ es la vida media del hueco de coraza. Luego, utilizando la representación espectral $-(1/\pi)\text{Im}G(E) = \sum_f |f\rangle \langle f| \delta(E - E_f) \equiv \rho(E)$, el factor de estructura dinámico viene dado por [52]

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \langle i | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \hat{P} \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) \hat{P} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle \quad (4.3)$$

donde $E = \omega + E_i$ es la energía del fotoelectrón. El operador \hat{P} proyecta la función de Green en los estados desocupados del Hamiltoniano de estado inicial sin el hueco de coraza. Esto es necesario ya que, en general, los autoestados del Hamiltoniano de estado final no son estrictamente ortogonales a los estados iniciales.

En la teoría de dispersión múltiple (MS), la perturbación dispersora es el potencial electrónico total, el cual es separado en contribuciones provenientes de 'potenciales dispersores' $v_{\mathbf{R}}$ los cuales están localizados alrededor de cada sitio atómico \mathbf{R} , *i.e.*,

$$V'_{\text{coul}} + \Sigma(E) = \sum_{\mathbf{R}} v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.4)$$

En el método RSMS, los $v_{\mathbf{R}}$ se suponen con simetría esférica. Esta es una buena aproximación para estados electrónicos situados a algunos eV por encima del borde de absorción. En la práctica estos potenciales se calculan de manera auto-consistente iterando en la densidad total electrónica, el potencial y la energía de Fermi. Con potenciales esféricamente simétricos, el propagador $G(E)$ y por ende la matriz densidad $\rho(E)$ pueden representarse en una base $|\mathbf{R}, L\rangle$ de sitios \mathbf{R} y momentos angulares $L = (l, m)$. Luego, en el sitio de coraza excitado $\mathbf{R} = 0$,

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) = \sum_{L, L'} R_L(\mathbf{r}', E) \rho_{L', L}(E) R_{L'}(\mathbf{r}, E) \quad (4.5)$$

donde los $R_L(\mathbf{r}, E)$ son estados de dispersión a la energía E . Consecuentemente, el cálculo del factor de estructura dinámico se reduce a evaluar elementos de matrices de transición $M_L(\mathbf{q}, E) = \langle R_L(E) | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle$ y una matriz de dispersión múltiple $\rho_{L', L}(E)$

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{L, L'} M_L(-\mathbf{q}, E) \rho_{L', L}(E) M'_L(\mathbf{q}, E) \quad (4.6)$$

Aquí $\rho_{L', L}(E) = -(1/\pi)\text{Im}G_{L', L}(E)$ denota los elementos de matriz de la matriz densidad de estado final, incluyendo los efectos del potencial del hueco de coraza. La ecuación 4.6 revela lo esencial de la física del problema que consta de dos partes: (i) Una matriz de transición dependiente de \mathbf{q} que gobierna la producción de fotoelectrones en varios estados finales, y

(ii) un propagador $G_{L,L'}(E)$ que describe la dispersión del fotoelectrón dentro del sistema a una dada energía de excitación. Los elementos de matriz $M_L(\mathbf{q}, E)$ se evalúan utilizando la expansión del operador $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ en términos de armónicos esféricos.

Para el caso de materiales policristalinos, la ecuación 4.6 se reduce al cálculo de elementos de matriz de transiciones atómicas $M_l(q, E)$ y de la densidad local de estados proyectada en componente de momento angular (l -DOS) en presencia del hueco de coraza $\rho_l(E)$

$$S(q, \omega) = \sum_l (2l + 1) |M_l(q, E)|^2 \rho_l(E) \quad (4.7)$$

En este caso, el factor de estructura dinámico está relacionado directamente con la densidad de estados l -DOS del sistema. Luego, el espectro medido puede ser analizado en términos de una combinación lineal de componentes de transición correspondientes a canales de excitación con una simetría definida.

4.1.2. Detalles del cálculo

En nuestros cálculos utilizamos el valor de parámetro de red experimental 4.08 Å dado en Ref. [54] para la estructura cristalina fcc del LiH. Los cálculos auto-consistentes con el paquete FEFF9.7 fueron realizados utilizando el potencial de correlación e intercambio de Hedin-Lundqvist para un *cluster* de radio 7 Å. Para la región cercana al borde, un radio de 9 Å fue necesario para la convergencia de los cálculos de dispersión múltiple total y se necesitaron incluir componentes de momento angular de hasta $l = 6$ para el cálculo de las matrices de excitación. Los efectos térmicos fueron incluidos a través del modelo correlacionado de Debye. Finalmente, se calcularon espectros promediados en direcciones cristalográficas para valores de momento transferido en el rango $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 4.9 \text{ a.u.}$

4.2. Código OCEAN

El otro método de cálculo de espectros XRS empleado en la tesis es el OCEAN [55, 56]. Este código provee un paquete que permite resolver numéricamente la ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) para excitaciones de niveles de coraza atómica. Es un método de primeros principios que calcula la estructura electrónica del sistema utilizando Teoría del Funcional Densidad (DFT) y tiene en cuenta explícitamente la interacción apantallada entre el hueco de coraza y el foto-electrón en un formalismo de dos partículas. Se focaliza principalmente en la región cercana al borde, es decir, excitaciones a niveles desocupados bien próximos al borde asociado al electrón de coraza de interés. A continuación damos un breve detalle del formalismo de BSE en que se basa el OCEAN, siguiendo el trabajo de Gilmore *et. al* [56].

4.2.1. Ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) para espectros de niveles de coraza

En espectroscopía de niveles de coraza por dispersión inelástica no-resonante de rayos X, los espectros están todos relacionados a la función de pérdida de energía $L(\mathbf{q}, \omega) = -\text{Im}\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$, la cual es proporcional al factor de estructura dinámico $S(\mathbf{q}, \omega)$, donde \mathbf{q} y ω son el momento y la energía transferidos al sistema en el proceso de dispersión [7, 55]. Formalmente, la función de pérdida viene dada por

$$L(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi}{q^2} \text{Im} \langle \Psi_0 | \hat{O}^\dagger G(\omega) \hat{O} | \Psi_0 \rangle \quad (4.8)$$

donde \hat{O} es el operador que acopla el estado fundamental del sistema de electrones $|\Psi_0\rangle$ con el campo electromagnético, que para el caso de XRS viene dado por $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$, y $G(\omega)$ es la función de Green para el estado excitado de muchos cuerpos. Utilizando el Hamiltoniano de Bethe-Salpeter H_{BSE} , la función de Green para el estado excitado puede aproximarse en una forma de dos partículas

$$G(\omega) = [\omega - H_{BSE}]^{-1} \quad (4.9)$$

donde típicamente el Hamiltoniano H_{BSE} viene dado por

$$H_{BSE} = H_e - H_h - V_D + V_X \quad (4.10)$$

es decir, está formado por términos de una partícula, H_e y H_h , correspondientes al electrón excitado y al hueco de coraza, y términos de interacción entre ambos V_D y V_X . El término correspondiente al hueco de coraza

$$H_h = \epsilon_c + \chi + i\Gamma \quad (4.11)$$

contiene la energía media del hueco de coraza ϵ_c , la interacción espín-órbita χ y la vida media del hueco de coraza Γ . El Hamiltoniano del electrón excitado se aproxima por

$$H_e = H_{KS} + \Sigma^{GW} - V_{xc} \quad (4.12)$$

donde H_{KS} es el Hamiltoniano de Kohn-Sham [57] con una auto-energía Σ^{GW} calculada en la aproximación GW , donde el potencial de correlación e intercambio V_{xc} se sustrae para evitar contarlos dos veces. El electrón excitado interactúa con el hueco dentro del campo medio generado por los demás electrones. Esta interacción es separada en un término atractivo

$$V_D = \hat{\mathbf{a}}_c(\mathbf{r}', \sigma') \hat{\mathbf{a}}_v^+(\mathbf{r}, \sigma) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \hat{\mathbf{a}}_v(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\mathbf{a}}_c^+(\mathbf{r}', \sigma') \quad (4.13)$$

el cual es apantallado por el resto de los electrones del sistema, y un término repulsivo de intercambio

$$V_X = \hat{\mathbf{a}}_c(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\mathbf{a}}_v^+(\mathbf{r}, \sigma) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\mathbf{a}}_v(\mathbf{r}', \sigma') \hat{\mathbf{a}}_c^+(\mathbf{r}', \sigma') \quad (4.14)$$

el cual es tratado como una interacción sin apantallar. Los operadores $\hat{\mathbf{a}}_v^+(\mathbf{r}, \sigma)$ ($\hat{\mathbf{a}}_v(\mathbf{r}, \sigma)$) crean (aniquilan) un electrón en un nivel de valencia mientras que $\hat{\mathbf{a}}_c^+(\mathbf{r}, \sigma)$ ($\hat{\mathbf{a}}_c(\mathbf{r}, \sigma)$) crean

(aniquilan) un electrón en un nivel de coraza con coordenadas \mathbf{r} y estado σ . La interacción coulombiana apantallada se evalúa en el límite estático ($\omega = 0$) y se escribe en términos del inverso de la función respuesta dieléctrica $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}'' \frac{\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} \quad (4.15)$$

Dado que resolver la ecuación de Bethe–Salpeter en el grado de aproximación mostrado es computacionalmente costoso, el método implementado en OCEAN hace uso de algunas aproximaciones. Específicamente, al resolver las ecuaciones de Kohn–Sham en una base de ondas planas, se utilizan pseudo–potenciales con el fin de reducir el número de electrones del sistema y, en consecuencia, reducir el tamaño correspondiente de la base de ondas planas. Cuando es requerido, la auto–energía $\Sigma^G W$ puede obtenerse de manera muy eficiente por medio de la aproximación multipolar de la auto–energía [58]. El costo requerido para evaluar el apantallamiento para la interacción directa (4.13), se reduce utilizando un enfoque híbrido de espacio–real en el cual la respuesta al hueco de coraza se evalúa en la aproximación de fase aleatoria (RPA) [55, 56] localmente alrededor del sitio absorbente, mientras que la interacción apantallada de largo alcance se aproxima por un modelo de la función dieléctrica.

Resumiendo, un cálculo con el OCEAN consta de las siguientes etapas. La primera de ellas es la determinación de la estructura electrónica del sistema utilizando teoría del funcional densidad. Actualmente, el código es compatible con los programas QUANTUM ESPRESSO y ABINIT. La siguiente etapa traduce estos resultados, provenientes de cualquiera de estos paquetes de cálculo, a un formato compatible con OCEAN. Luego, el programa evalúa la interacción apantallada entre el hueco de coraza y el electrón excitado particionando eficientemente el espacio. Finalmente, resuelve el Hamiltoniano de Bethe–Salpeter utilizando el método iterativo de Haydock [56].

4.2.2. Detalles del cálculo

Para el cálculo de los espectros XRS simulados en este trabajo, se utilizaron orbitales obtenidos con el paquete QUANTUM ESPRESSO [59]. Los cálculos fueron realizados utilizando pseudo–potenciales del tipo *norm–conserving* y por lo tanto un código auxiliar fue necesario para espectroscopía de nivel de coraza [55]. Utilizamos una energía de corte de 100 Ry para la base de ondas planas. Para las funciones de onda de estado final, un muestreo de espacio k de $8 \times 8 \times 8$ mostró ser suficiente para lograr la convergencia, mientras que para el apantallamiento, incrementar la grilla en espacio k mas allá de $2 \times 2 \times 2$ no produjo efectos discernibles en los espectros calculados. En nuestros cálculos optamos por tomar el valor de la constante dieléctrica macroscópica $\epsilon_\infty = 3.52$, ligeramente menor al valor estático $\epsilon_\infty = 3.61$ obtenido extrapolando valores del índice de refracción [60], dado que nos permitió una convergencia del cálculo de la interacción apantallada para un radio de corte de 3.5 a.u.

4.3. FEFF vs OCEAN

Los formalismos en que se basan los códigos presentados en esta sección difieren en dos aspectos claves, las aproximaciones empleadas en el cálculo de la estructura electrónica y el tratamiento de la interacción entre el fotoelectrón y el hueco generado en el proceso de excitación. En esta sección se discutirán de manera general las aproximaciones involucradas en los códigos y su relación con los espectros simulados.

Estructura electrónica

Como se mencionó en la sección 4.1.1, el formalismo RSMS utiliza potenciales atómicos esféricos que se calculan en la aproximación *muffin-tin* (MT) según el método de Mattheiss [61], el cual se esquematiza en la figura 4.1.

En términos generales, en la región cercana a cada átomo el potencial se aproxima por el potencial atómico esférico mientras que en la región intersticial se toma un potencial constante donde las pérdidas inelásticas son descritas por medio de la auto-energía Σ . En la región cercana al centro de cada átomo, la forma del potencial estará dominada por la densidad de carga del átomo en cuestión y esta aproximación resulta razonable. En cambio, en la zona intersticial donde las densidades de carga se encuentran determinadas por las propiedades de enlace del sistema, el potencial puede ser anisotrópico y presentar fuertes variaciones espaciales donde apartamientos de la aproximación (MT) pueden ser importantes. Cualitativamente, los efectos de esta aproximación en el cálculo de los espectros de excitaciones pueden entenderse de la siguiente manera. Para energías transferidas pequeñas, es decir unos pocos eV por encima del umbral de excitaciones E_K , los estados accesibles por el fotoelectrón se ven fuertemente afectados por la forma del potencial electrónico mientras que para valores de $\omega \gg E_K$ la función de onda del electrón excitado es menos sensible a la forma específica y detalles del potencial. En consecuencia, en sistemas donde las propiedades de enlace entre los átomos sean tales que el potencial electrónico en la región intersticial tenga fuertes variaciones espaciales, la región cercana al umbral de excitaciones de los espectros simulados con FEFF puede presentar diferencias con los espectros medidos.

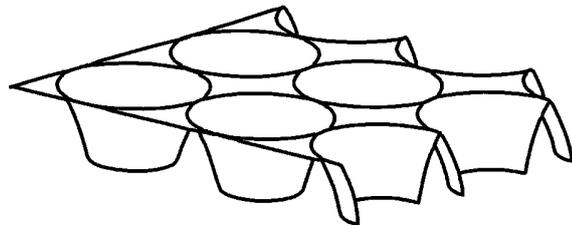


Figura 4.1: Esquema de la aproximación de *muffin-tin* para el potencial electrónico implementada en el código FEFF.

En el método basado en la ecuación de Bethe–Salpeter (BSE) implementado en el código OCEAN, la estructura electrónica se determina por medio de cálculos basados en la Teoría del Funcional Densidad (DFT), el cual no hace suposiciones acerca de la forma del potencial y por lo tanto tiene un rango de aplicabilidad mayor. Luego, los estados electrónicos empleados en el cálculo de los espectros de excitación son más precisos que en el método RSMS implementado

en el FEFF. La mayor limitación que se tiene en el método BSE-DFT del OCEAN radica en que el tiempo de cómputo crece sustancialmente con el tamaño del sistema y actualmente se encuentra limitado a sistemas que contengan unos pocos miles de electrones [56]. En este aspecto, la aproximación (MT) con potenciales esféricos implementada en el FEFF es altamente eficiente y presenta menos limitaciones en cuanto al tamaño del sistema.

Interacción electrón–hueco

Otro aspecto fundamental en la descripción de los espectros de excitaciones, además del cálculo de la estructura electrónica, es dar cuenta de los efectos en el estado final excitado del sistema. Entre estos efectos, un componente clave es el tratamiento de la interacción entre el electrón y el hueco generado en el proceso de excitación. Dentro del marco de dispersión múltiple en espacio real implementado en el código FEFF, como se mencionó anteriormente, el estado final del fotoelectrón se aproxima por un autoestado del Hamiltoniano H' dado por la ecuación 4.2. En este Hamiltoniano, el potencial electrónico dado por la ecuación 4.4 se calcula en presencia de un hueco de coraza apantallado adiabáticamente [51]. Esta aproximación se conoce como la Regla de Estado Final (FSR), y describe de manera efectiva la interacción del par electrón–hueco.

El método DFT-BSE del OCEAN, en cambio, es un formalismo de dos partículas donde se trata de forma explícita la interacción electrón–hueco por medio de los potenciales de directo (apantallado) V_D e indirecto V_X dados por las ecuaciones 4.13 y 4.14, respectivamente. El término atractivo permite describir de manera explícita estados finales ligados del tipo excitónico, los cuales pueden ser importantes en sistemas donde el apantallamiento del hueco generado en el proceso de dispersión sea relativamente débil. Esto es particularmente cierto en aisladores, donde las densidades de carga se encuentran más localizadas y poseen menor movilidad que en los metales, y en consecuencia, los efectos de relajación del sistema en presencia del hueco son relativamente menores.

En resumen, en sistemas con apantallamiento débil como es el caso de los aislantes, el tratamiento efectivo de la regla de estado final implementada en el FEFF podría ser insuficiente y, en consecuencia, los espectros simulados podrían arrojar una descripción incompleta de la estructura fina cercana al borde.

Capítulo 5

Resultados y discusiones

En este capítulo se discuten los espectros de excitaciones de coraza y valencia extraídos de los espectros IXS de LiH. Se analiza la estructura fina de los espectros XRS en la región cercana al borde de absorción y su dependencia de la estructura fina con el momento transferido empleando simulaciones basadas en RSMS y BSE. Las estructuras observadas se discuten y comparan con resultados obtenidos con otras técnicas experimentales en el régimen de momento transferido bajo.

5.1. Excitación de electrones de coraza Li 1s en LiH

Espectros Raman de rayos X de Li y LiH en la región cercana al umbral de excitaciones de electrones 1s se muestran en la fig. 5.1 para $q = 0.8$ a.u. El espectro IXS de Li metálico fue

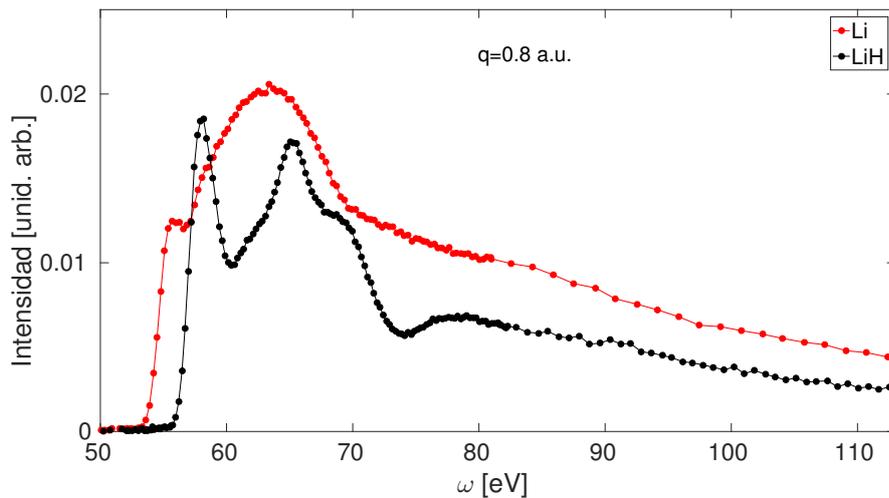


Figura 5.1: Espectros Raman de rayos X de Li (rojo) e LiH (negro) para energías transferidas cercanas a la energía de ligadura de electrones 1s.

medido en condiciones similares al de LiH en la línea de luz XDS del LNLS. La resolución en energía del experimento fue de 1.7 eV para un momento transferido $q = 0.8 \pm 0.3$ a.u., lo cual permite un comparación confiable el espectro medido de LiH. Ambos espectros fueron procesados siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3. La posición medida del umbral de excitación $1s$ en Li metálico es 54.29 ± 0.05 eV, el cual es ligeramente menor que el valor 54.87 ± 0.05 eV obtenido a partir de espectros de fotoemisión. Para el hidruro de litio el valor del umbral medido es 56.71 ± 0.02 eV, el cual es sensiblemente mayor que en el litio metálico. Este corrimiento químico se puede atribuir al carácter iónico del hidruro [18, 19].

En la figura 5.2 se muestran espectros XRS medidos, junto con simulaciones realizadas con OCEAN y FEFF para momentos transferidos bajos en el rango $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.84 \text{ a.u.}$, en función de la energía transferida. Los espectros medidos y simulados con OCEAN fueron normalizados en el rango $55 \text{ eV} \leq \omega \leq 90 \text{ eV}$ al área de los espectros XRS simulados con FEFF, puesto que este último calcula los espectros Raman de rayos X en unidades absolutas. En este rango de energías transferidas se puede apreciar la estructura fina del espectro de excitaciones, con lo cual una normalización uniforme de los espectros medidos y simulados en este intervalo de ω nos permite realizar un análisis consistente de las formas espectrales, sus intensidades relativas y su dependencia con el momento transferido.

Las estructuras notables observadas son el pico angosto a $\omega = 57.93 \pm 0.02$ eV (A) y la estructura más ensanchada a $\omega = 65.39 \pm 0.09$ eV (B) con hombros a ~ 62.4 eV y ~ 69 eV. La posición de las estructuras A y B se determinó promediando sobre la posición de los picos de cada espectro medido. Cada una de estas posiciones, a su vez, fue determinada calculando el máximo del espectro en un entorno de cada estructura, es decir determinando el correspondiente pasaje por cero de la derivada. Dentro de este rango de valores de q y la resolución experimental en energía y momento de las mediciones, no hay cambios apreciables en la estructura fina de los espectros medidos.

Como se detalló en la sección 2.2.1, en el régimen de momento transferido bajo, las excitaciones electrónicas accesibles son principalmente dipolares. Esto es consistente con lo obtenido en las simulaciones, los espectros XRS calculados con OCEAN y FEFF no muestran cambios notables en la estructura fina en este rango de valores de q . Sin embargo, las simulaciones obtenidas con ambos códigos predicen estructuras más pronunciadas que las observadas en el experimento, lo cual es particularmente marcado en el caso de los espectros calculados con el OCEAN.

Miki *et al.* [20] realizaron mediciones de reflectancia a energías próximas a la energía de ligadura de los electrones $1s$ del Li en LiH, y observaron un pico prominente a 57.8 eV y una estructura más ensanchada a ~ 66 eV, con una forma espectral en muy buen acuerdo con los espectros XRS medidos a bajo q en esta tesis. Estos resultados, junto con las simulaciones realizadas nos permiten concluir que la ausencia de cambios apreciables en la estructura fina dentro de este rango de q es consistente con el hecho de que estas mediciones se encuentran dentro del régimen dipolar¹. Experimentos de fotoemisión del borde K del Li en LiH fueron realizados por Ichikawa *et al.* [21], donde observaron un pico pronunciado a 58.4 eV y otro a

¹Esta equivalencia entre XRS en el régimen dipolar y espectros de absorción de rayos X fue probada experimentalmente por Schülke y Nagasawa [8]

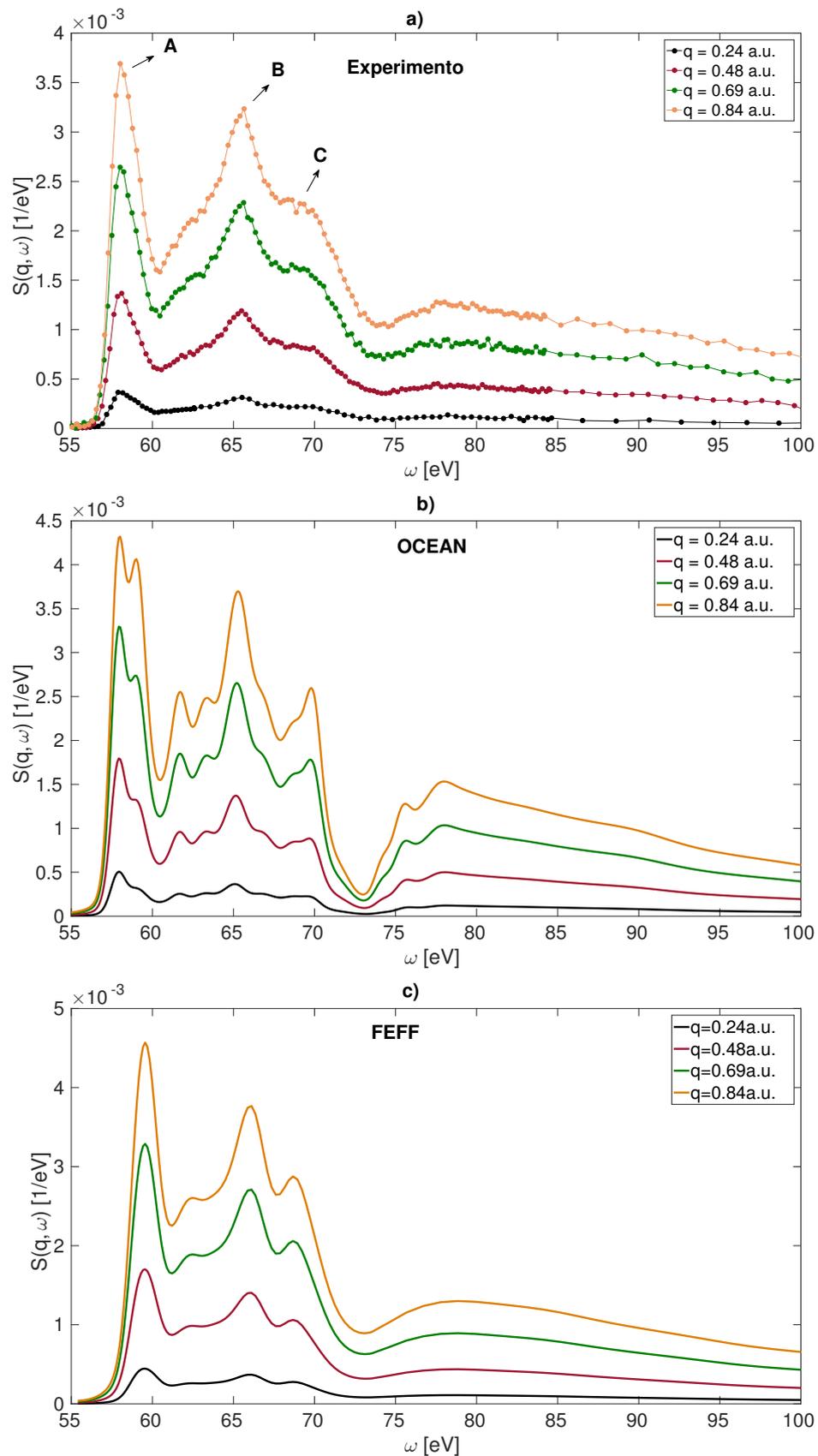


Figura 5.2: a) Espectros XRS Li 1s en LiH medidos en función de la energía transferida para valores de momento transferido en el rango $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.84 \text{ a.u.}$ y espectros XRS simulados con OCEAN b) y FEFF c)

Tabla 5.1: Posiciones (en eV) de estructuras notables del borde K del Li en LiH

	Este trabajo ($q \leq 0.84$ a.u.)	Miki	Ichikawa	Liu
A	$57.93 \pm 0.03^*$	57.8	58.4	57.5
B	$65.4 \pm 3^*$	66	63.2	61.9
C	~ 69	69	-	74.0

*Las incertidumbres están dadas por la desviación estándar muestral

63.2 eV. Mediciones de espectros de pérdida de energías de electrones (EELS) en LiH fueron realizadas en un rango de energías de transferidas $0 \text{ eV} \leq \omega \leq 100 \text{ V}$ [22]. Ellos identificaron las estructuras observadas a 57.5 eV y 61.9 eV con los primeros dos picos observados en los experimentos de reflectancia y fotoemisión.

En la tabla 5.1 se listan las posiciones de las estructuras notables observadas en los espectros XRS medidos a bajo q presentados en esta tesis junto con resultados relevantes medidos con otras técnicas. Nuestros resultados están en muy buen acuerdo con los experimentos de reflectancia, tanto en la forma espectral como en la posición de las estructuras observadas. En cuanto a los experimentos de fotoemisión se observa un acuerdo parcial, y lo mismo ocurre con los resultados de los espectros EELS.

Al aumentar el valor del momento transferido, se observan cambios apreciables en la estructura fina de los espectros XRS. En la Fig. 5.3 se muestran espectros medidos y simulados en el rango de momento transferido $0.8 \text{ a.u.} \leq q \leq 4.9 \text{ a.u.}$. A medida que el valor de q aumenta, el hombro de altas energías en el pico B evoluciona a un pico pronunciado a $\omega \sim 70 \text{ eV}$ denotado por C. Los espectros XRS simulados muestran un buen acuerdo general con los resultados experimentales y todas las estructuras observadas en la región cercana al borde son bien reproducidas por los resultados de ambos códigos. El ensanchamiento debido a efectos instrumentales fue tenido en cuenta convolucionando los espectros simulados con una función respuesta gaussiana de ancho total a mitad de altura igual a la resolución lograda en los experimentos.

Las simulaciones realizadas con FEFF reproducen la mayoría de las estructuras observadas. Los dos picos principales son predichos así como la dependencia con q del hombro C. Además, la cola de altas energías ($\omega \gtrsim 80 \text{ eV}$) de los espectros simulados está en muy buen acuerdo con los espectros extraídos. Esto último da un buen sustento al método de extracción empleado, al menos para la región cercana al borde. En la figura 5.4 se muestra la posición del pico A en función del momento transferido de todos los espectros Raman medidos en el modo 4 ($0.8 \text{ a.u.} \leq q \leq 4.9 \text{ a.u.}$) y las correspondientes simulaciones con FEFF y OCEAN. En las mediciones se puede apreciar una tendencia clara, a medida que el valor de q aumenta, la posición del pico se traslada hacia valores de ω mayores con un corrimiento total de $\sim 0.7 \text{ eV}$. Las simulaciones basadas en RSMS no predicen corrimiento apreciable en la posición de esta estructura, mientras que los cálculos basados en BSE muestran una tendencia similar a la observada experimentalmente.

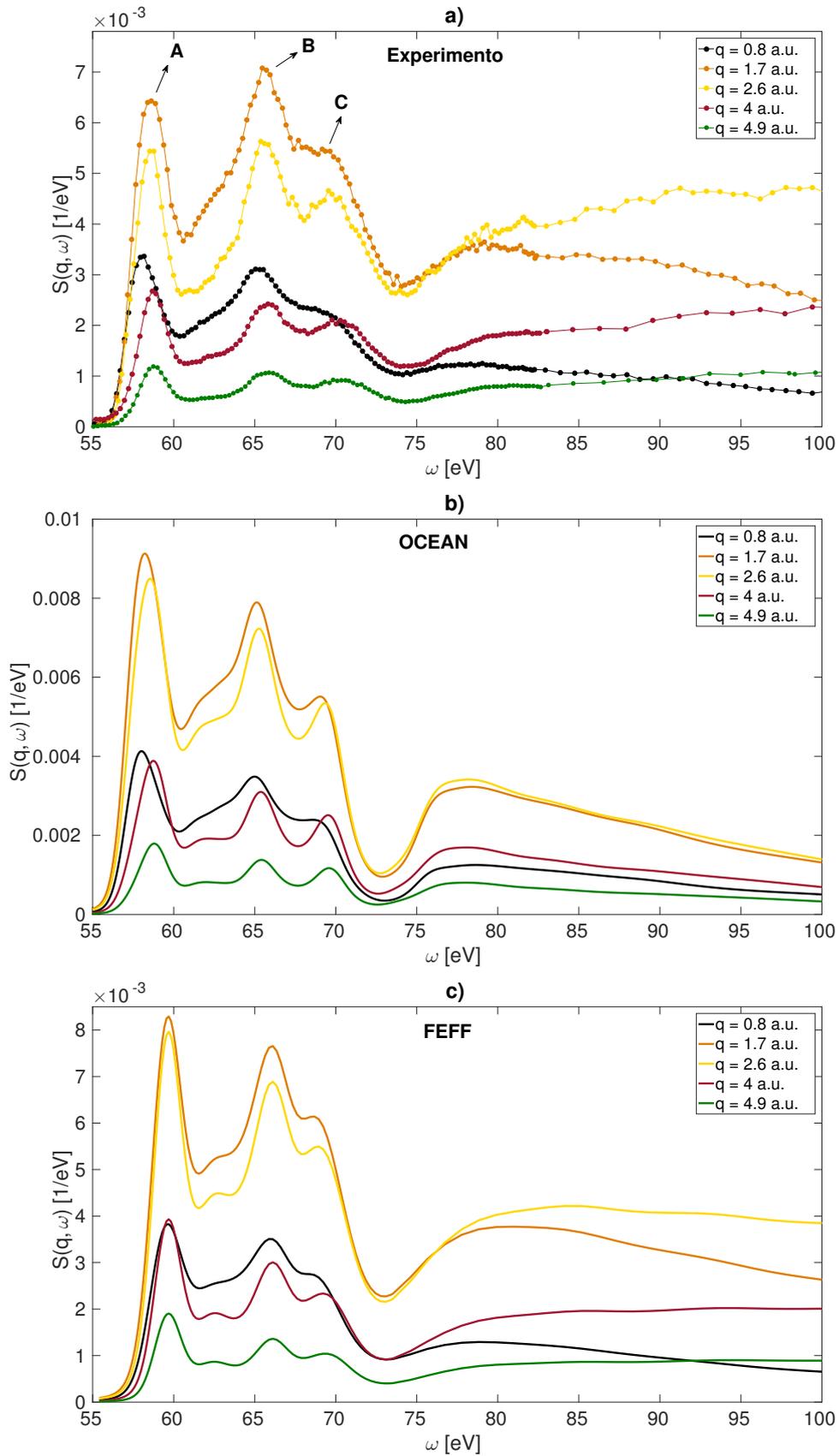


Figura 5.3: a) Espectros XRS Li 1s en LiH medidos en función de la energía transferida para valores de momento transferido en el rango $0.8 \text{ a.u.} \leq q \leq 4.9 \text{ a.u.}$ y espectros XRS simulados con OCEAN b) y FEFF c)

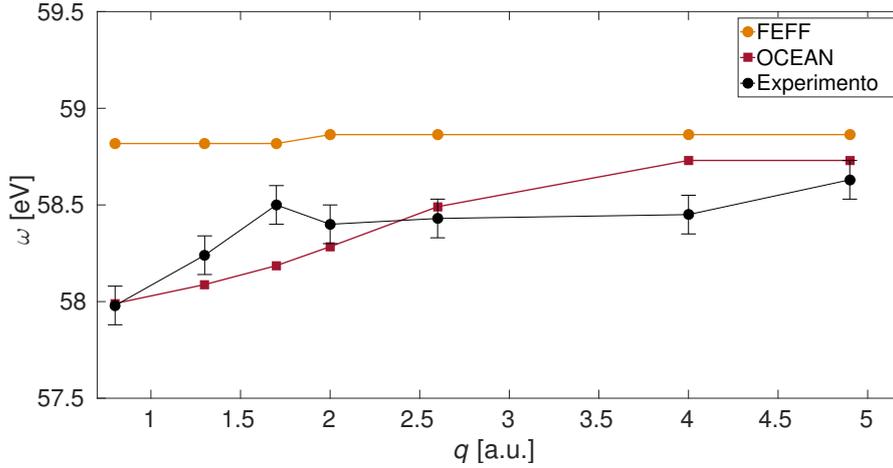


Figura 5.4: Dispersión del primer pico (ver texto) en los espectros XRS en función del momento transferido.

5.1.1. Excitón de coraza Li 1s en LiH

Analizando las simulaciones en mayor detalle, se pueden identificar las estructuras observadas descomponiendo los espectros XRS calculados en los distintos canales de excitación que contribuyen a la señal de coraza total. En la figura 5.5 se muestran las contribuciones al espectro XRS asociadas a canales de excitación monoplares, dipolares y cuadrupolares junto con el espectro Raman total, calculados con ambos códigos. Para acentuar las posiciones de las diferentes estructuras, estos espectros no fueron ensanchados por efectos instrumentales.

El primer pico observado en los experimentos ocurre a $58 \text{ eV} \lesssim \omega \lesssim 58.5 \text{ eV}$ (ver figura 5.4) y podemos identificarlo con las estructuras simuladas que aparecen en esa región de energía transferida. Los resultados de FEFF predicen contribuciones monoplares y dipolares prácticamente al mismo valor de energía transferida $\omega \sim 59 \text{ eV}$. El resultado neto es una estructura de simetría mixta *s* y *p*. Dado que estas contribuciones monoplares y dipolares tienen sus máximos prácticamente al mismo valor de energía transferida, al aumentar *q* no se altera apreciablemente la posición del pico. En cambio, las simulaciones con OCEAN predicen una estructura adicional a $\omega = 57.2 \text{ eV}$ con una simetría bien definida del tipo *p*. Debido a la resolución instrumental finita, esta estructura de doble-pico no puede resolverse y constituye el primer pico observado en el experimento.

En los trabajos pioneros de reflectancia y fotoemisión asociaron el primer pico observado a una transición del nivel 1s del Li^+ a un excitón de coraza $n = 1$ asociado al fondo de la banda de conducción 2*p*. Ellos asignaron el carácter excitónico de esta estructura basándose en resultados similares observados en otros haluros de litio [62]. Espectros de absorción de rayos X de haluros de litio fueron calculados por Shirley [23], quien comparó sus cálculos del borde K del Li en LiH con los resultados de reflectancia [20]. Shirley señaló que el excitón de coraza 1s del Li estaba fusionado con la parte continua del espectro.

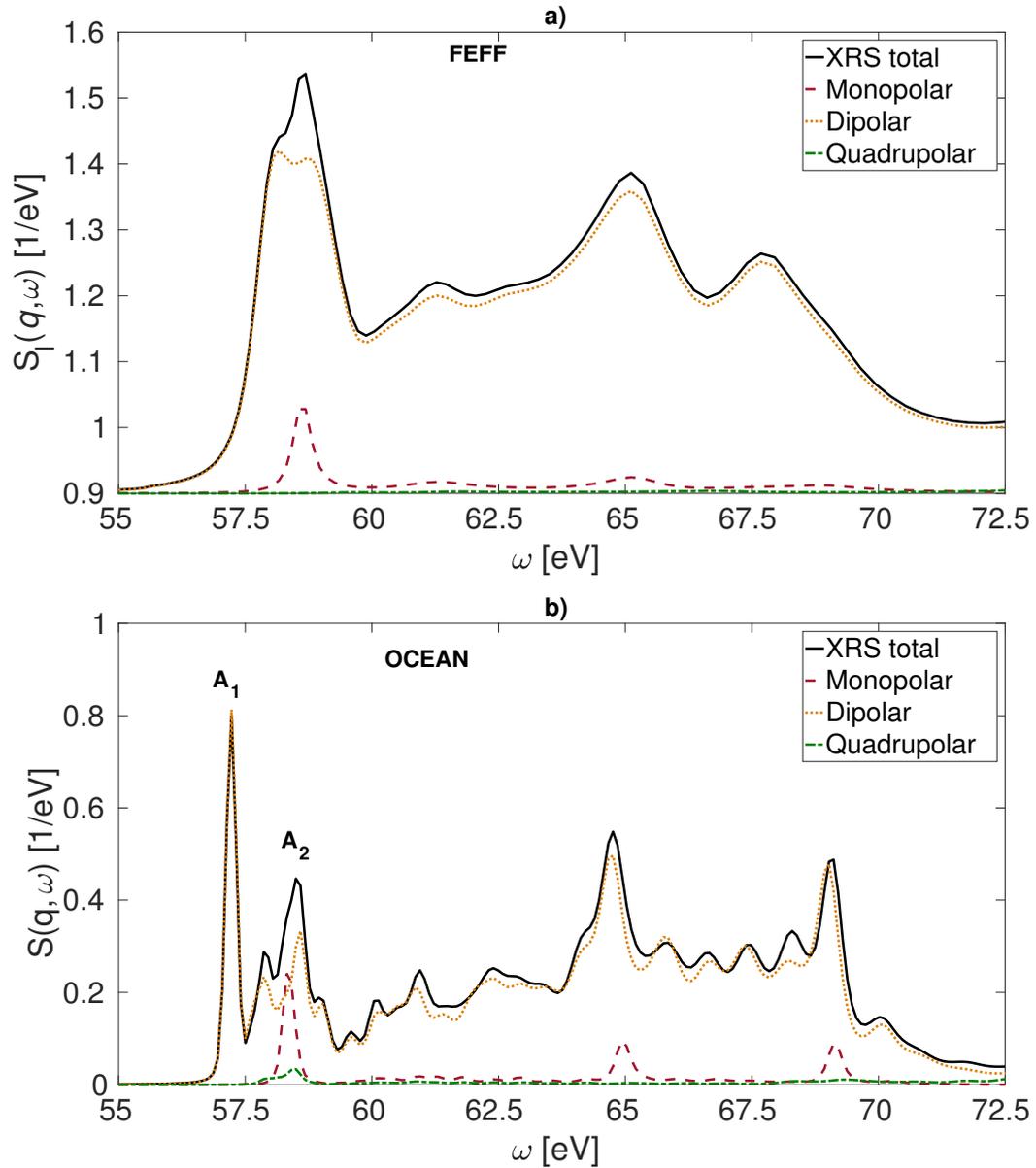


Figura 5.5: a) Contribuciones al espectro XRS asociadas a canales de excitación monopolar (s - a - s), dipolares (s - a - p) y cuadrupolares (s - a - d) para $q = 0.8$ a.u., calculados con FEFF. b) *Idem* para espectros calculados con OCEAN.

Nuestros cálculos basados en BSE predicen una estructura compleja para el primer pico observado experimentalmente, con un pre-pico excitónico de simetría p (A_1) separado ~ 1.3 eV de la estructura de simetría mixta (A_2), y se observa que para $q = 0.8$ a.u. la intensidad del pico A_1 domina sobre la estructura de carácter mixto. Como se verá en la sección siguiente, esta estructura adicional juega un rol fundamental para explicar las tendencias observadas en los espectros XRS al aumentar el momento transferido.

La diferencia entre las predicciones de los cálculos basados en RSMS y BSE puede atribuirse por un lado, a la descripción de la estructura electrónica de ambos códigos y por otro, al tratamiento de la interacción del electrón excitado con el hueco de coraza generado en el proceso de dispersión. OCEAN es un código que determina la estructura electrónica del sistema por medio de cálculos de Teoría del Funcional Densidad basados en pseudopotenciales, lo cual implica que los niveles de valencia y conducción así obtenidos están determinados con un alto grado de precisión. En consecuencia, la estructura fina cercana al borde de los espectros obtenidos es precisa y confiable. Mientras que el FEFF utiliza un modelo de potenciales esféricos del tipo *muffin tin*². En la región cercana al borde la distribución de carga está fuertemente determinada por las propiedades de enlace del sistema y la aproximación de un potencial esférico puede no ser confiable. Para energías transferidas mayores, los estados accesibles para el electrón excitado son menos sensibles a los detalles del potencial y se espera que la aproximación de potencial esférico funcione bien.

En cuanto a la interacción del electrón excitado con el hueco de coraza, el Hamiltoniano de dos partículas Bethe–Salpeter (ver ecuación 4.10) aparecen explícitamente términos de interacción directa V_D y de intercambio V_X entre el electrón excitado y el hueco, donde el término directo da cuenta de efectos excitónicos de forma explícita. Dentro del formalismo de una partícula RSMS empleado por el FEFF, la interacción con el hueco de coraza se describe de manera efectiva por medio de la Regla de Estado Final [52]. En esta aproximación, el Hamiltoniano de estado final se calcula bajo la presencia de un hueco de coraza apantallado adiabáticamente. Nuestros resultados muestran que los cálculos del OCEAN permiten realizar una descripción más completa de los efectos excitónicos del espectro XRS, en particular predicen el pico con simetría p a $\omega \sim 57.2$ eV, con un máximo situado a ~ 0.5 eV de la parte continua del espectro, muy similar al valor calculado por Baroni *et al.* [26] de $E_b \approx 0.7$ eV para la energía de ligadura del excitón de coraza Li $1s$ para $n = 1$.

5.1.2. Dependencia de la estructura fina con el momento transferido

Observando las simulaciones BSE en más detalle puede explicarse este corrimiento aparente. A valores de q bajos, este pre-pico (A_1) es más intenso que la estructura de simetría mixta (A_2) y la posición del pico observado experimentalmente es dominada por esta estructura de simetría p (ver Fig. 5.6). Mientras que un comportamiento opuesto se observa al máximo valor de q medido, donde el pico A_2 es más intenso como resultado del aumento en la contribución relativa de canales de excitación monopulares. Luego, debido a la dependen-

²para detalles acerca de cómo se construyen estos potenciales ver [63]

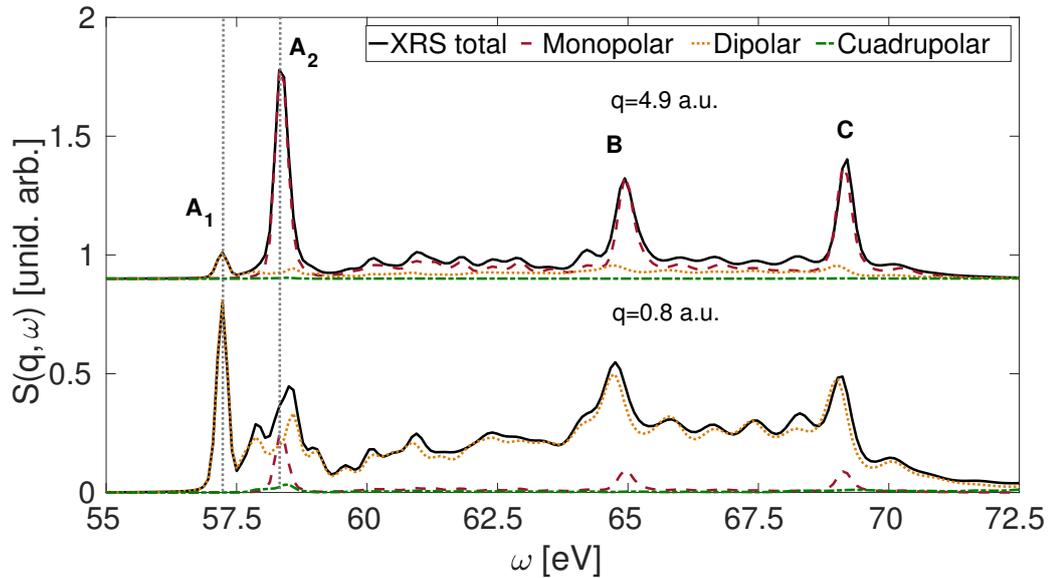


Figura 5.6: Contribuciones al espectro XRS asociadas a canales de excitación monopolar (s - a - s), dipolares (s - a - p) y cuadrupolares (s - a - d) para $q = 0.8$ a.u. y $q = 4.9$ a.u., calculados con OCEAN. La separación del pico excitónico se señala explícitamente.

cia de la intensidad de estos picos con el momento transferido, la posición de la estructura compuesta parece desplazarse hacia valores mayores de ω al aumentar q . Este análisis y la dependencia con q del primer pico observada en el experimento, nos permite concluir que su corrimiento aparente es consecuencia de una estructura subyacente de doble-pico predicha por cálculos basados en la ecuación de Bethe-Salpeter. Más aún, como se mencionó anteriormente, estos resultados son consistentes con que el pre-pico puede ser atribuido a un excitón de coraza con simetría p .

Una cantidad útil para cuantificar la contribución de un canal de excitación de simetría l , para un dado valor de q , al espectro XRS total es el peso relativo $S_l(q)$

$$S_l(q) = \int \frac{S_l(q, \omega)}{S(q, \omega)} d\omega \quad (5.1)$$

donde por consistencia la integración se restringe a la región de normalización. A partir de los pesos relativos de los diferentes canales de excitación en función del momento transferido (ver figura 5.7), se puede observar lo siguiente. A bajo q se obtiene el resultado esperado, el espectro se encuentra dominado por transiciones del tipo dipolar o excitaciones del nivel de coraza $1s$ a estados desocupados con momento angular p . A medida que el momento transferido aumenta, transiciones no dipolares comienzan a contribuir con un aumento sostenido en la contribución de transiciones monopolares, las cuales terminan dominando el espectro a alto q . Particularmente, para el valor máximo de momento transferido ($q = 4.9$ a.u.) la estructura fina del espectro tiene un fuerte carácter asociado a transiciones a estados desocupados tipo s . La evolución del hombro de altas energías de la estructura B hacia un pico marcado C a $\omega \sim 70$ eV al aumentar q es una consecuencia directa del incremento en la

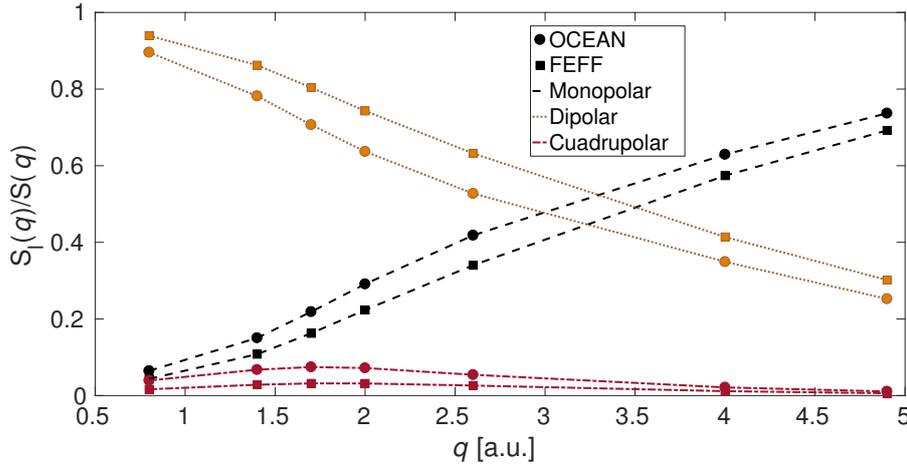


Figura 5.7: Peso relativo de los canales de excitación proyectados en simetría respecto del espectro total en función del momento transferido.

contribución de transiciones monopulares al aumentar el momento transferido.

Debido a que en XRS se puede variar el momento transferido en el proceso de dispersión, con esta técnica es posible sondear experimentalmente canales de excitación no dipolares y con ello estados desocupados (en presencia del hueco de coraza) de distintas simetrías. En el caso del borde K del Li en LiH nuestras mediciones muestran que, para valores de q grandes, canales monopulares contribuyen fuertemente en la región cercana al borde y, particularmente, son los responsables del aparente corrimiento del primer pico observado en el experimento. Esto nos permite concluir que, si bien los primeros estados excitados accesibles son de simetría p , existen estados desocupados de simetría s que se encuentran muy próximos en energía al fondo de la banda de conducción.

Finalmente, es importante notar que las estructuras que aportan los canales de excitación s y p calculadas con OCEAN muestran un mejor acuerdo con los resultados experimentales en el rango de q analizado que las correspondientes simulaciones realizadas con FEFF. Este mejor acuerdo puede atribuirse a los cálculos de estructura electrónica basados en DFT junto con el tratamiento explícito de la interacción del hueco de coraza con el electrón excitado en el formalismo BSE implementados en el OCEAN, los cuales brindan una descripción más completa de los efectos excitónicos y la estructura fina cercana al borde.

5.2. Espectro de excitaciones de electrones de valencia

Según vimos en la sección 2.2.2, el espectro de excitaciones de valencia y la información accesible a través del mismo están directamente relacionados con la parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica $\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$. Usando que la parte imaginaria de la función respuesta

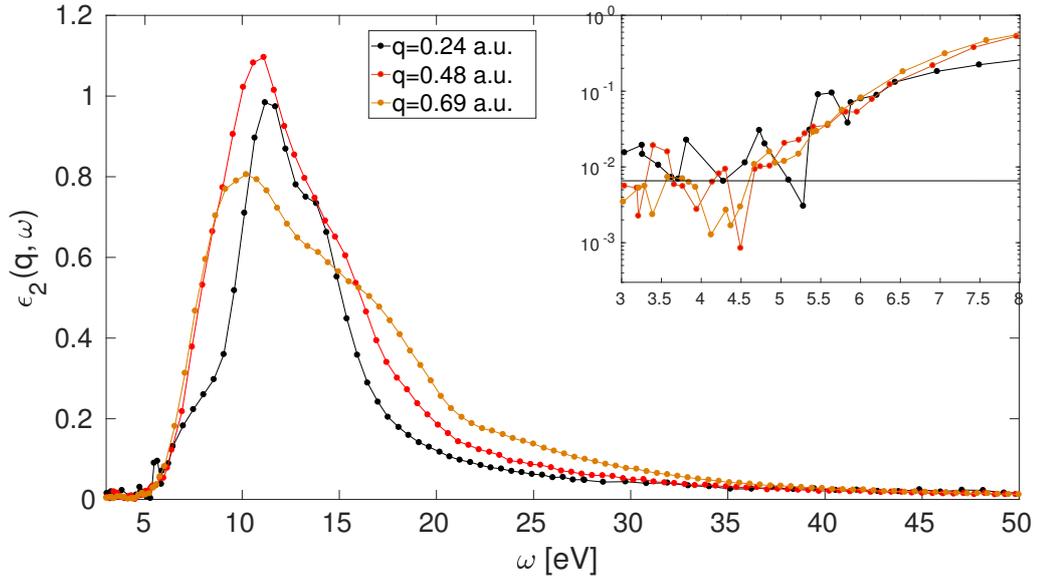


Figura 5.8: Parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica para momentos transferidos $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.69 \text{ a.u.}$. *Inset* Región de $\epsilon_2(q, \omega)$ para energías transferidas en la región del umbral de excitaciones. La línea horizontal indica un fondo constante remanente de la sustracción de la línea elástica. Un aumento monótono de la señal es observable entre 4.5 y 5 eV, para $q = 0.48 \text{ a.u.}$ y $q = 0.69 \text{ a.u.}$, aunque no es tan claro para $q = 0.24 \text{ a.u.}$ debido al ruido estadístico de los puntos experimentales. Notar que el eje de las ordenadas está en escala logarítmica.

dieléctrica puede escribirse en términos de la parte real e imaginaria de $1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ según

$$\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\text{Im}[1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)]}{\text{Re}^2[1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)] + \text{Im}^2[1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)]} \quad (5.2)$$

se sigue que, por medio de la ecuación 2.14 y utilizando las relaciones de Kramers-Kronig 2.15 se puede construir $\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$ a partir del espectro medido.

5.2.1. Umbral de excitaciones

En la figura 5.8 se muestran las partes imaginarias de la función respuesta dieléctrica construidas a partir de los espectros medidos para los tres valores de q más bajos estudiados en este trabajo. El hidruro de litio es un aislador con un *gap* o ancho de la banda prohibida relativamente grande, y en los espectros puede observarse que la señal comienza a incrementarse en la región $3 \text{ eV} \leq \omega \leq 6 \text{ eV}$. En particular, para $q = 0.48 \text{ a.u.}$ y $q = 0.69 \text{ a.u.}$ el espectro exhibe un aumento monótono con la energía transferida entre $\omega = 4.5 \text{ eV}$ y $\omega = 5 \text{ eV}$, pero para el valor más bajo de momento transferido $q = 0.24 \text{ a.u.}$ el ruido estadístico de la señal no permite determinar la región donde comienza a incrementarse la señal con mayor precisión. En la Ref. [26] el ancho de la banda prohibida está asociado a la transición dipolar directa $E_g = X_{1v}^+ \rightarrow X_{2c}^- = 5.24 \text{ eV}$ (ver figura 5.9). Las mediciones de reflectancia de este *gap*

fundamental son bastante precisas y consistentes entre sí, dando el valor experimental de $E_g=4.99$ eV [64, 20]. Si bien el acuerdo de nuestras mediciones con los resultados previos y el valor teórico es aceptable, es importante resaltar que IXS no es una técnica particularmente adecuada para medir E_g . Por un lado se tiene la dependencia con el momento transferido de la sección eficaz a través del factor de estructura dinámico (ver 2.14) que va como q^2 . En el caso de que el *gap* corresponda a transiciones dipolares directas, estas estructuras se intensifican para valores pequeños del momento transferido. Luego, una determinación precisa de estructuras de intensidad relativamente débil a bajo q representa un desafío no menor. Otro aspecto fundamental se deriva del procesamiento de datos y la resolución en energía. Como se vió en la sección 3.3, debido a la asimetría de la línea elástica se tienen remanentes en la región cercana al umbral de excitaciones luego de la sustracción. Si estos remanentes se superponen al umbral de excitaciones de electrones de valencia, como sería el caso de sistemas con E_g pequeño (entre ~ 1 eV y ~ 2 eV), su determinación precisa resulta imposible. En cuanto a los efectos de la resolución finita en energía, nuestros espectros fueron medidos con un FWHM=0.97 eV, y este valor nos da una medida de cuán suave se observará el incremento alrededor umbral de excitaciones. Luego, una determinación precisa de un umbral de intensidad relativamente débil requiere necesariamente de una mejor resolución en energía.

5.2.2. Estructuras observadas a energías transferidas mayores

Para identificar estas estructuras y relacionarlas con posibles transiciones entre estados ocupados de la banda de valencia hacia estados disponibles en la banda de conducción analizamos resultados teóricos de estructuras de bandas de cuasi-partículas de LiH [26] que se muestran en la figura 5.9.

En estos cálculos, efectos de muchos cuerpos fueron tenidos en cuenta bajo la aproximación *Coulomb-hole and dynamically-screened-exchange* (COHSEX) del operador de auto-energías y calcularon bandas de conducción desocupadas a energías suficientemente altas por encima del nivel de Fermi como para analizar nuestros resultados experimentales.

Para asociar las estructuras observadas a energías transferidas mayores a transiciones inter-banda, notemos que para valores pequeños de momento transferido puede realizarse el siguiente análisis cualitativo. En nuestro caso, por valores pequeños de q se entienden momentos transferidos comparables

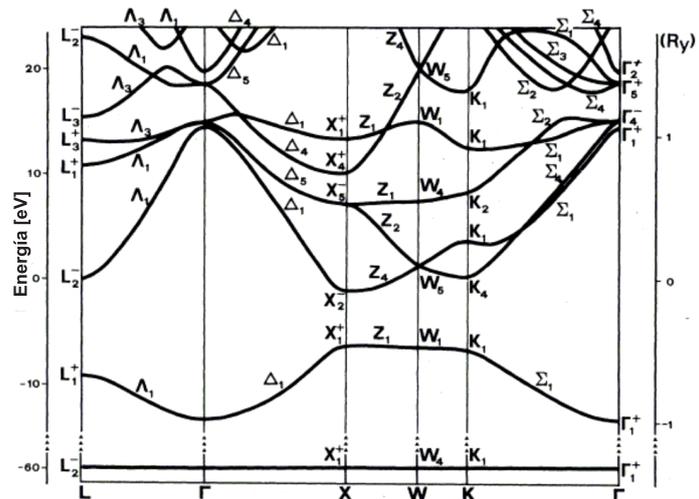


Figura 5.9: Estructura de bandas de cuasi-partícula de LiH calculadas en la aproximación COHSEX [26]

o menores a algunas distancias características en la primera zona de Brillouin (BZ). Particularmente, centremos la atención en la región de las bandas comprendida entre las transiciones de $X_{1v}^+ \rightarrow X_{5c}^-$ y $W_{1v} \rightarrow W_{4c}$, a lo largo de la dirección definida por Z_1^3 , y entre $W_{1v} \rightarrow W_{4c}$ y $K_{1v} \rightarrow K_{2c}$, donde los subíndices v y c indican banda de valencia y banda de conducción, respectivamente.

La característica relevante que presentan las bandas en esta región es la poca dispersión a lo largo de los tramos que unen los puntos X_{5c}^- , W_{4c} y K_{2c} de la banda de conducción, y la región que une los puntos X_{1v}^+ , W_{1v} y K_{1v} de la banda de valencia. Según los cálculos en Ref. [26] para la banda de conducción se tiene que $W_{4c} - X_{5c}^- = .1$ eV y $K_{2c} - W_{4c} = 1$ eV, mientras que para la banda de valencia $X_{1v}^+ - W_{1v} = .2$ eV y $W_{1v} - K_{1v} = .3$ eV. Esta poca dispersión está asociada a una alta densidad de estados y a su vez las transiciones directas entre estados contenidos en esta región corresponden a energías muy similares. Luego, para valores pequeños de q , existe una cantidad relativamente elevada de transiciones posibles para el mismo valor de energía transferida y, en consecuencia, se esperan estructuras pronunciadas para transiciones entre regiones de las bandas que tengan poca dispersión relativa.

Para la estructura cristalina fcc del LiH se cumple que $\overline{XW} = 0.41$ a.u. y $\overline{KW} = 0.29$ a.u. En base al análisis previo y los cálculos de estructura de bandas de cuasi-partícula en Ref. [26], uno esperaría estructuras pronunciadas en ϵ_2 para valores de energía transferida correspondientes a las transiciones entre las regiones $X_{1v}^+ \rightarrow X_{5c}^-$ (13.56 eV) y $W_{1v} \rightarrow W_{4c}$ (13.93 eV), a lo largo de la dirección Z_1 , y entre $W_{1v} \rightarrow W_{4c}$ y $K_{1v} \rightarrow K_{2c}$ (15.24 eV). En la figura 5.10 se muestran las partes real e imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon_2(q, \omega)$ para $q = 0.24$ a.u. obtenidas a partir del espectro medido.

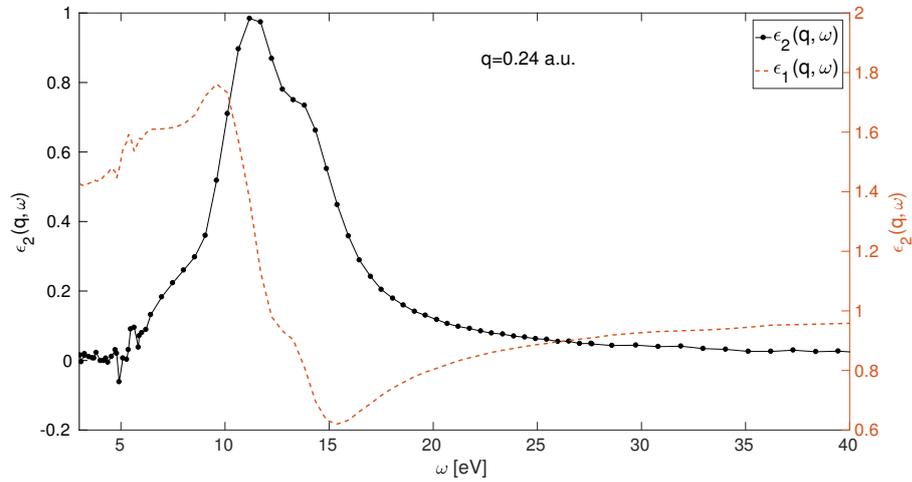


Figura 5.10: Partes real e imaginaria de la función respuesta dieléctrica obtenidas a partir del espectro medido (ver texto). Notar que $\epsilon_1(q, \omega)$ y $\epsilon_2(q, \omega)$ corresponden a ejes diferentes.

En nuestro experimento observamos un pico a $\omega \sim 11.2$ eV con un hombro a $\omega \sim 13.3$ eV.

³ Z_1 define una dirección por la línea de simetría Z entre los puntos X y W de la primera zona de Brillouin en la estructura fcc.

Si bien la correspondencia en energía entre los cálculos y las mediciones no es precisa, la estructura de bandas de cuasi-partícula permite una descripción cualitativa de las estructuras observadas en el experimento.

Cálculos de la parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica a $q = 0$ para LiH fueron realizados por métodos basados en DFT, con potenciales en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) a las cuales aplicaron correcciones GW para obtener energías de excitación de cuasi-partículas [18], y con potenciales de correlación e intercambio del tipo Engle Vosko en la aproximación de gradiente generalizado (EVGGA) [19], los cuales se muestran en la figura 5.11.

La forma espectral obtenida por ambos métodos es muy similar, en Ref. [18] ([19]) un umbral de excitaciones a 4.54 eV (4.48 eV), un pico pronunciado a ~ 9 eV (8 eV), asociado a transiciones hacia el punto L de la banda de conducción, y una estructura de poca intensidad a ~ 13.5 eV (~ 13 eV). En nuestros resultados observamos estructuras a esos valores de energía transferida pero la intensidad relativa es diferente. Además, observamos una estructura adicional a ~ 11.2 eV y el hombro a ~ 13.5 eV tienen una intensidad mucho mayor que la predicha para $q = 0$ a.u.

En Ref. [19] calcularon la densidad de estados total (DOS), y parcial proyectada en sitio y momento angular ($IDOS$) para estados con simetría s , para LiH por el método EVGGA (ver fig 5.12). A partir de estos resultados concluyeron sobre el carácter iónico del enlace debido a la transferencia de carga del nivel Li $1s$ al H $1s$. En sus cálculos de DOS se observa que, en la región próxima al umbral de excitaciones, la forma de la densidad de estados es muy similar a la observada en nuestras mediciones de ϵ_2 en la región $6.5 \text{ eV} \leq \omega \leq 8.5 \text{ eV}$. Esto sugiere fuertemente que nuestro espectro IXS medido a bajo q contiene información sobre la densidad de estados desocupados del sistema. Más aún, esta región de la densidad de estados no se corresponde con los resultados mostrados en Ref. [19] para estados con simetría s , por lo cual podemos inferir que estas estructuras son debidas a estados desocupados con simetría p .

En la figura 5.13 se muestran densidades de estados proyectadas en simetría s y p para Li en LiH calculadas con QUANTUM ESPRESSO y FEFF.

Los resultados obtenidos por ambos métodos muestran que el fondo de la banda de conducción está asociado a estados con simetría p , lo cual está en acuerdo con cálculos previos

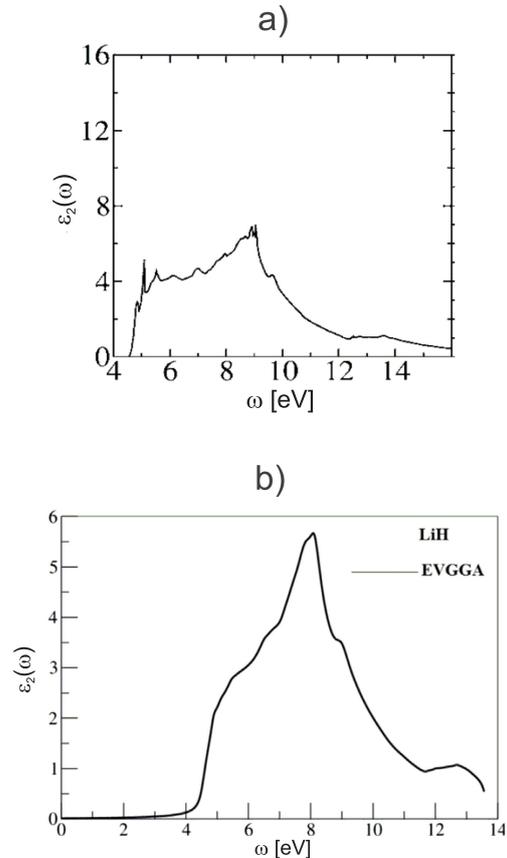


Figura 5.11: Parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica para $q = 0$ obtenida de Ref. [18]. a) y Ref. [19] b)

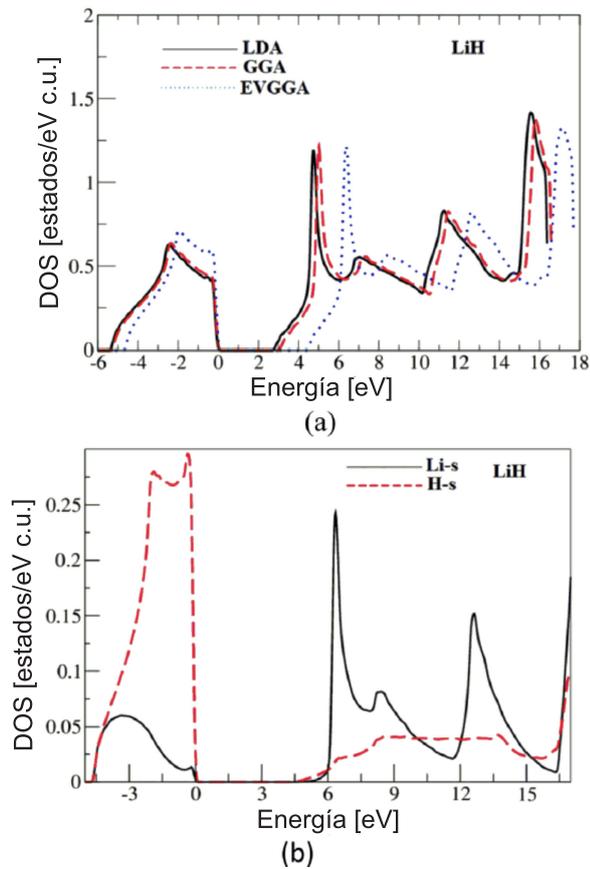


Figura 5.12: (a) Densidad total de estados de LiH. (b) Densidad parcial de estados proyectada en sitio y en simetría de momento angular l . Estos gráficos fueron obtenidos de Ref. [19]

de estructura de bandas [26] y es consistente con las mediciones de reflectividad del *gap* fundamental [64]. La forma general de las densidades de estado obtenidas por ambos métodos es similar y en la densidad de estados p calculadas con DFT (FEFF) se observan tres formas espectrales pronunciadas alrededor de 4.6 eV (4.3 eV), 11.5 eV (11.2 eV) y 15.7 eV (15.7 eV). Estos cálculos subestiman el valor del umbral de excitaciones, dando un valor de ~ 3.2 eV y ~ 3 eV para los resultados basados en FEFF y DFT, respectivamente. Es importante tener en cuenta que estos cálculos corresponden a resultados de estado fundamental, es decir sin un hueco en la banda de valencia y por lo tanto, no se debe esperar un acuerdo con los valores experimentales obtenidos por excitación electrónica. Particularmente, en el caso de DFT los auto-valores de los orbitales de Kohn–Sham no deben interpretarse como energías de excitación⁴. Nuevamente observamos que la forma espectral del ϵ_2 medido para $q = 0.24$ a.u. para $5 \text{ eV} \leq \omega \leq 10 \text{ eV}$ es similar a la densidad de estados p en la región cercana al umbral de excitaciones para los cálculos basados en DFT.

Para momentos transferidos mayores (ver fig. 5.14), la región en el espacio k accesible por

⁴Para obtener una descripción más realista y un mejor acuerdo con los resultados experimentales, la energías de Kohn–Sham deben ser corregidas por medio cálculos GW como en Ref. [18]

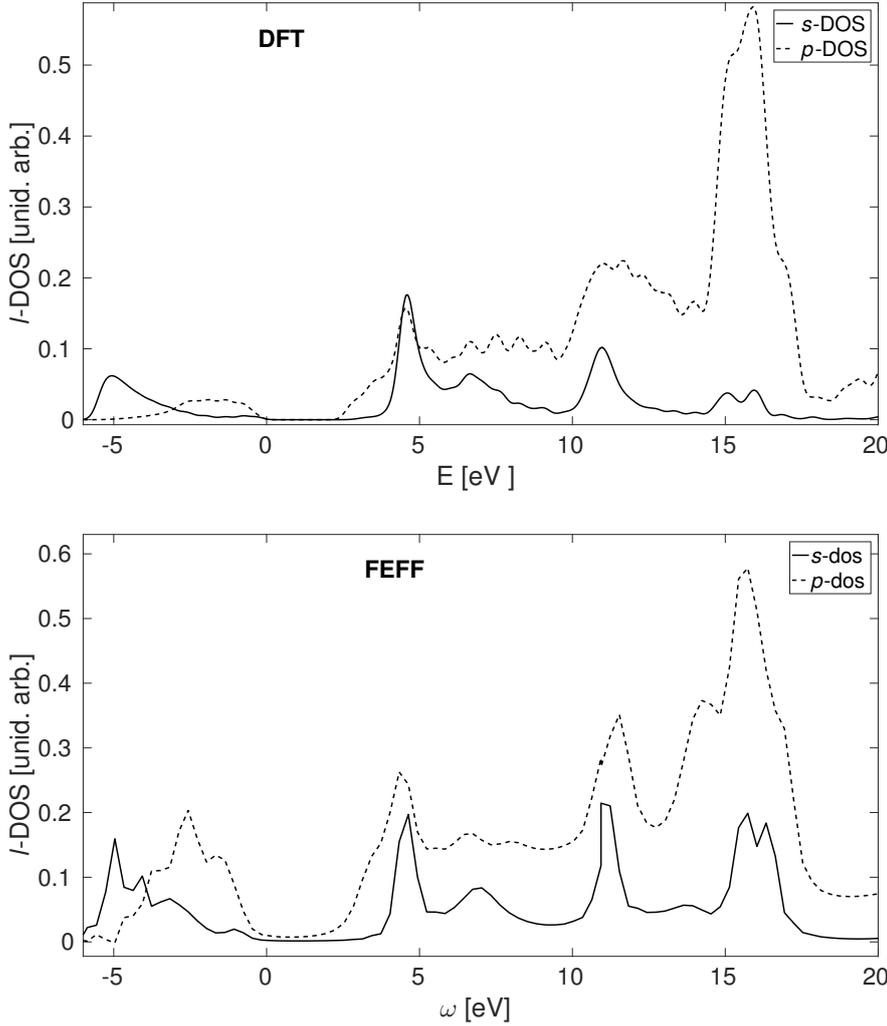


Figura 5.13: Densidad de estados proyectada en simetría de momento angular s (línea continua) y p (línea de trazos) para Li en LiH por métodos DFT y FEFF.

el electrón excitado es mayor y con ello el número de transiciones posibles aumenta considerablemente, y por lo tanto una interpretación cualitativa de las estructuras observadas en los espectros en términos de transiciones inter-bandas resulta sustancialmente más compleja.

5.2.3. Otros resultados en LiH

En Ref. [26] reportan que mediciones de espectros de reflectancia observaron estructuras a $\omega \sim 9$ eV y $\omega \sim 13.5$ eV, las cuales asociaron a transiciones dipolares permitidas en la región $L_{1v}^+ \rightarrow L_{2c}^-$ (9.45 eV) y $K_{1v} \rightarrow K_{1c}$ (10.27 eV), y a transiciones dipolares energías mayores $X_{1v}^+ \rightarrow X_{5c}^-$ (13.56 eV) y $K_{1v} \rightarrow K_{2c}$ (15.20 eV). En nuestros experimentos observamos estructuras a estos valores de energía transferida, y adicionalmente un pico pronunciado a

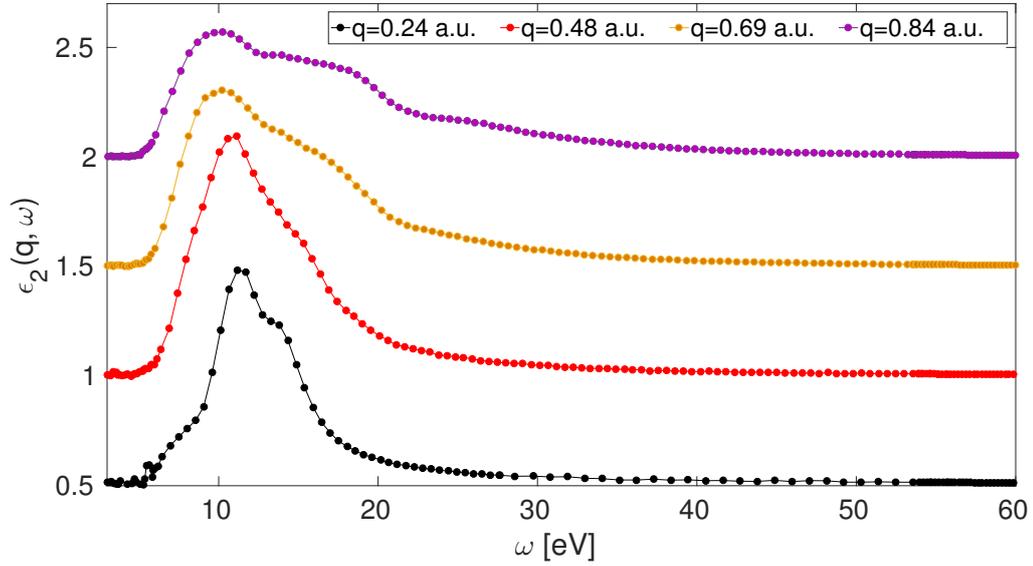


Figura 5.14: Parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica para momentos transferidos $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.84 \text{ a.u.}$. Los espectros fueron desplazados verticalmente para mayor claridad

$\omega \sim 11.2$ eV. Como los espectros de reflectancia a los que se hace referencia en Ref. [26] no han sido publicados, no es posible hacer una comparación más detallada.

En experimentos de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) observaron estructuras en la parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica a 7.1 eV, 14.6 eV y 28.1 eV. Ellos interpretaron estas estructuras basándose en cálculos de estructura de bandas de LiH calculadas de manera autoconsistente en la aproximación de Hartree–Fock (HF) [25], y asignaron la primera estructura espectral observada al pico excitónico, calculado a 6.53 eV, y las demás estructuras observadas a transiciones hacia estados desocupados con niveles de energía más altos sin identificarlas en mayor detalle. Notablemente, en este trabajo no hacen referencia a las mediciones de reflectividad del *gap* fundamental $E_g = 4.99$ eV [64, 65], el cual está muy por debajo de su valor reportado de 7.1 eV. Tampoco discuten en mayor detalle el origen de las transiciones observadas a energías transferidas mayores ni las identifican con regiones específicas en la estructura de bandas. Estas discrepancias, junto con la consistencia entre los resultados reportados de reflectancia y nuestras mediciones en IXS sugieren que estos resultados de EELS en LiH podrían tener algún error de calibración en la escala de energía transferida.

Capítulo 6

Conclusiones

Se ha realizado un estudio experimental y teórico de la estructura electrónica de los estados excitados en LiH por medio de dispersión inelástica de rayos X (IXS) para varios valores de momento transferido. Las estructuras espectrales obtenidas correspondientes a excitaciones de electrones de coraza y valencia han sido cuidadosamente extraídas del espectro total de excitaciones, y luego discutidas e interpretadas en base a simulaciones de espectros XRS con dos métodos computacionales y utilizando cálculos de estructura de bandas de cuasi-partículas disponibles en la literatura. Los experimentos fueron realizados en la línea XDS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas-Brasil, bajo la propuesta de investigación XAFS1-17025 [66]. Cabe mencionar que esta propuesta de investigación ha sido la primera dedicada específicamente a estudios de excitaciones de electrones de coraza por medio de dispersión inelástica de rayos X en el LNLS, y se pudo demostrar exitosamente la viabilidad de la técnica espectroscópica XRS en la línea XDS para el estudio de la estructura fina de los espectros Raman y su dependencia con el momento transferido. Esta propuesta ha representado un punto de partida para el desarrollo de esta nueva técnica en LNLS, con perspectivas de continuar con su desarrollo hacia experimentos más desafiantes y hacia el diseño de una línea de luz dedicada a la técnica IXS en la nueva fuente de luz de sincrotrón SIRIUS, que se encuentra en construcción en Brasil.

Se pudieron extraer exitosamente espectros XRS del borde K del Li para todos los valores de momento transferido medidos. En el rango de momento transferido intermedio, donde $qa \sim 1$ y a es el radio medio del orbital de coraza $1s$ del Li, se realizaron modificaciones a algoritmos ya propuestos en la literatura que habían sido aplicados a los regímenes de momento transferido bajo ($qa < 1$) y alto ($qa \gg 1$). Estas modificaciones permitieron extender el rango de aplicación este esquema de extracción de espectros XRS al rango de valores de q intermedios sin alterar la complejidad del método.

Los espectros XRS fueron analizados por medio de simulaciones utilizando métodos computacionales basados en dispersión múltiple en espacio real (RSMS) y la ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) implementados en los códigos FEFF y OCEAN, respectivamente. Ambos códigos difieren en las aproximaciones que implementan en el cálculo de la estructura electrónica del sistema y en el tratamiento de la interacción del electrón excitado con el

hueco de coraza generado en el proceso de dispersión. Particularmente, nuestros resultados son consistentes con el hecho de que la primera estructura espectral observada a 57.9 eV está formada por una estructura de doble-pico, donde el pico pre-borde tiene un carácter excitónico con simetría tipo p . Las mediciones y los simulaciones realizadas permiten resolver de manera unívoca la simetría del excitón. Estos resultados contribuyen a resolver ciertas controversias respecto de la posición en energía y estructura del excitón de coraza Li 1s. El método DFT + BSE implementado en el código OCEAN describe este comportamiento excitónico y su dependencia con el momento transferido de manera precisa. Por otro lado, las tendencias observadas al aumentar el momento transferido nos permiten concluir que el fondo de la banda de conducción está formado por bandas de simetría p , con una contribución de bandas con simetría s a ~ 1 eV por encima de la energía de ligadura del excitón de coraza. La mayor parte de los cambios observados en los espectros XRS al aumentar q están asociados fundamentalmente al continuo incremento en la contribución relativa de canales de excitación monopoles al espectro medido, mientras que no se aprecian contribuciones de tipo cuadrupolar.

Los espectros asociados a excitaciones de electrones de valencia fueron analizados en base a cálculos de estructura de bandas de cuasi-partículas y de estructura electrónica disponibles en la literatura, junto con densidades de estados proyectadas en simetría calculadas por métodos basados en DFT y FEFF. Estas mediciones constituyen evidencia experimental nueva, ya que a nuestro conocimiento, las únicas mediciones publicadas corresponden a espectros de pérdida de energía de electrones a momento transferido no definido. A partir de los espectros medidos se construyó la parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica $\epsilon_2(q, \omega)$ y se analizaron las estructuras observadas para $q = 0,24$ a.u., las cuales pueden atribuirse a transiciones interbanda entre estados ocupados de la banda de valencia a la banda de conducción. La posición en energía del umbral de excitaciones observado entre 4.5 eV y 5 eV, es consistente con mediciones previas y puede asociarse al *gap* directo $X_1^+ \rightarrow X_2^- = 5.24$ eV, mientras que las estructuras observadas a energías transferidas a $\omega \sim 11.2$ eV y $\omega \sim 13.3$ eV pueden atribuirse a transiciones entre las regiones $X_{1v}^+ \rightarrow X_{5c}^-$ (13.56 eV) y $W_{1v} \rightarrow W_{4c}$ (13.93 eV), a lo largo de la dirección cristalina definida por Z_1 , y entre $W_{1v} \rightarrow W_{4c}$ y $K_{1v} \rightarrow K_{2c}$ (15.24 eV) [26]. Las diferencias entre las posiciones en energía de las estructuras medidas y los resultados de los cálculos de estructura de bandas podrían atribuirse a efectos de estado excitado e interacción electrón-hueco no tenidos en cuenta en la aproximación de auto-energía implementados en el modelo de cuasi-partículas. La forma espectral de $\epsilon_2(q, \omega)$ para $q=0.24$ a.u. en la región cercana al umbral de excitaciones se parece a la densidad de estados desocupados del Li con simetría p , lo cual es un fuerte indicio de que los estados accedidos en el fondo de la banda de conducción para este valor de momento transferido son predominantemente de simetría p .

Perspectivas Futuras

Recientemente, se han realizado estudios de efectos térmicos en espectros XRS del borde K del Li en diferentes compuestos de Li [67]. Se ha observado que incluir efectos inducidos por temperatura, mejora considerablemente el acuerdo entre los espectros medidos y las

simulaciones. Además, algunas estructuras observadas en los experimentos sólo pudieron ser reproducidas teniendo en cuenta las distorsiones en la red asociadas a la agitación térmica de los átomos. Otros estudios en los espectros de absorción del borde K del N en nitrato de amonio cristalino revelan resultados similares [68]. Nuevamente, el desorden vibracional de la red cristalina mejora considerablemente el acuerdo entre las simulaciones y los datos experimentales. Estos resultados sugieren fuertemente que los efectos térmicos se manifiestan en los espectros XRS de manera indirecta a través de distorsiones inducidas en la red debido a la agitación térmica de los átomos.

Un aspecto interesante de la implicancia de estos efectos en los espectros XRS es que las estructuras simuladas para las configuraciones estáticas se suavizan luego de promediar sobre las diferentes configuraciones distorsionadas. En consecuencia, los efectos de la agitación térmica pueden limitar la resolución en energía de los espectros XRS y este aspecto debería estudiarse en mayor detalle dado que es la estructura fina de los espectros XRS la que contiene información específica de la estructura electrónica de los estados excitados del sistema. Los efectos térmicos son modelados a través de distorsiones inducidas en el sistema cristalino debido al movimiento de los átomos en la red. Más precisamente, para una determinada temperatura se modela la agitación térmica de los átomos en el sistema y luego se generan diferentes configuraciones atómicas en la red. Estas configuraciones se corresponden con fotografías instantáneas del sistema 'perturbado' por efectos térmicos y finalmente el espectro medido se aproxima por un promedio sobre las diferentes configuraciones. Para generar tales configuraciones se han propuesto métodos en simulaciones de dinámica molecular [67] y basados en distribución de la población de fonones del sistema a temperatura finita [68].

Un análisis más completo y detallado de los espectros de excitación de electrones de valencia y su dependencia con el momento transferido requieren de cálculos de primeros principios del factor de estructura dinámico y la función respuesta dieléctrica para los diferentes valores de q . Esto podría lograrse, por ejemplo, utilizando códigos como el programa DP [69] y EXC [70]. El primero de ellos un código de ondas planas que se basa en la Teoría del Funcional Densidad dependiente del tiempo en respuesta lineal (LR-TDDFT), y permite el cálculo de la respuesta dieléctrica y el factor de estructura dinámico en espectroscopía por dispersión inelástica de rayos X. En cuanto al código EXC es un método de primeros principios basado en la ecuación de Bethe-Salpeter cuyo propósito es el cálculo de propiedades ópticas y dieléctricas. El uso e implementación de estas herramientas modernas de cálculo representaría un estudio interesante y requiere de una colaboración con investigadores que estén familiarizados con estos códigos y el formalismo en el cual se basan. Disponer de estos métodos de cálculo permitirían realizar un estudio profundo de los efectos de estado excitado y también aportarían a esclarecer las discrepancias en la posición en energía de las estructuras observadas en relación a resultados experimentales previos.

Otro aspecto de gran relevancia para la técnica espectroscópica IXS está relacionado a la mejora en la infraestructura experimental. En nuestras mediciones de espectros XRS vimos que la estructura de doble pico en el excitón Li 1s no está experimentalmente, ni siquiera en los espectros medidos a bajo momento transferido ($0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.84 \text{ a.u.}$) donde se obtuvo una resolución de $\sim 1 \text{ eV}$ la cual está prácticamente determinada por el ancho de banda del monocromador. En la nueva fuente de radiación de sincrotrón SIRIUS se prevé

la construcción de la línea EMA de luz [71], la cual será dedicada a dispersión Raman de rayos X, con una resolución en energía $\Delta E < 1$ eV y un mayor flujo de fotones que la línea XDS. Por otro lado, aumentando el radio de curvatura del cristal analizador de 0.5 a 1 m se tienen mejoras sustanciales en el rango de momento transferido accesible y en la resolución en energía y momento. El valor mínimo de q accesible se reduce en un factor 2 mientras que la resolución en momento transferido mejora en el mismo factor. En cuanto a la resolución en energía, al aumentar el radio de curvatura del cristal analizador éste puede ser operado a ángulos Bragg más próximos a la retro-difracción lo cual se traduce directamente en una fuerte disminución en la contribución de los términos geométricos en la resolución del analizador. Luego, mediciones en la futura línea de luz EMA con un cristal analizador de radio de curvatura 1 m nos permitirán acceso a nueva información con mejor resolución en energía y momento.

Apéndice A

Fondo de radiación en experimentos IXS

En este capítulo se presenta un modelo analítico para calcular la distribución espectral del fondo de radiación en experimentos de dispersión inelástica de rayos X. Este modelo considera la radiación espuria que se origina de procesos de dispersión elásticos e inelásticos a lo largo de los caminos de haz no evacuados en espectrómetros tipo Johann. Se estudia la dependencia de la intensidad del fondo de radiación con el medio que llena los caminos de haz (aire y helio), la energía analizada y el radio del círculo de Rowland.

El presente estudio muestra que el fondo de radiación está dominado por la radiación espuria originada por procesos de dispersión a lo largo del camino de haz entre la muestra y el cristal analizador, y en las configuraciones experimentales consideradas la intensidad del fondo de radiación muestra una leve dependencia lineal con la energía incidente. Este resultado indica que la relación señal–ruido puede mejorarse considerablemente utilizando colimadores que eviten que la radiación dispersada a lo largo del camino haz entre la muestra y el cristal analizador llegue al detector. En cuanto a la radiación originada en el camino de haz entre el cristal analizador y el detector, la distribución espectral de esta contribución copia la forma del espectro medido pero su intensidad es significativamente menor y su contribución resultante al fondo de radiación no introduce estructuras apreciables en el espectro medido en condiciones experimentales usuales. Luego, sustraer un fondo constante o lineal determinado a partir de la cola de bajas energías de la línea elástica del espectro de pérdidas, debería dar cuenta de la contribución del fondo de radiación en la mayoría de los casos.

A.1. Formalismo

Se trata el caso de espectrómetros del tipo Johann operados en geometría de Rowland. El fondo de radiación considerado es aquel que se origina por la dispersión de los fotones al atravesar caminos de haz no evacuados en el espectrómetro. En la figura A.1 se muestra

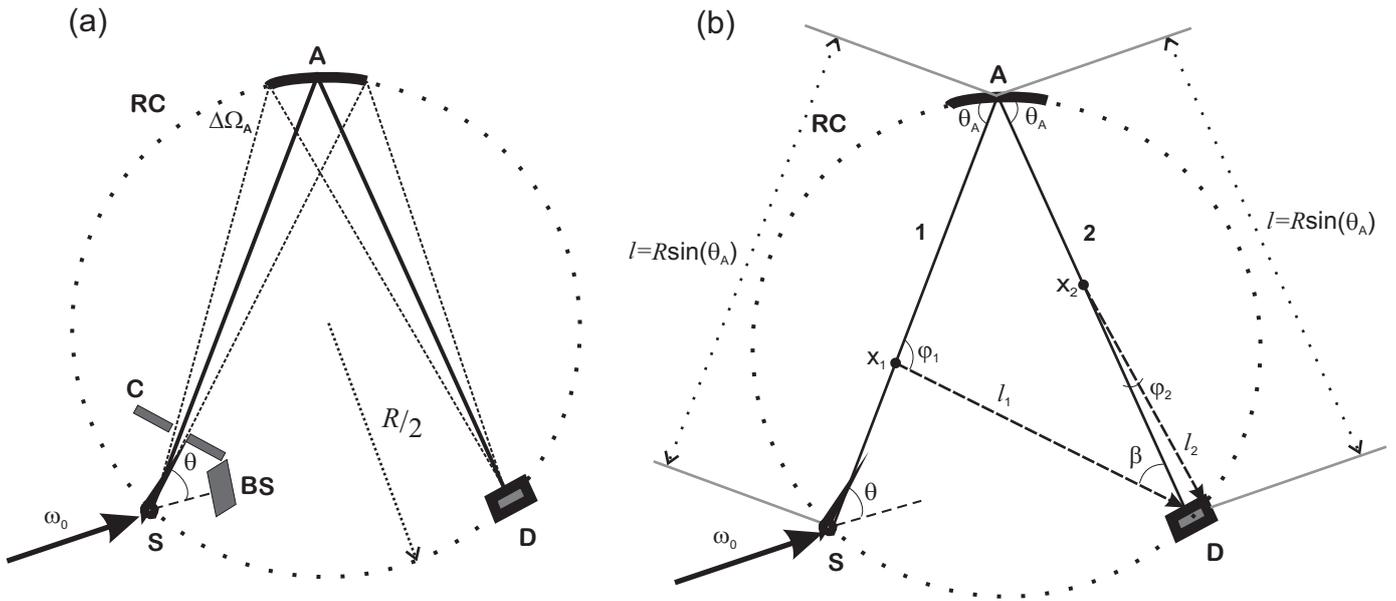


Figura A.1: (a) Esquema de un espectrómetro tipo Johann para dispersión inelástica de rayos X. ω_0 : energía del haz incidente, **S**: muestra, θ : ángulo de dispersión de la muestra, **RC**: Círculo de Rowland, **A**: Cristal analizador esférico con radio de curvatura R , **D**: detector, **C**: Colimador, **BS**: *beam stopper*. (b): Esquema de los procesos que contribuyen al fondo de radiación correspondientes a dispersiones de rayos X en los caminos de haz **1** (muestra–analizador) y **2** (analizador–detector). θ_A : ángulo de Bragg del analizador. φ_1 y φ_2 son los ángulos de dispersión de los rayos X en los caminos de haz 1 y 2 que se dispersan hacia el detector, respectivamente, mientras que l_1 y l_2 son las distancias correspondientes entre los respectivos puntos de dispersión y el detector.

un esquema del espectrómetro y su funcionamiento puede ser descrito brevemente de la siguiente manera.

Un haz de fotones incidente de energía ω_0 excita la muestra. Un cristal analizador esférico colecta los fotones emitidos por la muestra dentro de un ángulo sólido $\Delta\Omega_A$, analiza una ventana de energía angosta del espectro y focaliza la radiación analizada en el detector. La muestra, el cristal analizador y el detector se encuentran situados en el círculo de Rowland. Para llevar a cabo los cálculos se realizaron algunas aproximaciones. El haz de fotones transmitido a través de la muestra es absorbido por un *beam stopper* de tal forma que sólo la radiación dispersada a lo largo de los caminos de haz contribuyen a la radiación de fondo. Se desprecian las dimensiones de la muestra y se la asume puntual. Los fotones salientes de la muestra en direcciones distintas a aquellas colectadas por el analizador son absorbidas por un dispositivo colimador colocado en frente a la muestra (ver figura A.1 (a)). Además, se asume que el ángulo sólido colectado por el cristal analizador es pequeño.

Bajo estas aproximaciones, el haz divergente emitido por la muestra que atraviesa el colimador y llega al cristal analizador puede ser reemplazado por un rayo de haz de la misma intensidad (haz central en la figura A.1 (a)). La dirección del rayo es la que une la muestra con el centro del cristal analizador. En otras palabras, se desprecia la dependencia del haz dispersado por la muestra con el ángulo θ dentro del pequeño ángulo sólido colectado

por el analizador.

En el presente formalismo de cálculo se considera la contribución a la intensidad de la radiación de fondo asociada a procesos elásticos e inelásticos a lo largo de todo el camino de haz muestra–analizador (camino de haz 1) correspondiente a todas las componentes espectrales emitidas por la muestra. Más precisamente, bajo las aproximaciones consideradas, la intensidad de la radiación fondo debida a fotones de energía ω dispersados en el camino de haz 1 en la posición x_1 hacia la dirección del detector (ver figura A.1 (b)), viene dada por

$$B_1(\omega_0) = \int_0^\infty \frac{dI}{d\omega}(\omega_0, \omega) \int_0^{R \sin(\theta_A)} e^{-\mu(\omega)x_1} \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} e^{-\mu(\omega)l_1} \Delta\Omega(\varphi_1) W(\omega) dx_1 d\omega \\ + \int_0^\infty \frac{dI}{d\omega}(\omega_0, \omega) \int_0^{R \sin(\theta_A)} e^{-\mu(\omega)x_1} \frac{d\sigma_{inel}}{d\Omega} e^{-\mu(\omega_c)l_1} \Delta\Omega(\varphi_1) W(\omega) dx_1 d\omega \quad (\text{A.1})$$

De manera análoga, para el camino de haz analizador–detector (camino de haz 2) la contribución a la intensidad de la radiación de fondo originada por la dispersión de fotones de energía ω_A puede ser evaluada como

$$B_2(\omega_0, \omega_A) = I_T(\omega_0, \omega_A) \int_0^{R \sin(\theta_A)} \int_{\Omega_2} e^{-\mu(\omega_A)x_2} \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} e^{-\mu(\omega_A)l_2} d\Omega_2 dx_2 \\ + I_T(\omega_0, \omega_A) \int_0^{R \sin(\theta_A)} \int_{\Omega_2} e^{-\mu(\omega_A)x_2} \frac{d\sigma_{inel}}{d\Omega} e^{-\mu(\omega_c)l_2} d\Omega_2 dx_2 \quad (\text{A.2})$$

La distribución espectral emitida por la muestra y colectada por el analizador dentro del ángulo sólido $\Delta\Omega_A$ puede ser aproximada por

$$\frac{dI}{d\omega}(\omega_0, \omega) = \int_{\Delta\Omega_A} \frac{d^2I}{d\omega d\Omega}(\omega_0, \omega, \theta') d\Omega(\theta') \approx \frac{d^2I}{d\omega d\Omega}(\omega_0, \omega, \theta) \Delta\Omega_A(\theta) \quad (\text{A.3})$$

$\frac{d^2I}{d\omega d\Omega}(\omega_0, \omega, \theta')$ es la distribución espectral de la radiación emitida por la muestra por unidad de ángulo sólido e intervalo de energía unitario $d\omega d\Omega$, con energía ω , en la dirección θ' relativa al haz incidente. En las ecuaciones A.1 y A.2, $R \sin \theta_A$ es la distancia muestra–analizador y también la distancia analizador–detector en geometría de Rowland para un cristal analizador con radio de curvatura R , operando a un ángulo de Bragg θ_A . μ es el coeficiente de absorción, x_1 (x_2) y l_1 (l_2) son las posiciones del punto de dispersión en el camino de haz 1 (2) y la distancia entre este punto y el detector, respectivamente. $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$ y $\frac{d\sigma_{inel}}{d\Omega}$ son las secciones eficaces diferenciales de dispersión elástica e inelástica, respectivamente. $\omega_c = \frac{\omega}{1 + \frac{\omega}{mc^2}(1 - \cos(\varphi))}$ es la energía Compton para un ángulo de dispersión φ , mc^2 la energía en reposo del electrón. $\Delta\Omega(\varphi_1)$ es el ángulo sólido subtendido por el detector en el punto de dispersión x_1 , el cual se asume pequeño. W es la ventana de aceptación en energía del detector.

En la ecuación A.2, $I_T(\omega_0, \omega_A)$ es la intensidad de la radiación al valor de energía ω_A , asociada a un ángulo de Bragg θ_B , transmitida por el cristal analizador, la cual puede ser

estimada por [43]

$$I_T(\omega_0, \omega_A) = R_i \frac{\omega_A}{\tan(\theta_A)} \frac{dI}{d\omega}(\omega_0, \omega_A) \quad (\text{A.4})$$

donde R_i es la reflectividad integrada del cristal. En la ecuación A.2, la integración sobre el ángulo sólido subtendido por el detector al punto de interacción x_2 se calcula explícitamente dado que a lo largo de este camino de haz el ángulo sólido varía apreciablemente.

Los parámetros geométricos, como las distancias l_1 y l_2 , los ángulos de dispersión φ_1 y φ_2 y el ángulo sólido $\Delta\Omega(\varphi_1)$, pueden expresarse en términos de los puntos de dispersión x_1 ó x_2

$$\varphi_1 = 2\theta_A - \beta \quad (\text{A.5a})$$

$$\cos(\beta) = \frac{l_1^2 + 2x_1l - x_1^2}{2ll_1} \quad (\text{A.5b})$$

$$l_1 = \sqrt{(l - x_1)^2 + l^2 + 2(l - x_1)l_1 \cos(2\theta_A)} \quad (\text{A.5c})$$

$$l = R \sin(\theta_A) \quad (\text{A.5d})$$

$$\varphi_2 = \arctan\left(\frac{r}{l_2}\right) \quad (\text{A.5e})$$

$$l_2 = \sqrt{r^2 + (l - x_2)^2} \quad (\text{A.5f})$$

$$\Delta\Omega(\varphi_1) = A_D \frac{\cos(\beta)}{l_1^2} \quad (\text{A.5g})$$

donde A_D es el área activa del detector y r es la distancia radial desde el centro hasta el punto de impacto en el detector.

Analizando los factores en los integrados de las ecuaciones A.1 y A.2, pueden verse algunos comportamientos generales. En la figura A.2 se muestra la dependencia de $\Delta\Omega(\varphi_1)$ con el punto de dispersión a lo largo del camino de haz 1 para diferentes radios de curvatura.

$\Delta\Omega(\varphi_1)$ tiene un máximo pronunciado a una distancia muy pequeña de la muestra y luego decrece rápidamente al aumentar x_1 . Otros factores en el integrando de la ecuación A.1 (factores de atenuación, secciones eficaces) varían monótonamente con la posición de dispersión. Por lo tanto, la mayor parte de la contribución a la radiación de fondo proviene de una región del camino de haz próxima a la muestra.

En relación al segundo camino de haz, la radiación de fondo está generada mayoritariamente por procesos de dispersión a bajo ángulo ($\varphi_2 \sim 0$). Por lo tanto, dominan procesos elásticos y la forma espectral del fondo de radiación simula la del espectro emitido por la muestra.

Con el formalismo presentado, utilizando modelos teóricos o espectros medidos como función de entrada $\frac{dI}{d\omega}$, el fondo de radiación puede ser calculado para diferentes condiciones experimentales.

A continuación se analiza el fondo de radiación para el caso particular de un espectro IXS aunque el formalismo presentado tiene validez general y puede aplicarse igualmente a otros

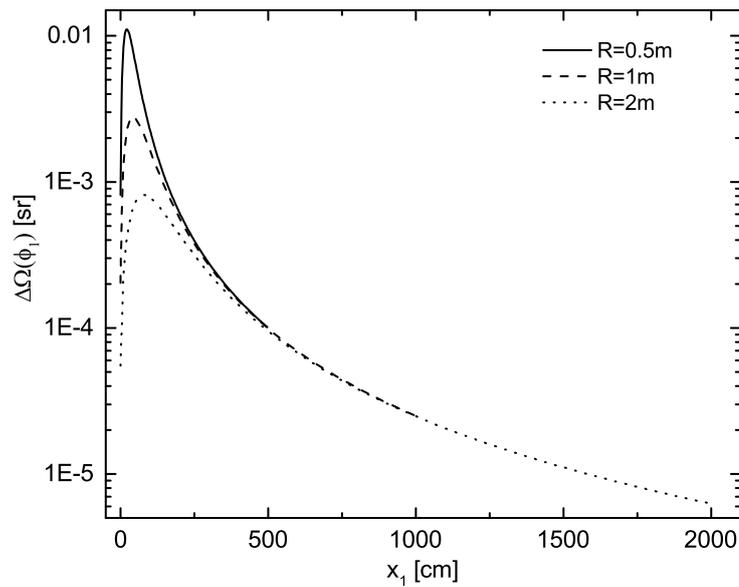


Figura A.2: Ángulo sólido subtendido por el detector visto desde el punto de dispersión x_1 a lo largo del camino de haz 1.

experimentos de dispersión inelástica. Los valores de los coeficientes de absorción fueron extraídos de la base de datos XCOM [72]. Valores de la función de dispersión incoherente y factores de forma atómicos fueron extraídos de Ref. [73]. La reflectividad integrada fue calculada con el programa XOP [74].

A.2. Consideraciones generales

En experimentos IXS realizados en geometría inversa, el espectro de pérdida de energías se mide variando la energía de la radiación incidente ω_0 mientras se mantiene fija la energía analizada. El rango de energías transferidas varía típicamente entre unas pocas decenas de eV hasta varios cientos de eV. La ecuación A.1 requiere como dato para ser computada, toda la distribución espectral de la muestra para un valor dado de ω_0 . Esta distribución espectral es proporcional a la sección eficaz doblemente diferencial (DDSC) del sistema de electrones dispersores presentada en la sección 2.1. La DDSC para excitaciones electrónicas colectivas e individuales puede describirse utilizando modelos teóricos simples como el propuesto por Lindhard [75]. Modelos sofisticados de primeros principios basados en teoría del funcional densidad dependiente del tiempo (TDDFT) o funciones de Green de muchas partículas [76] son utilizados para describir la función de pérdida y representar el espectro de excitaciones electrónicas en diferentes sistemas [77, 78, 79]. En el capítulo 4 se discutieron métodos computacionales *ab initio* basados en dispersión múltiple en espacio real [52, 80] y en la ecuación de Bethe–Salpeter [55, 56], los cuales pueden utilizarse para describir espectros de dispersión inelástica de rayos X por electrones de coraza. Por otro lado, una descripción más realista sería utilizar espectros medidos de excitaciones electrónicas.

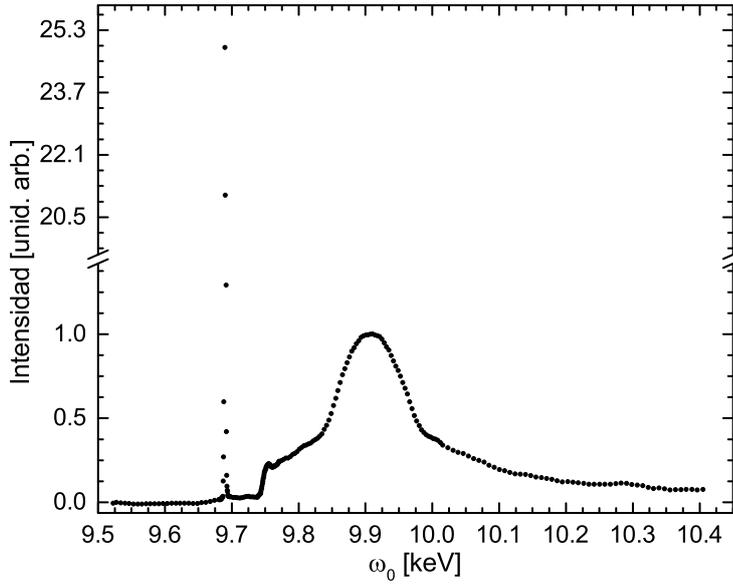


Figura A.3: Espectro IXS de Li medido para $q = 4.0$ a.u. Se distinguen la línea elástica, el umbral de excitaciones de electrones $1s$ a ~ 55 eV y el espectro de excitación de electrones de valencia con un máximo a ~ 220 eV. La señal detectada fue normalizada a la intensidad del monitor.

En este trabajo, la distribución espectral $\frac{dI}{d\omega}$ se construye a partir de un espectro de pérdidas de energía IXS medido (ver fig. A.3), del cual se sustrajo previamente un fondo constante. Además, se consideraron correcciones dependientes de la energía tales como atenuación y reflectividad del cristal analizador. El formalismo es aplicado a un espectro IXS de Li metálico. Este espectro IXS fue medido en la línea de luz XDS del LNLS utilizando un espectrómetro tipo Johann en geometría de Rowland con un cristal analizador esférico de Si(6 6 0) con radio de curvatura $R=0.5$ m operado un ángulo de Bragg $\theta_A = 88.23^\circ$. La energía analizada correspondiente fue $\omega_A=9.69$ keV y la energía de la radiación incidente estuvo comprendida en el rango de 9.5 keV a 10.4 keV. El ángulo de dispersión empleado fue 100° , el cual corresponde a un momento transferido de 4.0 a.u. En los cálculos se consideró un detector con área efectiva de detección de 25 mm^2 y la energía de aceptación del detector se consideró abierta de tal forma que se colecta todo el espectro dispersado por la muestra. Dado que en los experimentos de IXS se estudian usualmente muestras con número atómico bajo, la radiación fluorescente emitida es de muy baja energía y no contribuye a la radiación medida en el detector.

A.3. Resultados

El fondo de radiación originado en el primer camino de haz se muestra en la figura A.4 junto con las contribuciones de dispersiones elásticas e inelásticas. Se consideran caminos de aire dentro del espectrómetro.

La componente inelástica es mayor por un factor ~ 2 y muestra un suave incremento lineal,

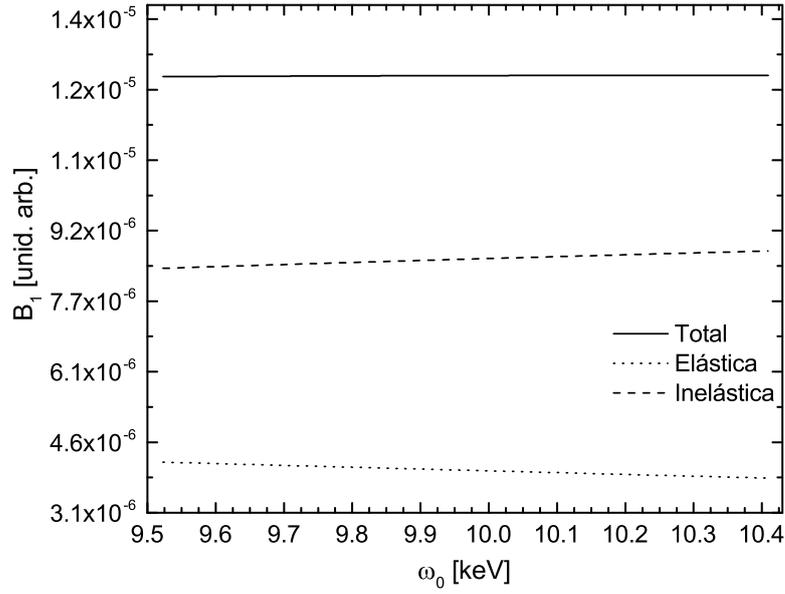


Figura A.4: Intensidad del fondo de radiación correspondiente al camino de haz 1 (línea continua) en función de la energía incidente, junto con sus componentes elástica (línea punteada) e inelástica (línea de trazos).

mientras que la componente elástica disminuye suavemente en el mismo rango de energía. El ángulo de dispersión de los fotones dispersados hacia el detector a lo largo del primer camino de haz varía entre $\varphi_1 = \theta_A$, para dispersiones próximas a la posición de la muestra, hasta $\varphi_1 = 2\theta_A$, para dispersiones cercanas al cristal analizador. Dado que el valor de θ_A es generalmente cercano a $\pi/2$ y ω_A es del orden de varios keV, la sección eficaz diferencial de dispersión inelástica es mayor que la correspondiente a procesos elásticos en todo el rango de ángulos de dispersión permitidos por la geometría del espectrómetro en el rango de energías estudiado. Adicionalmente, la dependencia en energía de las secciones eficaces domina sobre los factores de atenuación dentro del rango de energías cubierto en el experimento. Esto da cuenta de la dependencia en energía observada y la razón de intensidades entre las componentes parciales. La intensidad total del fondo de radiación es prácticamente constante dentro del rango de energías estudiado. Es interesante hacer unos comentarios acerca de los efectos de la ventana de aceptación en energía del detector $W(\omega)$ en la ecuación A.1 de la distribución espectral del fondo de radiación. Dado que el rango de integración en energía está determinado por $W(\omega)$, para una ventana en energía del ancho de la resolución (para experimentos típicos de IXS, esto corresponde a unos pocos eV), la distribución espectral del fondo de radiación sería proporcional a $\frac{dI}{d\omega}$. Sin embargo, esto no representaría una situación experimental real, dado que en la práctica común el valor de $W(\omega)$ utilizado es de varios cientos de eV.

Para el segundo camino de haz (ver figura A.5), la distribución en energía copia la forma de la distribución espectral de la radiación dispersada por la muestra.

A diferencia del primer camino de haz, la contribución dominante proviene de procesos de dispersión elástica. Es conocido que la sección eficaz diferencial atómica para dispersión

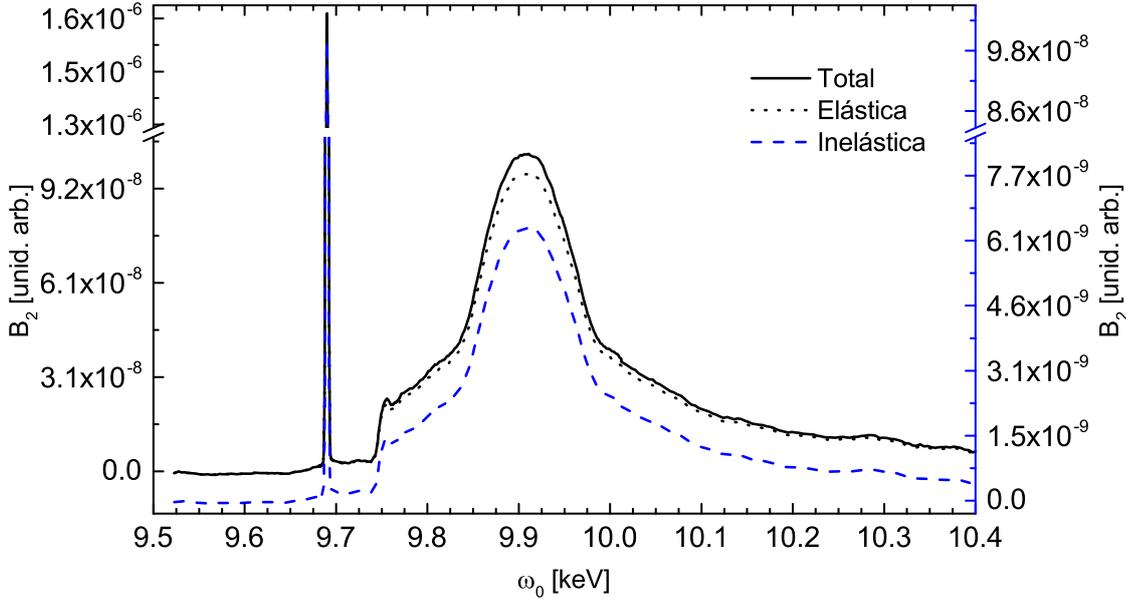


Figura A.5: *Idem* fig. A.4 para el camino de haz 2.

inelástica se anula cuando el ángulo de dispersión tiende a cero, mientras que la sección eficaz diferencial para procesos elásticos se maximizan para dispersión a bajo ángulo. La mayor cantidad de radiación de dispersada a lo largo de este camino de haz, en dirección al detector, lo hace a bajos ángulos ($\varphi_2 \sim 0$). Luego, son los procesos de dispersión elásticos los que proveen la mayor contribución a la radiación de fondo en el segundo camino de haz.

Comparando las figuras A.4 y A.5, se puede ver que la intensidad del fondo de radiación está generado en su mayoría en el primer tramo. A energías características del espectro IXS, como por ejemplo cerca del máximo correspondiente a excitaciones de valencia, la contribución de B_2 es al menos dos órdenes de magnitud menos intensa que B_1 . Esta relación de intensidades es principalmente atribuida a la pequeña transmitancia del cristal analizador de Si. Estimando la intensidad de la señal del espectro IXS por

$$I = \frac{dI}{d\omega}(\omega_0, \omega_A) \exp(-\mu l_1) R_i \frac{\omega_A}{\tan \theta_A} \exp(-\mu l_2) \quad (\text{A.6})$$

la relación señal ruido al máximo del espectro de valencia IXS da como resultado ~ 38 . Más aún, dado que la contribución relativa del camino de haz analizador–detector a la intensidad total de fondo para este valor de energía es alrededor de 0.01, las estructuras introducidas por el fondo de radiación en el espectro IXS detectado no deberían ser apreciables. Como la contribución dominante proviene del primer camino de haz, de ahora en adelante sólo consideraremos B_1 para estudiar la influencia en el fondo de radiación para diferentes configuraciones experimentales.

El efecto del tamaño del círculo de Rowland en la intensidad del fondo de radiación se muestra en la figura A.6. Como función de la energía, las tendencias son bastante similares, un pequeño incremento lineal ligeramente más pronunciado para el cristal analizador de mayor radio de curvatura. Para radios de curvatura típicos, variando desde 0.5 m a 2 m, la

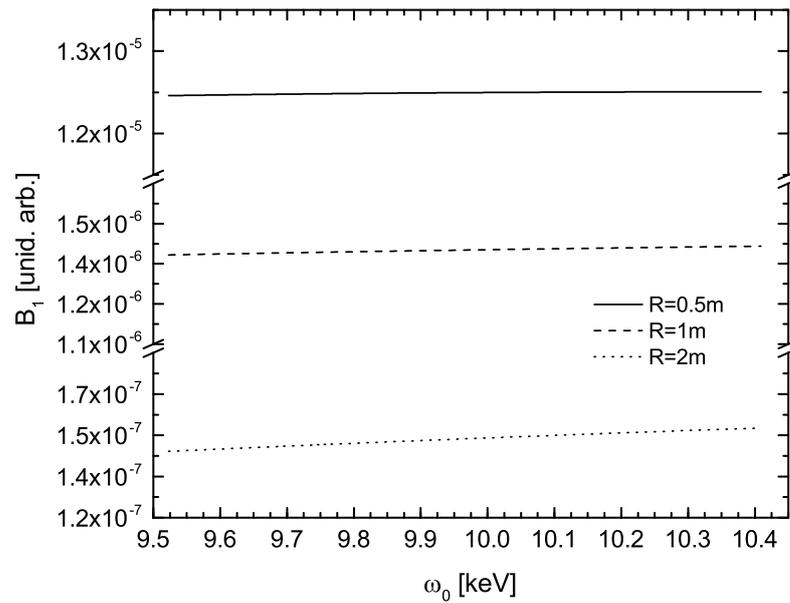


Figura A.6: Intensidad del fondo de radiación en el camino de haz 1 en función de la energía del haz incidente para diferentes valores del radio de curvatura del analizador.

magnitud del fondo de radiación disminuye alrededor de un orden de magnitud a medida que el tamaño del círculo de Rowland se duplica. En parte, este comportamiento es atribuido a efectos geométricos y, particularmente, al efecto dominante del ángulo sólido del detector, como fue discutido anteriormente. La atenuación de la radiación entre el punto de dispersión y el detector también contribuye a la disminución de la intensidad de la radiación de fondo al aumentar el radio del círculo de Rowland.

La influencia del tipo de gas presente en los caminos de haz en la intensidad de la radiación de fondo se ilustra en la figura A.7. En la misma figura también se muestra la dependencia con la energía analizada en rangos usuales para experimentos IXS. Los cálculos fueron realizados para caminos de haz de aire seco y helio, y para energías analizadas de 6.46 keV, 9.69 keV y 16.15 keV, las cuales corresponden a las reflexiones (4 4 0), (6 6 0) y (10 10 0) de un cristal analizador de Si, operando a un ángulo de Bragg fijo de 88.23° . El radio de curvatura es de 0.5 m.

Para un camino de haz en aire, la intensidad del fondo de radiación aumenta con la energía analizada hasta el rango medio y luego disminuye a energías más altas. Por otro lado, para un camino de haz de helio, se observa una disminución monótona con la energía incidente en todos los rangos estudiados. En el rango menor, se aprecia un ligero apartamiento del comportamiento lineal tanto para caminos de haz en helio y aire. Dado que los efectos de atenuación dominan en los rangos más bajos, la tasa de cambio de la intensidad del fondo de radiación es mayor para esta energía analizada. Claramente, la intensidad del fondo de radiación en caminos de haz de aire es mayor que en helio dado que el número atómico medio relativo es mayor en aire.

La tendencia general observada en el aire es una consecuencia de la relación entre los

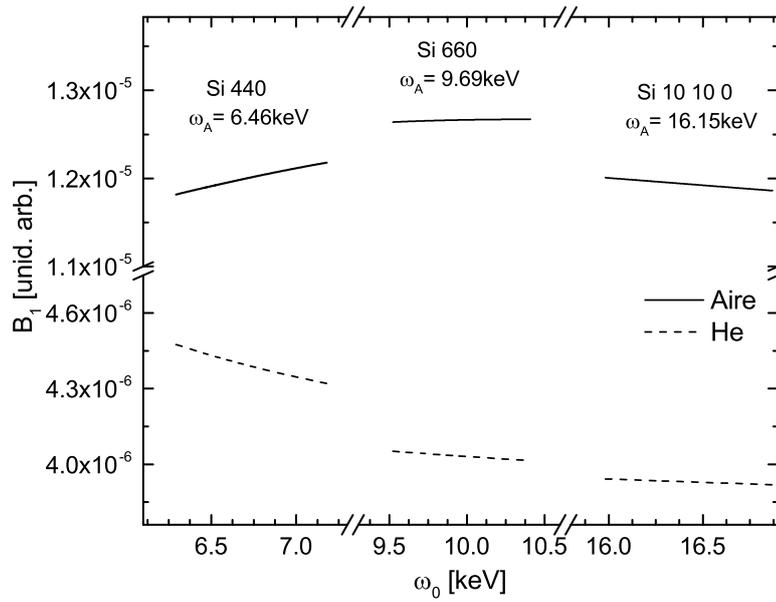


Figura A.7: Intensidad del fondo de radiación en función de la energía incidente para caminos de haz en aire (línea continua) y helio (línea de trazo) para diferentes energías analizadas.

efectos de atenuación y el volumen de interacción efectivo. Como puede verse a partir de la figura A.2, la region de interacción efectiva está limitada a pocos primeros centímetros del camino de haz. Este es un efecto puramente geométrico que no depende de la energía analizada. A energías menores, los efectos de atenuación de los fotones dispersados entre el punto de interacción y el detector son más significativos. Por otro lado, a energías mayores la probabilidad de dispersión dentro del volumen de interacción es relativamente menor. En consecuencia, la intensidad del fondo de radiación alcanza un máximo alrededor del rango medio de energías estudiado. Este comportamiento no se observa en caminos de haz en helio porque los rangos de energía investigados no son lo suficientemente bajos.

Apéndice B

Régimen de aproximación impulsiva: Dispersión Compton

En este apéndice se da una síntesis de algunas expresiones de la sección eficaz doblemente diferencial de dispersión inelástica de rayos X en la aproximación impulsiva. Particular énfasis se hará en aquellas ecuaciones empleadas en el método de extracción de espectros Raman de rayos X detallado en la sección 3.3.4 del capítulo 3.

B.1. Sección eficaz de dispersión Compton

En el límite de momentos transferidos altos, y en consecuencia valores grandes de energía transferida, la sección eficaz doblemente diferencial en su formulación relativista viene dada por [49]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{r_0^2 \omega_2}{2 \omega_1} \chi(p_z) \frac{1}{q} J(p_z) \quad (\text{B.1})$$

donde $p_z = \omega/q - q/2$ es la componente del momento del electrón dispersado en su estado fundamental, en la dirección del momento transferido \mathbf{q} . El factor dependiente de p_z

$$\chi(p_z) = \frac{R}{R'} + \frac{R'}{R} - \sin^2 \theta \quad (\text{B.2})$$

siendo θ el ángulo de dispersión y los parámetros R y R' están dados por

$$R = \omega_1 \left[c^2 - (\omega_1 - \omega_2 \cos \theta) \frac{p_z}{q} \right]$$
$$R' = R - \omega_1 \omega_2 (1 - \cos \theta)$$

En este régimen pueden investigarse propiedades de estado fundamental del sistema de electrones [7, 39].

A partir de la ec. B.1 y la expresión de la sección eficaz doblemente diferencial dada en el capítulo 2 en la ec. 2.6, se puede relacionar el factor de estructura dinámico $S(\mathbf{q}, \omega)$ con el perfil Compton (PC)

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi(p_z)}{2(\epsilon_1 \cdot \epsilon_2)^2} \frac{1}{q} J(p_z) \quad (\text{B.3})$$

Holm y Ribberfors calcularon las correcciones de primer orden a la aproximación impulsiva de los perfiles Compton atómicos [48]. Para el PC de un electrón de coraza $1s$, el primer término correctivo viene dado por

$$J_1^{1s} = J_0^{1s} \frac{1}{q} [2\gamma_{1s} \arctan(p_z/\gamma_{1s}) - 3p_z/2] \quad (\text{B.4})$$

donde J_0^{1s} es el PC en el límite de la aproximación impulsiva y la constante $\gamma_{1s} = \alpha Z$ está escrita en términos de la constante de estructura fina α y el número atómico Z .

Bibliografía

- [1] A. H. Compton, “A quantum theory of the scattering of x-rays by light elements,” *Phys. Rev.*, vol. 21, pp. 483–502, May 1923.
- [2] J. W. M. Du Mond, “Compton modified line structure and its relation to the electron theory of solid bodies,” *Phys. Rev.*, vol. 33, pp. 643–658, May 1929.
- [3] C. J. Sparks, “Inelastic resonance emission of x rays: Anomalous scattering associated with anomalous dispersion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, pp. 262–265, Jul 1974.
- [4] K. D. Gupta, “Smekal-raman type modified x-ray scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 3, pp. 38–40, Jul 1959.
- [5] Y. Mizuno and Y. Ohmura, “Theory of x-ray raman scattering,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 22, no. 2, pp. 445–449, 1967.
- [6] Y. B. Bennett and I. Freund, “Resonant x-ray raman scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 34, pp. 372–376, Feb 1975.
- [7] W. Schülke, *Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering*. Oxford Series on Synchrotron Radiation, OUP Oxford, 2007.
- [8] H. Nagasawa, S. Mourikis, and W. Schlke, “X-ray raman spectrum of li, be and graphite in a high-resolution inelastic synchrotron x-ray scattering experiment,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 58, no. 2, pp. 710–717, 1989.
- [9] A. Mattila, J. A. Soininen, S. Galambosi, S. Huotari, G. Vankó, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, and K. Hämäläinen, “Local electronic structure of mgb_2 by x-ray raman scattering at the boron k edge,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 247003, Jun 2005.
- [10] H. Sternemann, J. A. Soininen, C. Sternemann, K. Hämäläinen, and M. Tolan, “Near-edge structure of nonresonant inelastic x-ray scattering from l -shell core levels studied by a real-space multiple-scattering approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 075118, Feb 2007.
- [11] A. Mattila, J. A. Soininen, S. Galambosi, T. Pylkkänen, S. Huotari, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, and K. Hämäläinen, “Electron-hole counts in al-substituted mgb_2 superconductors from x-ray raman scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 064517, Aug 2008.

- [12] P. Javadian, D. A. Sheppard, C. E. Buckley, and T. R. Jensen, "Hydrogen storage properties of nanoconfined LiBH_4 ," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 43, pp. 14916 – 14924, 2015.
- [13] C. Li, P. Peng, D. Zhou, and L. Wan, "Research progress in LiBH_4 for hydrogen storage: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14512 – 14526, 2011. Fuel Cell Technologies: {FUCETECH} 2009.
- [14] T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, and H. Fujii, "Lithium nitride for reversible hydrogen storage," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 365, no. 12, pp. 271 – 276, 2004.
- [15] S. F. Parker, "Spectroscopy and bonding in ternary metal hydride complexes potential hydrogen storage media," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 3, pp. 215 – 234, 2010. Inorganic Reaction Mechanisms.
- [16] S.-i. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, and C. M. Jensen, "Complex hydrides for hydrogen storage," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 10, pp. 4111–4132, 2007. PMID: 17848101.
- [17] R. Gremaud, A. Borgschulte, W. Lohstroh, H. Schreuders, A. Züttel, B. Dam, and R. Griessen, "Ti-catalyzed $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$: A reversible hydrogen storage material," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 404-406, pp. 775–778, 2005.
- [18] M. J. van Setten, V. A. Popa, G. A. de Wijs, and G. Brocks, "Electronic structure and optical properties of lightweight metal hydrides," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 035204, Jan 2007.
- [19] A. Reshak, "MgH₂ and LiH metal hydrides crystals as novel hydrogen storage material: Electronic structure and optical properties," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 27, pp. 11946 – 11954, 2013.
- [20] T. Miki, M. Ikeya, Y. Kondo, and H. Kanzaki, "Reflectance spectrum of lithium hydride at the Li K-absorption edge," *Solid State Communications*, vol. 39, no. 5, pp. 647–649, 1981. cited By 5.
- [21] K. Ichikawa, N. Suzuki, and K. Tsutsumi, "Photoelectron spectroscopic study of LiH," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 50, no. 11, pp. 3650–3654, 1981.
- [22] D.-R. Liu, "Electron energy loss spectroscopy of LiH with a scanning transmission electron microscope," *Solid State Communications*, vol. 63, no. 6, pp. 489 – 493, 1987.
- [23] E. Shirley, "Li 1s near-edge spectra in six lithium halides," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 137-140, no. SPEC. ISS., pp. 579–584, 2004. cited By 10.
- [24] D. H. Ewing and F. Seitz, "On the electronic constitution of crystals; LiF and LiH," *Phys. Rev.*, vol. 50, pp. 760–777, Oct 1936.

- [25] A. B. Kunz and D. J. Mickish, “Energy bands in lih,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, no. 5, p. L83, 1973.
- [26] S. Baroni, G. Pastori Parravicini, and G. Pezzica, “Quasiparticle band structure of lithium hydride,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, pp. 4077–4087, Sep 1985.
- [27] H. A. Kramers and W. Heisenberg, “Über die Streuung von Strahlung durch Atome,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 31, pp. 681–708, Feb. 1925.
- [28] L. Van Hove, “Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles,” *Phys. Rev.*, vol. 95, pp. 249–262, Jul 1954.
- [29] M. Kuriyama, “X-ray Compton–Raman scattering,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 27, pp. 634–647, Nov 1971.
- [30] J.-P. Rueff and A. Shukla, “Inelastic X-ray scattering by electronic excitations under high pressure,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 847–896, 2010.
- [31] S. K. Lee, P. J. Eng, and H.-k. Mao, “Probing of Pressure-Induced Bonding Transitions in Crystalline and Amorphous Earth Materials: Insights from X-ray Raman Scattering at High Pressure,” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 78, no. 1, pp. 139–174, 2014.
- [32] D. Pines, *Elementary Excitations In Solids*. Advanced Books Classics, Avalon Publishing, 1999.
- [33] H. Ehrenreich and M. H. Cohen, “Self-consistent field approach to the many-electron problem,” *Phys. Rev.*, vol. 115, pp. 786–790, Aug 1959.
- [34] F. A. Lima, M. E. Saleta, R. J. S. Pagliuca, M. A. Eleotério, R. D. Reis, J. Fonseca Júnior, B. Meyer, E. M. Bittar, N. M. Souza-Neto, and E. Granado, “XDS: a flexible beamline for X-ray diffraction and spectroscopy at the Brazilian synchrotron,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 23, pp. 1538–1549, Nov 2016.
- [35] “Personal de la línea de luz XDS–LNLS.” Comunicación privada.
- [36] G. Tirao, G. Stutz, and C. Cusatis, “An inelastic X-ray scattering spectrometer at LNLS,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 11, pp. 335–342, Jul 2004.
- [37] D. Jeppson, J. Ballif, W. Yuan, and B. Chou, “Lithium literature review: Lithium’s properties and interactions,” 04 1978.
- [38] “P. P. Arneodo Larochette.” Comunicación privada.
- [39] M. Cooper, M. Peter, S. Nobuhiro, S. Nobuhiko, and B. Arun, *X-Ray Compton Scattering*. Oxford: Oxford University Press, 2004.
- [40] G. Loupías and J. Chomilier *Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 2, no. 297, 1986.

- [41] S. Huotari, B. Boldrini, V. Honkimäki, P. Suortti, and W. Weyrich, “Directional lithium hydride Compton profiles of 0.1 accuracy,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 16, pp. 672–682, Sep 2009.
- [42] J. Poggendorff and P. G. zu Berlin, *Annalen der Physik*. J.A. Barth, 1852.
- [43] W. Schülke and H. Nagasawa, “Performance of a spherically bent crystal spectrometer for inelastic scattering experiments with synchrotron X-radiation,” *Nucl. Instrum. Methods Phys.*, vol. 222, p. 203, 1984.
- [44] H. Sternemann, C. Sternemann, G. T. Seidler, T. T. Fister, A. Sakko, and M. Tolan, “An extraction algorithm for core-level excitations in non-resonant inelastic X-ray scattering spectra,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 15, pp. 162–169, Mar 2008.
- [45] H. Wang and J. Zhou, “Numerical conversion between the Pearson VII and pseudo-Voigt functions,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 38, pp. 830–832, Oct 2005.
- [46] F. Biggs, L. Mendelsohn, and J. Mann, “Hartree-fock compton profiles for the elements,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 16, no. 3, pp. 201 – 309, 1975.
- [47] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, and K. Jorissen, “Parameter-free calculations of x-ray spectra with feff9,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 5503–5513, 2010.
- [48] P. Holm and R. Ribberfors, “First correction to the nonrelativistic compton cross section in the impulse approximation,” *Phys. Rev. A*, vol. 40, pp. 6251–6259, Dec 1989.
- [49] P. Holm, “Relativistic compton cross section for general central-field hartree-fock wave functions,” *Phys. Rev. A*, vol. 37, pp. 3706–3719, May 1988.
- [50] W. Schülke, H. Nagasawa, S. Mourikis, and P. Lanzki, “Dynamic structure of electrons in li metal: Inelastic synchrotron x-ray scattering results and interpretation beyond the random-phase approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 6744–6757, May 1986.
- [51] J. J. Rehr and R. C. Albers, “Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, pp. 621–654, Jul 2000.
- [52] J. A. Soininen, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, “Inelastic scattering from core electrons: A multiple scattering approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 045136, Jul 2005.
- [53] L. Hedin, “New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem,” *Phys. Rev.*, vol. 139, pp. A796–A823, Aug 1965.
- [54] A. Lazicki, P. Loubeyre, F. Occelli, R. J. Hemley, and M. Mezouar, “Static compression of lih to 250 gpa,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 054103, Feb 2012.
- [55] J. Vinson, J. J. Rehr, J. J. Kas, and E. L. Shirley, “Bethe-salpeter equation calculations of core excitation spectra,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 115106, Mar 2011.

- [56] K. Gilmore, J. Vinson, E. Shirley, D. Prendergast, C. Pemmaraju, J. Kas, F. Vila, and J. Rehr, “Efficient implementation of core-excitation bethesalpeter equation calculations,” *Computer Physics Communications*, vol. 197, pp. 109 – 117, 2015.
- [57] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [58] J. J. Kas, A. P. Sorini, M. P. Prange, L. W. Cambell, J. A. Soininen, and J. J. Rehr, “Many-pole model of inelastic losses in x-ray absorption spectra,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 195116, Nov 2007.
- [59] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [60] F. Pretzel, G. Rupert, C. Mader, E. Storms, G. Gritton, and C. Rushing, “Properties of lithium hydride i. single crystals,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 16, no. 1, pp. 10 – 20, 1960.
- [61] L. F. Mattheiss, “Energy bands for solid argon,” *Phys. Rev.*, vol. 133, pp. A1399–A1403, Mar 1964.
- [62] S. T. Pantelides and F. C. Brown, “New interpretation of the soft-x-ray absorption spectra of several alkali halides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, pp. 298–301, Jul 1974.
- [63] H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, *Solid State Physics*. No. v. 28 in Solid State Physics, Elsevier Science, 1974.
- [64] V. Plekhanov, V. Pustarov, A. O’Connell-Bronin, T. Betenekova, and S. Cholakh *Soviet Physics - Solid State*, vol. 18, no. 1422, 1976.
- [65] V. G. Plekhanov, “Wannier-mott excitons in isotope-disordered crystals,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, no. 8, p. 1045, 1998.
- [66] G. Stutz, O. Paredes Mellone, and S. Ceppi, “LNLS research proposal XAFS1–17025: Study of electronic excitations in light metal hydrides by inelastic x-ray scattering at xds.”
- [67] T. A. Pascal, U. Boesenberg, R. Kostecki, T. J. Richardson, T.-C. Weng, D. Sokaras, D. Nordlund, E. McDermott, A. Moewes, J. Cabana, and D. Prendergast, “Finite temperature effects on the x-ray absorption spectra of lithium compounds: First-principles interpretation of x-ray raman measurements,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 3, p. 034107, 2014.

- [68] J. Vinson, T. Jach, M. Müller, R. Unterumsberger, and B. Beckhoff, “Quasiparticle lifetime broadening in resonant x-ray scattering of nh_4no_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 035163, Jul 2016.
- [69] V. Olevano, L. Reining, and F. Sottile, “Dp: Dp is a linear response tddft code, in frequency-reciprocal and frequency-real space, on a plane waves basis set.”
- [70] L. Reining, V. Olevano, F. Sottile, S. Albrecht, and G. Onida, “EXC code.” <http://etsf.polytechnique.fr/exc/>. Fecha de acceso: 2018-01-30.
- [71] “EMA beamline SIRIUS.” <http://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz-sirius/ema-en/>. Fecha de acceso: 2018-01-30.
- [72] M. Berger, J. Hubbell, S. Seltzer, J. Chang, J. Coursey, R. Sukumar, D. Zucker, and K. Olsen, “Xcom: Photon cross section database (version 1.5),” 2010.
- [73] J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer, and R. J. Howerton, “Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 4, pp. 471–538, 1975.
- [74] M. Sánchez del Río and R. J. Dejus, “Xop v2.4: recent developments of the x-ray optics software toolkit,” vol. 8141, pp. 814115–814115–5, Proc. SPIE, 2011.
- [75] J. Lindhard, *On the Properties of a Gas of Charged Particles*, by J. Lindhard. E. Munksgaard, 1954.
- [76] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, “Electronic excitations: density-functional versus many-body green’s-function approaches,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 74, pp. 601–659, 2002.
- [77] S. Huotari, M. Cazzaniga, H.-C. Weissker, T. Pylkkänen, H. Müller, L. Reining, G. Onida, and G. Monaco, “Dynamical response function in sodium studied by inelastic x-ray scattering spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 075108, 2011.
- [78] P. Cudazzo, K. O. Ruotsalainen, C. J. Sahle, A. Al-Zein, H. Berger, E. Navarro-Moratalla, S. Huotari, M. Gatti, and A. Rubio, “High-energy collective electronic excitations in layered transition-metal dichalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 125125, 2014.
- [79] K. O. Ruotsalainen, C. J. Sahle, T. Ritschel, J. Geck, M. Hosoda, C. Bell, Y. Hikita, H. Y. Hwang, T. T. Fister, R. A. Gordon, K. Hmlinen, M. Hakala, and S. Huotari, “Inelastic x-ray scattering in heterostructures: electronic excitations in $\text{laalo}_3/\text{srtio}_3$,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 33, p. 335501, 2015.
- [80] J. Kas, K. Jorissen, and J. Rehr, “Real-space multiple-scattering theory of x-ray spectra,” *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*, vol. 1-2, pp. 51–72, 2015.

Lista de trabajos

Resultados parciales de esta tesis fueron presentados y/o publicados en los siguientes eventos y revistas científicas.

Presentaciones de trabajos en eventos y reuniones científicas

- *Estudios ab initio de espectros NRIXS del borde K del Li en LiH en función de la magnitud del momento transferido*, O. A. Paredes Mellone, S. A. Ceppi, G. Stutz, 99^a Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, del 22 al 25 de setiembre de 2014, Tandil, Buenos Aires - Argentina.
- *Análisis de espectros NRIXS del borde K del Li en función del momento transferido en LiH*, O. A. Paredes Mellone, S. A. Ceppi, P. P. Arneodo Larochette, G. Stutz, XIV Latin American Seminar of Analysis by X-ray techniques, del 3 al 7 de noviembre de 2014, Villa Carlos Paz, Córdoba - Argentina.
- *X-ray Raman Scattering from the Li K-edge in LiH*, O. A. Paredes Mellone, S. A. Ceppi, P. P. Arneodo Larochette, G. Stutz, São Paulo School of Advanced Sciences on Recent Developments in Synchrotron Radiation, del 13 al 24 de julio, Campinas - Brasil.
- *Evaluación analítica del fondo de radiación en espectroscopía de emisión y dispersión inelástica de rayos X*, O. A. Paredes Mellone, L. M. Bianco, S. A. Ceppi, G. Stutz, 100^a Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, del 22 al 25 de setiembre de 2015, Merlo, San Luis - Argentina.
- *Near edge structure at the lithium K-edge in LiH by inelastic X-ray scattering* Stutz G.E., Paredes Mellone O.A., Ceppi S.A., Larochette P.P., 25th RAU Annual Users Meeting LNLS/CNPEM, 16 y 17 de setiembre de 2015, Campinas - Brasil.
- *X-ray Raman Scattering from the lithium K-edge in LiH* Paredes Mellone O.A., Ceppi S.A., Larochette P.P., Huotari S.J., Stutz G.E., FSRUO Annual Workshop & Winter School 2016, celebrado los días 1.12.2016 y 2.12.2016. Tampere, Finlandia.

Presentaciones orales

- *Excitón de coraza Li 1s resuelto en simetra en LiH* Presentación oral en la división de Física de la materia condensada en la 102^a Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, del 26 al 29 de setiembre de 2017, La Plata, Buenos Aires - Argentina.

Artículos publicados en anales de reuniones científicas

- Excitación de electrones K del Li a baja transferencia de momento por dispersión inelástica de rayos X en LiH. O. A. Paredes Mellone, S. A. Ceppi, P. P. Arneodo Larochette, G. Stutz, *Anales AFA* **26** N.2. 93-97 (2015).

Artículos enviados (o en preparación) a revistas científicas

- *Background radiation in inelastic X-ray scattering and X-ray emission spectroscopy. A study for Johann-type spectrometers.* O.A. Paredes Mellone, L.M. Bianco, S.A. Ceppi, M. Goncalves Honnicke, G.E. Stutz. **Aceptado** 10 de marzo de 2018 en *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.03.036>
- *Symmetry resolved Li 1s core-exciton in LiH by inelastic X-ray scattering* O.A. Paredes Mellone, S. Ceppi, P.P. Arneodo Larochette, K. Gilmore, S.J. Huotari, G. Stutz. Artículo en preparación a ser enviado a la *Journal of Physics: Condensed Matter - IOP*.

Índice de figuras

Figura 2.1	Esquema de un proceso de dispersión inelástica de rayos X. Un fotón con energía ω_1 (ω_2), momento \mathbf{k}_1 (\mathbf{k}_2) y estado de polarización ϵ_1 (ϵ_2) incide (se dispersa) en la muestra transfiriendo un momento $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ y energía $\omega = \omega_1 - \omega_2$. θ : ángulo de dispersión.	6
Figura 2.2	Esquema de las diferentes excitaciones electrónicas accesibles con dispersión inelástica no resonante de rayos X en función de la energía transferida. Para un valor dado de q sólo algunas excitaciones son posibles (ver texto).	9
Figura 2.3	Esquema del proceso de dispersión Raman de rayos X. Un electrón ligado en un nivel de coraza es promovido a un nivel desocupado por encima del nivel de Fermi por medio de dispersión inelástica de rayos X.	10
Figura 3.1	Esquema de la línea de luz XDS. La radiación es generada por un dispositivo de inserción (<i>wiggler</i>) y luego atraviesa varios elementos ópticos (espejos colimadores, cristales monocromadores y espejos focalizadores) de tal forma que un haz de fotones monocromatizado se focaliza en la muestra.	14
Figura 3.2	Flujo de la radiación incidente (símbolos rellenos) y resolución en energía (símbolos vacíos) en función de la energía incidente de los distintos modos de operación de la línea de luz XDS [35]. El flujo (la resolución) corresponde al eje izquierdo (derecho) de las abscisas.	16
Figura 3.3	Esquema de un espectrómetro tipo Johann para un plano de dispersión vertical (superior) y horizontal (inferior). Notar que en el caso del plano de dispersión vertical (horizontal), éste es paralelo (perpendicular) al plano de difracción. M : Muestra, D : Detector, C.A. : Cristal analizador, $R/2$: Radio del círculo de Rowland	17
Figura 3.4	Montaje del espectrómetro en la línea XDS y cámara de dispersión utilizados en las mediciones. I_0 : Intensidad de la radiación incidente. D: detector. M: muestra montada en la cámara de dispersión. C.A.: Cristal analizador.	18
Figura 3.5	Esquema de un diafragma anular. r es el radio medio del sector anular de altura h y el punto O indica la dirección del haz transmitido.	20
Figura 3.6	Esquema del proceso de dispersión considerando los efectos de absorción en el interior de la muestra para geometría de transmisión <i>a</i>) y reflexión <i>b</i>) simétrica.	21
Figura 3.7	Espectros IXS de LiH para $55 \text{ eV} \lesssim \omega \lesssim 82 \text{ eV}$ medidos para un haz incidente en el centro de la muestra (y_0), 0.5 mm y 1 mm por debajo del centro de la muestra. El ángulo de dispersión es $\theta = 60^\circ$ medido en geometría de reflexión. Los espectros fueron procesados según se indica en el texto.	25

Figura 3.8	Espectro IXS del LiH medido a $\theta = 18.5^\circ$ en función de la energía incidente ω_1 normalizado según se explica en el texto. Inset: <i>Idem</i> en el rango de energías $9690 \text{ eV} \leq \omega_1 \leq 9800 \text{ eV}$	25
Figura 3.9	a) Espectros IXS medidos para valores de momento transferido en el rango $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.84 \text{ a.u.}$ b) <i>Idem</i> para $0.8 \text{ a.u.} \leq q \leq 2.6 \text{ a.u.}$ c) <i>Idem</i> para $q = 4.0 \text{ a.u.}$ y $q = 4.9 \text{ a.u.}$ Notar la diferencia en las escalas de energía transferida empleada en los distintos gráficos.	28
Figura 3.10	Espectros de absorción de rayos X del borde K del Mn a) y Zn b)	31
Figura 3.11	Esquema del plano de difracción en un espectrómetro tipo Johann para un experimento de dispersión inelástica de rayos X. M: muestra. B.S: <i>beamstopper</i> . C.R.: Círculo de Rowland de radio R . C.A.: Cristal analizador operado a un ángulo θ_A . C: Colimador. D: Detector.	32
Figura 3.12	Ajuste Voigt de la línea elástica para valores de $\omega \lesssim 0 \text{ eV}$ de un espectro IXS para $q = 0.48 \text{ a.u.}$ Notar que el eje de las ordenadas se encuentra en escala logarítmica.	33
Figura 3.13	Residuos del ajuste mostrado en la fig. 3.12	34
Figura 3.14	Ajuste de los remanentes de la línea elástica luego de la sustracción de la función Voigt para $q = 1.7 \text{ a.u.}$ Estos remanentes fueron ajustados por una función PearsonVII ($2 \text{ eV} < \omega < 4 \text{ eV}$) y la región cercana al umbral de excitaciones de electrones de valencia ($4.5 \text{ eV} \lesssim \omega \lesssim 6 \text{ eV}$) se aproximó por una función exponencial.	34
Figura 3.15	Ajuste Pearson en la cola de altas energías del espectro IXS de valencia para $q = 0.69 \text{ a.u.}$	36
Figura 3.16	a) Extracción de la contribución de coraza a partir del espectro IXS para $q = 1.7 \text{ a.u.}$ La contribución de los electrones de valencia fue modelada por una función PearsonIV mientras que el espectro de coraza $S_{cor}(q, \omega)$ fue construido a partir de perfiles Compton atómicos tabulados [46]. b) <i>Idem</i> para $q = 2.0 \text{ a.u.}$	38
Figura 3.17	a) Extracción de la contribución de coraza a partir del espectro IXS para $q = 2.6 \text{ a.u.}$ $S_{val}(q, \omega)$: Espectro de valencia construido a partir del perfil Compton medido [41] y corregido por asimetría según ec. 3.13. $S_{cor}(q, \omega)$: Espectro de coraza construido a partir del perfil Compton atómico de Li $1s$ [46]. b) <i>Idem</i> para $q = 4.0 \text{ a.u.}$	41
Figura 3.18	<i>Idem</i> 3.17 para $q = 4.9 \text{ a.u.}$ Al espectro de coraza empleado en el ajuste se le aplicaron correcciones a la aproximación impulsiva calculadas por Holm y Ribberfors[48].	42
Figura 3.19	Espectro IXS de electrones de valencia para diferentes valores de momento transferido. Los espectros fueron normalizados a unidades absolutas utilizando la ecuación 3.15.	43
Figura 4.1	Esquema de la aproximación de <i>muffin-tin</i> para el potencial electrónico implementada en el código FEFF.	50
Figura 5.1	Espectros Raman de rayos X de Li (rojo) e LiH (negro) para energías transferidas cercanas a la energía de ligadura de electrones $1s$	53

Figura 5.2	a) Espectros XRS Li 1s en LiH medidos en función de la energía transferida para valores de momento transferido en el rango $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.84 \text{ a.u.}$ y espectros XRS simulados con OCEAN b) y FEFF c)	55
Figura 5.3	a) Espectros XRS Li 1s en LiH medidos en función de la energía transferida para valores de momento transferido en el rango $0.8 \text{ a.u.} \leq q \leq 4.9 \text{ a.u.}$ y espectros XRS simulados con OCEAN b) y FEFF c)	57
Figura 5.4	Dispersión del primer pico (ver texto) en los espectros XRS en función del momento transferido.	58
Figura 5.5	a) Contribuciones al espectro XRS asociadas a canales de excitación monopolares (s - a - s), dipolares (s - a - p) y cuadrupolares (s - a - d) para $q = 0.8 \text{ a.u.}$, calculados con FEFF. b) <i>Idem</i> para espectros calculados con OCEAN.	59
Figura 5.6	Contribuciones al espectro XRS asociadas a canales de excitación monopolares (s - a - s), dipolares (s - a - p) y cuadrupolares (s - a - d) para $q = 0.8 \text{ a.u.}$ y $q = 4.9 \text{ a.u.}$, calculados con OCEAN. La separación del pico excitónico se señala explícitamente.	61
Figura 5.7	Peso relativo de los canales de excitación proyectados en simetría respecto del espectro total en función del momento transferido.	62
Figura 5.8	Parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica para momentos transferidos $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.69 \text{ a.u.}$. <i>Inset</i> Región de $\epsilon_2(q, \omega)$ para energías transferidas en la región del umbral de excitaciones. La línea horizontal indica un fondo constante remanente de la sustracción de la línea elástica. Un aumento monótono de la señal es observable entre 4.5 y 5 eV, para $q = 0.48 \text{ a.u.}$ y $q = 0.69 \text{ a.u.}$, aunque no es tan claro para $q = 0.24 \text{ a.u.}$ debido al ruido estadístico de los puntos experimentales. Notar que el eje de las ordenadas está en escala logarítmica.	63
Figura 5.9	Estructura de bandas de cuasi-partícula de LiH calculadas en la aproximación COHSEX [26]	64
Figura 5.10	Partes real e imaginaria de la función respuesta dieléctrica obtenidas a partir del espectro medido (ver texto). Notar que $\epsilon_1(q, \omega)$ y $\epsilon_2(q, \omega)$ corresponden a ejes diferentes.	65
Figura 5.11	Parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica para $q = 0$ obtenida de Ref. [18]. a) y Ref. [19] b)	66
Figura 5.12	(a) Densidad total de estados de LiH. (b) Densidad parcial de estados proyectada en sitio y en simetría de momento angular l . Estos gráficos fueron obtenidos de Ref. [19]	67
Figura 5.13	Densidad de estados proyectada en simetría de momento angular s (línea continua) y p (línea de trazos) para Li en LiH por métodos DFT y FEFF.	68
Figura 5.14	Parte imaginaria de la función respuesta dieléctrica para momentos transferidos $0.24 \text{ a.u.} \leq q \leq 0.84 \text{ a.u.}$. Los espectros fueron desplazados verticalmente para mayor claridad	69

Figura A.1	(a) Esquema de un espectrómetro tipo Johann para dispersión inelástica de rayos X. ω_0 : energía del haz incidente, S : muestra, θ : ángulo de dispersión de la muestra, RC : Círculo de Rowland, A : Cristal analizador esférico con radio de curvatura R, D : detector, C : Colimador, BS : <i>beam stopper</i> . (b): Esquema de los procesos que contribuyen al fondo de radiación correspondientes a dispersiones de rayos X en los caminos de haz 1 (muestra–analizador) y 2 (analizador–detector). θ_A : ángulo de Bragg del analizador. φ_1 y φ_2 son los ángulos de dispersión de los rayos X en los caminos de haz 1 y 2 que se dispersan hacia el detector, respectivamente, mientras que l_1 y l_2 son las distancias correspondientes entre los respectivos puntos de dispersión y el detector.	76
Figura A.2	Ángulo sólido subtendido por el detector visto desde el punto de dispersión x_1 a lo largo del camino de haz 1.	79
Figura A.3	Espectro IXS de Li medido para $q = 4.0$ a.u. Se distinguen la línea elástica, el umbral de excitaciones de electrones $1s$ a ~ 55 eV y el espectro de excitación de electrones de valencia con un máximo a ~ 220 eV. La señal detectada fue normalizada a la intensidad el monitor.	80
Figura A.4	Intensidad del fondo de radiación correspondiente al camino de haz 1 (línea continua) en función de la energía incidente, junto con sus componentes elástica (línea punteada) e inelástica (línea de trazos).	81
Figura A.5	<i>Idem</i> fig. A.4 para el camino de haz 2.	82
Figura A.6	Intensidad del fondo de radiación en el camino de haz 1 en función de la energía del haz incidente para diferentes valores del radio de curvatura del analizador.	83
Figura A.7	Intensidad del fondo de radiación en función de la energía incidente para caminos de haz en aire (línea continua) y helio (línea de trazo) para diferentes energías analizadas.	84

Índice de tablas

3.1	Modos de operación de la línea de luz XDS. DCM: cristal monocromador doble. θ_c : ángulo que forma el haz incidente con la superficie del espejo.	15
3.2	Contribuciones relativas porcentuales a la resolución en energía del espectrómetro para plano de dispersión horizontal y vertical. Las dimensiones de la muestra, cristal analizador y tamaño del haz empleados están en el texto. Se consideró geometría de reflexión y un ángulo de dispersión $\theta = 100^\circ$	23
3.3	Posición E_0 y ancho total a mitad de altura (FWHM) de la línea elástica de los espectros medidos. Para cada espectro se determinó el momento transferido y su correspondiente resolución	26

3.4	Valores característicos de tasas de conteo (T.C.), cuentas acumuladas (C.A.), relación señal-ruido (S/R) de estructuras espectrales características y tiempo total de medición de algunos espectros IXS de LiH.	29
5.1	Posiciones (en eV) de estructuras notables del borde K del Li en LiH	56

