

**Estudio de procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$  en el espectro Raman resonante de rayos x de alta resolución en Titanio.**

Bianco, Leonardo Martín.  
Director: Stutz, Guillermo Eduardo.  
Marzo de 2010

Marzo de 2010

# Agradecimientos

- A mi papá Héctor por dejarme elegir esta carrera, por su constante apoyo y por darme fuerzas para seguir adelante.
- A mi hermana Lucila por darme siempre su apoyo.
- A mi novia Amanda por su incondicional apoyo, por aguantarme en todas las situaciones y nunca hacerme sentir solo.
- A Guillermo Stutz mi director por confiar en mí, por su paciencia y por todo lo que me enseñó durante este trabajo.
- A mis amigos Enrique y Lisandro que acompañaron en cada momento de mi vida durante la carrera.
- A los profesores del GEAN (Grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear).
- A mis tías y a todas las personas que de una manera u otra siempre me alentaron.

**En memoria de mi mamá que desde algún lado me está guiando.**

**Clasificación:**

32.80-Cy

32.30 Rj

**Resumen:**

En este trabajo se estudiaron los procesos de dispersión inelástica resonante de rayos x (RIXS) ( $1s, 2p_{3/2}$ ) y ( $1s, 2p_{1/2}$ ) en Ti. Este estudio se realizó con datos experimentales obtenidos con alta resolución en el Laboratorio Nacional de luz de Sincrotrón (LNLS) ubicado en Campinas, Brasil. De estos procesos se estudió la evolución del FWHM (ancho total a media altura), la posición del máximo del espectro y la sección eficaz integrada, cuando la energía de incidencia se aproxima al borde  $K$  de absorción. El modelo teórico del electrón independiente se utilizó para la interpretación de los resultados experimentales. El acuerdo entre los resultados experimentales y teóricos resultó muy satisfactorio si se tienen en cuenta los efectos de la resolución instrumental.

Palabras claves: Dispersión inelástica resonante de rayos x, dispersión Raman resonante de rayos x, radiación de sincrotrón, rayos x.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
1.1. Descripción del proceso de Dispersión Inelástica Resonante de Rayos X . . . . .	4
1.2. Requerimientos experimentales . . . . .	5
1.3. Aplicaciones de la espectroscopía de dispersión inelástica resonante de rayos x . .	5
1.4. Objetivos . . . . .	6
<b>2. Teoría</b>	<b>7</b>
2.1. Deducción de la sección eficaz doble diferencial . . . . .	7
2.1.1. Probabilidad de transición por unidad de tiempo . . . . .	7
2.1.2. Relación entre sección eficaz y probabilidad de transición por unidad de tiempo . . . . .	8
2.1.3. Fórmula de Kramers-Heisenberg generalizada . . . . .	8
2.1.4. Sección eficaz doble diferencial de dispersión inelástica resonante . . . . .	10
<b>3. Experimental y análisis de los datos</b>	<b>13</b>
3.1. Espectrómetro . . . . .	13
3.2. Calibración del analizador . . . . .	14
3.3. Calibración del monocromador . . . . .	16
3.4. Procesamiento de los espectros experimentales . . . . .	18
<b>4. Resultados y discusiones. Comparación con la teoría</b>	<b>21</b>

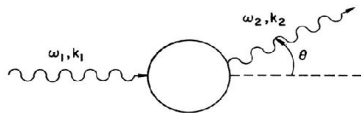
	3
4.1. Influencia del analizador . . . . .	21
4.2. Influencia del monocromador . . . . .	24
4.3. Comportamiento del FWHM del espectro RIXS . . . . .	27
4.4. Comportamiento de la posición del máximo del espectro RIXS . . . . .	29
4.5. Comportamiento de la sección eficaz integrada . . . . .	31
<b>5. Conclusiones y perspectivas futuras</b>	<b>34</b>
5.1. Conclusiones . . . . .	34
5.2. Perspectivas futuras . . . . .	35

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Descripción del proceso de Dispersión Inelástica Resonante de Rayos X

El proceso de dispersión inelástica de radiación electromagnética se puede describir de la siguiente manera: un fotón de energía y momento determinado incide sobre la muestra dispersora provocando excitaciones dentro de ella y emerge con valores distintos de energía y momento, este cambio puede proveer información sobre el sistema dispersor. Este proceso se puede ver en la Fig.1.1.

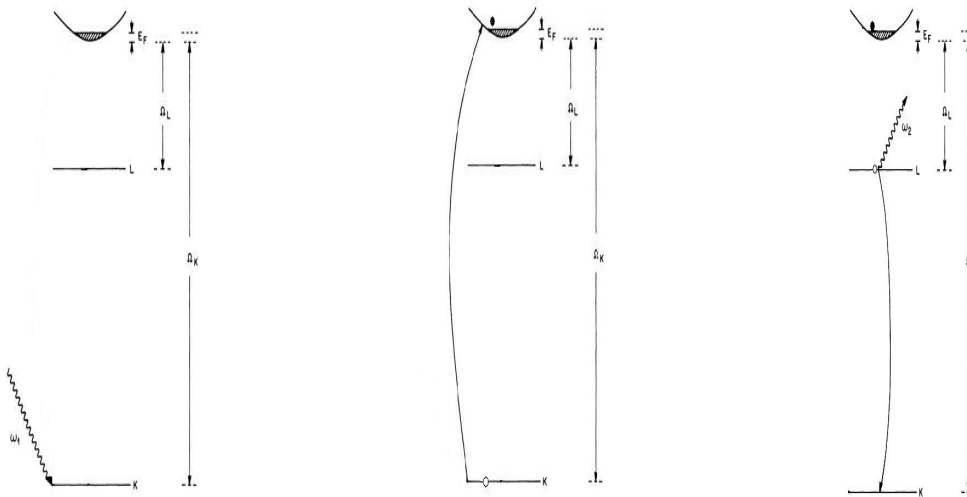


**Fig. 1.1:** Esquema del proceso de dispersión inelástica. Fotón incidente de energía y momento  $(\hbar\omega_1, \vec{k}_1)$  y fotón dispersado de energía y momento  $(\hbar\omega_2, \vec{k}_2)$ .  $\theta$  es el ángulo que forma el fotón dispersado con la dirección del fotón incidente.

La dispersión inelástica resonante de rayos x (RIXS) o dispersión Raman resonante (RRS) es un proceso de segundo orden cuya sección eficaz doblemente diferencial puede presentar fuertes resonancias si la energía del fotón incidente  $\hbar\omega_1$  se aproxima a la diferencia de energía entre un estado intermedio y el estado inicial. Este proceso se puede resumir de la siguiente manera: un electrón de una capa interna, por ejemplo la capa K, es excitado a un estado por encima del nivel de Fermi por la absorción de un fotón incidente, el estado intermedio consiste de un hueco en la capa K y un electrón por encima del nivel de Fermi. Debe notarse que esta transición a un estado intermedio es virtual y no satisface necesariamente la conservación de la energía. El estado final consiste en un hueco en un nivel de energía por encima de la capa más profunda, por ejemplo la capa L, y un electrón por encima del nivel de Fermi. Este estado puede ser alcanzado desde el estado intermedio llenando el hueco en la capa más profunda con un electrón de una capa superior a esta, con la consiguiente emisión de un fotón cuya energía de transición estará disminuida por la diferencia de energía entre el estado inicial y final.

Si  $\hbar\omega_1$  es próximo a la energía de ligadura del electrón de la capa K dada por  $\Omega_K + E_F$ , pero sigue siendo más pequeño que  $\Omega_K + E_F$ , el proceso de dispersión Raman llega a ser resonante y puede

dominar sobre los demás términos no resonantes de la sección eficaz doblemente diferencial (Ver capítulo 2). Si  $\hbar\omega_1$  llega a ser más grande que  $\Omega_K + E_F$ , no se puede hablar más de un verdadero proceso de dispersión resonante puesto que la condición de excitación fluorescente ocurre. Los niveles de energía y las transiciones involucradas en este proceso se detallan en la Fig. 1.2. Una de las discusiones teóricas fundamentales del proceso de dispersión inelástica resonante está dada por Nozières y Abrahams [1]. La primera evidencia experimental del proceso de dispersión inelástica resonante fue obtenida por C. J. Spark, Jr [2].



**Fig. 1.2:** Estados involucrados en el proceso de dispersión inelástica resonante. (Izquierda) Estado inicial: un fotón de energía incidente  $\hbar\omega_1$  y un átomo en su estado fundamental. (Centro) Estado intermedio: un hueco en la capa K y un electrón en el continuo por encima del nivel de Fermi  $E_F$ . (Derecha) Estado final: Un fotón dispersado, de energía  $\hbar\omega_2$ , un hueco en la capa L y un electrón en el continuo.

## 1.2. Requerimientos experimentales

El requerimiento experimental más importante para el estudio de los procesos RIXS es una

- \* Estudio de estados electrónicos tanto del estado fundamental como de estados excitados en átomos y sólidos [5] - [7].
- \* Medición de bordes de absorción de rayos x sin el ensanchamiento natural introducido por la vida media finita del hueco de la capa atómica interna, que permite un estudio más detallado de la estructura fina próxima al borde de absorción de rayos x que con técnicas de absorción convencionales [8] [9].

## 1.4. Objetivos

En este trabajo se analizan los resultados de experimentos de alta resolución realizados en Ti para los procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$ . El trabajo está orientado a estudiar el comportamiento de la posición del máximo del espectro, su ancho total a media altura (FWHM), y la sección eficaz para energías por debajo y por encima del borde de absorción y en la transición, de régimen RIXS a régimen fluorescente. Para la interpretación de los fenómenos observados se usará el modelo propuesto por Eisenberger et al. [10] el cual será explicado con más detalle en la sección 2.1. Además se hará uso del modelo propuesto por Gel'mukhanov et al. [11], para estudiar la influencia del monocromador en los experimentos RIXS.



# Capítulo 2

## Teoría

### 2.1. Deducción de la sección eficaz doble diferencial

#### 2.1.1. Probabilidad de transición por unidad de tiempo

En esta sección se introducirá la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre el estado inicial I y el estado final F del sistema electrón-fotón, dicha probabilidad de transición, de acuerdo a la regla de oro de Fermi, está dada por:

$$\dot{\omega}_{I \rightarrow F} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{I \rightarrow F}|^2 \delta(E_I - E_F) \quad (2.1)$$

donde la delta de Dirac hace referencia a la conservación de la energía y  $T_{I \rightarrow F}$  es el elemento de matriz del término perturbativo del Hamiltoniano del sistema dispersor [12]. Para el cálculo de este elemento de matriz se comenzará por considerar el Hamiltoniano de un átomo en su estado fundamental, interactuando con un campo de radiación externo, dado por:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_j \left[ \left( \vec{p}_j + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j) \right)^2 + V(\vec{r}_j) \right] + H_{rad} \quad (2.2)$$

en donde la suma se realiza sobre todos los electrones del sistema dispersor,  $\vec{p}_j$  es el operador momento del  $j$ -ésimo electrón,  $\vec{r}_j$  es la posición del  $j$ -ésimo electrón,  $V(\vec{r}_j)$  tiene en cuenta el potencial Coulombiano atractivo que experimenta el electrón en la posición  $\vec{r}_j$  debido a la presencia del núcleo centrado en el origen de coordenadas con carga positiva y el potencial repulsivo de los restantes electrones atómicos y  $\vec{A}(\vec{r}_j)$  es el potencial vector del campo electromagnético en la posición  $\vec{r}_j$ ,  $e$  y  $m$  son la carga y la masa del electrón respectivamente y  $c$  es la velocidad de la luz. El Hamiltoniano de la ec. (2.2) puede escribirse como

$$H = H_0 + H_{int}$$

donde

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_j \left[ \vec{p}_j^2 + V(\vec{r}_j) \right] + H_{rad} \quad (2.3)$$

$$H_{int} = \sum_j \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\vec{r}_j) + \sum_j \frac{e}{mc} \vec{p}_j \cdot \vec{A}(\vec{r}_j) \quad (2.4)$$

siendo  $H_0$  el Hamiltoniano del sistema sin perturbar,  $H_{rad}$  el Hamiltoniano que representa el campo de radiación electromagnética incidente y  $H_{int}$  el Hamiltoniano no relativista de interacción entre electrones y el campo de radiación electromagnética incidente.  $H_{int}$  será considerado como una perturbación de  $H_0$ . Si se conservan solo términos perturbativos de segundo orden se obtiene la siguiente expresión para  $T_{I \rightarrow F}$  [12]

$$T_{I \rightarrow F} = \langle F | H_{int} | I \rangle + \sum_N \frac{\langle F | H_{int} | N \rangle \langle N | H_{int} | I \rangle}{E_I - E_N} \quad (2.5)$$

donde la suma se extiende a todos los estados intermedios  $|N\rangle$  con energías  $E_N$ .  $|I\rangle$  y  $|F\rangle$  son los estados iniciales y finales del sistema dispersor, los cuales son autoestados de  $H_0$  con autoenergías  $E_I$  y  $E_F$  respectivamente.

### 2.1.2. Relación entre sección eficaz y probabilidad de transición por unidad de tiempo

La sección eficaz total para el evento en el cual el sistema dispersor tiene como estado inicial al estado I y por estado final al estado F se define de la siguiente manera

$$\sigma_{I \rightarrow F} = \frac{N^{\circ} \text{ de eventos por unidad de tiempo}}{\text{Flujo de partículas incidentes}} \quad (2.6)$$

Debido a que los detectores de rayos x permiten medir solo un intervalo de ángulo sólido y, además, estos cuentan con una cantidad finita de canales para la detección de las energías dispersadas, es conveniente definir la sección eficaz doble diferencial por intervalo de energía y ángulo sólido como sigue:

$$\frac{d^2 \sigma_{I \rightarrow F}}{d\Omega d\omega_2} = \frac{N^{\circ} \text{ de eventos por unidad de tiempo por intervalo de energía y ángulo sólido}}{\text{Flujo de partículas incidentes}} \quad (2.7)$$

El interés de este trabajo radica en el estudio de la sección eficaz del proceso de dispersión inelástica resonante. Para este proceso particular el numerador en la ec. (2.7) corresponde a la cantidad de fotones dispersados en el ángulo sólido en una determinada dirección y energía entre  $\omega_2$  y  $\omega_2 + d\omega_2$ . El flujo de partículas incidentes corresponde al número de fotones por unidad de tiempo y área en el haz de radiación monocromático incidente sobre el sistema dispersor.

### 2.1.3. Fórmula de Kramers-Heisenberg generalizada

Con lo definido en las subsecciones anteriores se está en condiciones de presentar la expresión general para la sección eficaz doble diferencial de dispersión inelástica de rayos x, la cual se calculará en el límite no relativista.

En el caso de dispersión de fotones el primer término de  $H_{int}$  en la ec. (2.4), que es cuadrático en el potencial vector, debe ser tratado en primer orden de teoría de perturbaciones, mientras que el segundo término de  $H_{int}$ , lineal con respecto al potencial vector, contribuye en segundo orden y es en el que se focalizará nuestro interés.

Al potencial vector  $\vec{A}(\vec{r})$  se lo representa en términos de los operadores creación  $a_{\lambda}^{\dagger}$  y aniquilación  $a_{\lambda}$

$$\vec{A}_j(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \left\{ a_{\lambda} \vec{A}_{\lambda}(\vec{r}_j) + a_{\lambda}^{\dagger} \vec{A}_{\lambda}^{\dagger}(\vec{r}) \right\} \quad (2.8)$$

con

$$\vec{A}_\lambda(\vec{r}_j) \equiv V^{-1/2} \epsilon_\lambda (4\pi c^2)^{1/2} e^{i\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r}_j} \quad (2.9)$$

y

$$a_{n_\lambda+1, n_\lambda}^\dagger = a_{n_\lambda, n_\lambda+1} = \{\hbar(n_\lambda + 1)/2\nu_\lambda\}^{1/2} \quad (2.10)$$

donde  $\vec{\epsilon}_\lambda$  y  $\vec{k}_\lambda$  son los vectores de polarización y de onda, respectivamente, de las componentes del campo de radiación con frecuencia  $\nu_\lambda$  y  $n_\lambda$  fotones en el modo.

Si se usan las ec. (2.8)-(2.10) para el cálculo de la sección eficaz doble diferencial de dispersión inelástica hasta segundo orden de teoría de perturbaciones, se obtiene la fórmula de Kramers-Heisenberg generalizada [3]

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} &= r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \sum_{I', F'} \left| \langle F' | \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} | I' \rangle (\vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\epsilon}_2) \right. \\ &\quad - \frac{1}{m} \sum_{N'} \left\{ \frac{\langle F' | \vec{\epsilon}_2 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} | N' \rangle \langle N' | \vec{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} | I' \rangle}{E_{N'} - E_{I'} - \hbar\omega_1 - i\Gamma_{N'}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle F' | \vec{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_j} | N' \rangle \langle N' | \vec{\epsilon}_2 \cdot \sum_j \vec{p}_j e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_j} | I' \rangle}{E_{N'} - E_{I'} + \hbar\omega_2} \right\}^2 \\ &\quad \times \delta(E_{F'} - E_{I'} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde :

- $r_0$  es el radio clásico del electrón.
- $|I'\rangle$ ,  $|F'\rangle$ ,  $|N'\rangle$  son los estados inicial, final e intermedio del sistema de electrones dispersores respectivamente, y  $E_{I'}$ ,  $E_{F'}$ ,  $E_{N'}$  son sus respectivas energías.
- $\vec{k}_1$  y  $\vec{k}_2$  son los vectores de onda del fotón incidente y dispersado respectivamente.
- $\hbar\omega_1$  y  $\hbar\omega_2$  son las energías del fotón incidente y dispersado respectivamente.
- $\hbar\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$  y  $\hbar\omega = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$  son el momento transferido y la energía transferida al sistema por los fotones incidentes respectivamente.
- $\vec{\epsilon}_1$  y  $\vec{\epsilon}_2$  son los vectores de polarización del fotón incidente y dispersado respectivamente.
- $\Gamma_{N'}$  es el semiancho (HWHM) del nivel de energía del estado intermedio  $|N'\rangle$  y está conectado con el tiempo de vida media  $\tau_{N'}$  a través de la expresión

$$\Gamma_{N'} = \frac{\hbar}{2\tau_{N'}} \quad (2.12)$$

y ha sido introducido para tratar el fenómeno de resonancia que puede presentar el segundo término del lado derecho de la ec. (2.11).

El primer término del lado derecho en la ec. (2.11) se deriva del término  $\vec{A}^2$  de la ec. (2.4), mientras que el origen del segundo término en la ec. (2.11) se debe al término  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  de la ec. (2.4). Con el fin de simplificar el tratamiento teórico de la ec. (2.11), se utilizará la aproximación dipolar:  $\vec{k}_{1,2} \cdot \vec{r} \ll 1$  [13], si además se considera que sólo un electrón es excitado en cada transición, entonces la ec. (2.11) toma la forma

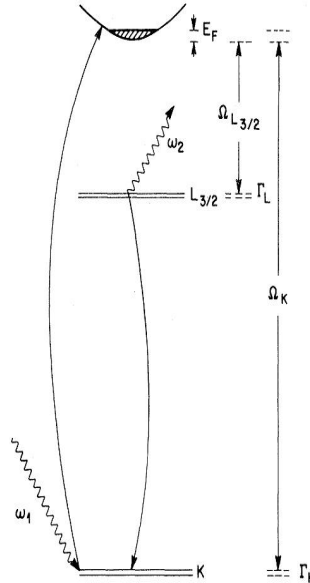
$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} &= r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \sum_{I', F'} \left| \langle F' | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | I' \rangle (\vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\epsilon}_2) \right. \\
&\quad - \frac{1}{m} \sum_{N'} \left\{ \frac{\langle F' | \vec{\epsilon}_2 \cdot \vec{p} | N' \rangle \langle N' | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} | I' \rangle}{E_{N'} - E_{I'} - \hbar\omega_1 - i\Gamma_{N'}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\langle F' | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} | N' \rangle \langle N' | \vec{\epsilon}_2 \cdot \vec{p} | I' \rangle}{E_{N'} - E_{I'} + \hbar\omega_2} \right\}^2 \\
&\quad \times \delta(E_{F'} - E_{I'} - \hbar\omega)
\end{aligned} \tag{2.13}$$

#### 2.1.4. Sección eficaz doble diferencial de dispersión inelástica resonante

El segundo término de la parte derecha de la ec. (2.13) es el que produce el fenómeno de resonancia, cuando  $\hbar\omega_1$  se aproxima a  $E_{N'} - E_{I'}$  pero permanece menor que  $E_{N'} - E_{I'}$ , en esta condición el segundo término domina sobre los demás. Considerando sólo este término, la expresión para la sección eficaz doble diferencial de dispersión inelástica resonante, es la siguiente

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \frac{1}{m^2} \left| \sum_{N'} \frac{\langle F' | \vec{\epsilon}_2 \cdot \vec{p} | N' \rangle \langle N' | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} | I' \rangle}{E_{N'} - E_{I'} - \hbar\omega_1 - \frac{1}{2}i\Gamma_{N'}} \right|^2 \delta(E_{F'} - E_{I'} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) \tag{2.14}$$

En lo que sigue se particularizará la ec. (2.14) para procesos de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_j$ ) con  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ . La Fig. 2.1 muestra los estados involucrados con sus respectivos niveles de energía.



**Fig. 2.1:** Estados relevantes involucrados en el proceso de dispersión inelástica de rayos x

- Estado inicial  $|I'\rangle = |1s, nl\rangle$   $E_{I'} = 0$ .
- Estado intermedio  $|N'\rangle = |nl, \vec{k}\rangle$   $E_{N'} = \Omega_{1s} + \varepsilon_F + \varepsilon_{\vec{k}}$ .
- Estado final  $|F'\rangle = |1s, \vec{k}\rangle$   $E_{F'} = \Omega_{nl} + \varepsilon_F + \varepsilon_{\vec{k}}$ .

Para simplificar la notación, los estados electrónicos solo muestran el de los electrones intervinientes en cada estado.

Como la condición de resonancia está dada por  $\hbar\omega_1 = E_{N'} - E_{I'}$ , para nuestro caso particular, ésta ocurre cuando:

$$\hbar\omega_1 = \Omega_{1s} + \varepsilon_F \quad (2.15)$$

Aquí se ha supuesto que  $\varepsilon_{\vec{k}} = 0$ , lo cual indica que el electrón se ha excitado al primer estado desocupado de la banda de conducción.

Para incluir efectos de estado final se reemplazará la distribución delta de Dirac en la ec. (2.14) por una distribución Lorentziana normalizada [10],

$$\frac{dN_f}{d\omega_2} = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma_{2P_j}}{[\omega_1 - \omega_2 - (\varepsilon_k + \Omega_{2P_j})]^2 + \Gamma_{2P_j}^2} \quad (2.16)$$

estudios sin incluir estos efectos se realizaron por *Eisenberger et al.* [14]. En la ec. (2.16)  $\Gamma_{2p_j}$  es el semiancho del nivel de energía  $2p_{1/2}$  o  $2p_{3/2}$  según el proceso que se desee estudiar. Reemplazando la suma sobre los estados intermedios por una integración sobre los estados  $|\vec{k}\rangle$  de los electrones de conducción, la sección eficaz toma la forma [10]

$$\frac{d^2\sigma(\omega_1, \omega_2)}{d\omega_2 d\Omega} = r_0^2 \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right) \frac{2c}{\pi} \int \frac{d^3\vec{k}}{2\pi^3} (1 - n_{\vec{k}}) |M_{fi}|^2 \frac{\Gamma_L}{[\omega_1 - \omega_2 - (\varepsilon_{\vec{k}} + \Omega_{L_{3/2}})]^2 + \Gamma_L^2} \quad (2.17)$$

donde

$$M_{fi} = \frac{\langle P | \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_2 | S \rangle \langle \vec{k} | \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_1 | S \rangle}{m(\omega_1 - \varepsilon_{\vec{k}} - \Omega_K + i\Gamma_K)} \quad (2.18)$$

Los estados  $|S\rangle$  y  $|P\rangle$  son las funciones de onda de un electrón que caracterizan los electrones de la capa  $K$  y  $L$  respectivamente, mientras que  $|\vec{k}\rangle$  y  $n_{\vec{k}}$  son las funciones de onda y el número de ocupación de los electrones de conducción. En la región de resonancia los elementos de matriz son funciones que varían suavemente [10]. En ese caso la integral

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (1 - n_k) = \frac{(2m^3)^{1/2}}{(2\pi)^3} \int_{E_F}^{\infty} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

puede ser reemplazada por una integral sobre  $d\varepsilon$  si se hace la suposición adicional de que los semianchos involucrados son pequeños comparados con la energía de Fermi (justificados para elementos de transición, como los usados en este trabajo).

La integral de la ec. (2.17) da como resultado [10]

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\Delta E_R, \Delta E_0; j)}{d\Delta E_0} = & C(\omega_1, \omega_2) \left\{ \frac{\pi}{2} \frac{\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_j}}{\Gamma_{1s}\Gamma_{2p_j}A} + \frac{1}{AB} \left[ \Delta E_0 \ln \left( \frac{\Delta E_R^2 + \Gamma_{1s}^2}{(\Delta E_R - \Delta E_0)^2 + \Gamma_{2p_j}^2} \right) \right. \right. \\ & + \frac{\Delta E_0^2 + \Gamma_{2p_j}^2 - \Gamma_{1s}^2}{\Gamma_{1s}} \tan^{-1} \left( \frac{\Delta E_R}{\Gamma_{1s}} \right) \\ & \left. \left. + \frac{\Delta E_0^2 + \Gamma_K^2 - \Gamma_{2p_j}^2}{\Gamma_{2p_j}} \tan^{-1} \left( \frac{\Delta E_R - \Delta E_0}{\Gamma_{2p_j}} \right) \right] \right\} \quad (2.19) \end{aligned}$$

donde:

- $A = \Delta E_0^2 + (\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_j})^2$ .
- $B = \Delta E_0^2 + (\Gamma_{1s} - \Gamma_{2p_j})^2$ .
- $C(\omega_1, \omega_2)$  es una función suave de  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , la cual contiene los elementos de matriz.

- $\Delta E_R = \hbar\omega_1 - (\Omega_{1s} + E_F)$  es la energía incidente relativa a la energía de ligadura del electrón  $1s$ .
- $\Delta E_0 = \hbar\omega_1 - (\Omega_{1s} - \Omega_{2p_{3/2}})$  es la energía del fotón dispersado relativa a la energía de la transición  $2p_{3/2} \rightarrow 1s$  (línea de emisión  $K_{\alpha_1}$ ).
- $\Gamma_{1s}$  es el semiancho del nivel de energía  $1s$ .
- $\Gamma_{2p_j}$  es el semiancho del nivel de energía  $2p_j$  con  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ .

Para el estudio de procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  se debe tomar como sección eficaz la ec. (2.19) evaluada en  $j = 3/2$  y para procesos  $(1s, 2p_{1/2})$  la ec. (2.19) se debe evaluar en  $j = 1/2$  y,  $\Delta E_0 - (\Omega_{2p_{3/2}} - \Omega_{2p_{1/2}})$  donde  $\Omega_{2p_{3/2}}$  y  $\Omega_{2p_{1/2}}$  son las energías de ligadura de los niveles  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  respectivamente. Los diferentes procesos y su correspondiente sección eficaz se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Procesos de dispersión y su correspondiente sección eficaz

Proceso	Sección eficaz
$(1s, 2p_{3/2})$	$\frac{d\sigma(\Delta E_R, \Delta E_0; \frac{3}{2})}{d\Delta E_0}$
$(1s, 2p_{1/2})$	$\frac{d\sigma(\Delta E_R, \Delta E_0 - (\Omega_{2p_{3/2}} - \Omega_{2p_{1/2}}); \frac{1}{2})}{d\Delta E_0}$

Para energías por encima del borde de absorción ( $\Delta E_R \gg \Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}$ ) la ec. (2.19) predice un espectro de emisión fluorescente Lorentziano centrado en  $\Delta E_0 = 0$  con un FWHM de  $2(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}})$ . Para energías de incidencia por debajo del borde de absorción  $\Delta E_R \ll -(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}})$  la ec. (2.19) predice un espectro con una subida abrupta del lado de altas energías, de ancho  $\Gamma_{2p_j}$  con centro en  $\Delta E_0 \cong \Delta E_R$ , seguida por una caída de la forma  $(\Delta E_0)^{-2}$  hacia el lado de bajas energías modulada por los elementos de matriz, como se mostrará en el cap. 4. En este trabajo se hará hincapié en el estudio del entorno de la región de resonancia  $-(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}) < \Delta E_R < \Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}$ .

## Capítulo 3

# Experimental y análisis de los datos

### 3.1. Espectrómetro

El experimento se realizó en la estación experimental XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón (LNLS) situado en la ciudad de Campinas, Brasil.

El espectrómetro utilizado fue diseñado para llevar a cabo experimentos de dispersión inelástica de rayos x en diferentes regímenes. El mismo es del tipo Johann y consiste básicamente de un cristal analizador con focalización esférica en geometría de Rowland 1:1, dicho espectrómetro se puede operar próximo a la condición de retro-difracción para lograr alta resolución [15]. En el presente caso se utilizó como analizador la reflexión de cuarto orden en un cristal de Ge(100), cuyo parámetro de red es  $a = 5,658\text{\AA}$  y cuya estructura cristalina es tipo diamante. El ángulo de Bragg para la energía de la línea de emisión  $K_{\alpha_1}$  de Ti fue de  $76,306^\circ$  (ver Sección 3.2). La energía incidente se seleccionó mediante un monocromador de dos cristales de Si(111) con focalización sagital. Una descripción detallada de este *beamline* puede encontrarse en [16].

La fuente de rayos X es un dipolo magnético de 1.67 T en el anillo de almacenamiento de electrones de 1.37 GeV del LNLS. La energía crítica del espectro de radiación es de 2.08 KeV.

Un espejo de rayos x colocado entre la fuente de radiación y el monocromador focaliza verticalmente el haz blanco de sincrotrón.

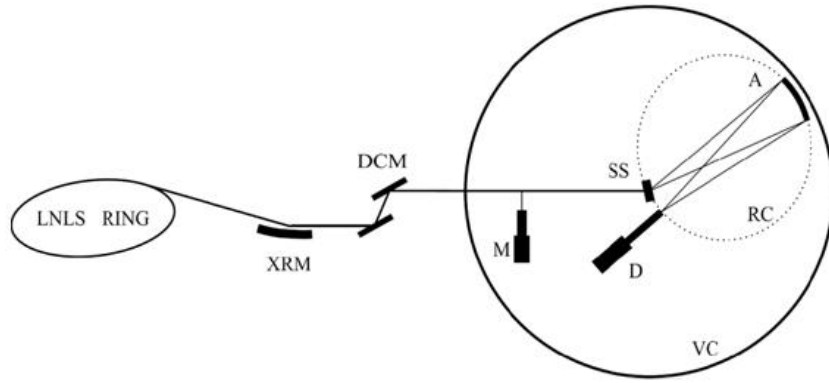
La geometría utilizada fue de  $(45^\circ - 45^\circ)$ . El análisis de los fotones dispersados se realizó barriendo el analizador en la cercanía de la retrodifracción para lograr alta resolución.

El detector principal está montado sobre un traslador que permite que el detector se mantenga en el punto de focalización mientras se realiza el barrido con el analizador.

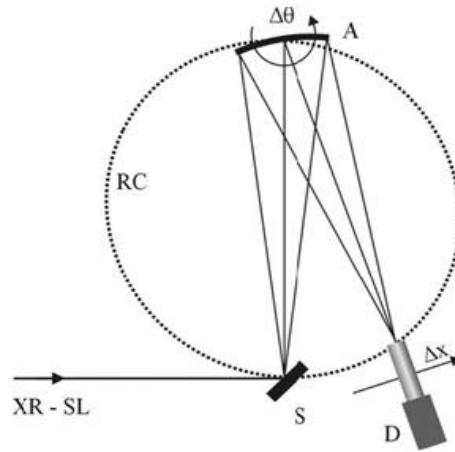
El espectrómetro está confinado en una cámara de vacío cilíndrica con un diámetro de 1 m que se puede evacuar a unos 0,05 mbar aproximadamente para evitar la absorción de rayos x en el aire.

La ventaja de operar el espectrómetro en un plano vertical radica en el hecho de que las mediciones para ángulos de dispersión cercanos a los  $90^\circ$  pueden realizarse sin pérdida de eficiencia. Esto se debe al factor dependiente de la polarización en la sección eficaz, puesto que la radiación de sincrotrón está linealmente polarizada en el plano de la órbita (horizontal) de los electrones. La Fig. 3.1 muestra esquemáticamente el *beamline* D12A-XRD1 del LNLS que se utilizó y el espectrómetro de dispersión inelástica de rayos x por excitación de electrones.

La Fig. 3.2 muestra el montaje experimental indicando el funcionamiento del cristal analizador y el detector.



**Fig. 3.1:** Esquema del *beamline* D12A-XRD1 del LNL y del espectrómetro de dispersión inelástica de rayos x por excitación de electrones. XRM: Espejo de rayos x; DCM: Monocromador de doble cristal con focalización sagital; M: Monitor; SS: Muestra; A: Cristal analizador con focalización esférica; D: Detector principal; RC: Círculo de Rowland; VC: Cámara de vacío.



**Fig. 3.2:** Esquema del espectrómetro tipo Johann. XR-SL: Haz monocromatizado de rayos x; SS: muestra; A: Cristal analizador de focalización esférica; D: Detector principal; RC: Círculo de Rowland;  $\Delta\theta$  indica el cambio angular del cristal analizador;  $\Delta x$  indica el desplazamiento del traslador, sobre el cual está montado el detector principal.

### 3.2. Calibración del analizador

Para cuantificar la energía del fotón dispersado se debe calibrar el cristal analizador. Para ello se utilizará la siguiente expresión que relaciona el número de pasos del motor posicionador con el ángulo barrido por el cristal analizador.

$$\Theta(j) = -\frac{\Delta\theta}{\Delta j}(j - j_0) + \Theta_0 \quad (3.1)$$

Donde  $\Theta$  representa la posición angular del analizador,  $j$  el número de pasos del motor y  $\Delta\theta/\Delta j$  el cambio angular del analizador por número de pasos del motor (aquí la variación angular es de 8.85 segundos de arco por paso).  $\Theta_0$  es una posición angular de referencia,  $j_0$  es la posición en pasos correspondientes a  $\Theta_0$ . En el presente caso se utilizó la reflexión (400) en el cristal de Ge en la cual el ángulo de referencia fue  $\Theta_0 = 76,306^\circ$  que corresponde a la línea de emisión fluorescente  $K_{\alpha 1}$  del Ti. Para convertir los ángulos en energías se utilizó la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\Theta) \quad (3.2)$$



y de la relación entre energía y longitud de onda de los fotones dispersados dada por

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.3)$$

se obtiene la relación entre energía y pasos del analizador

$$E(\Theta(j)) = \frac{nhc}{2d \sin(\Theta(j))} \quad (3.4)$$

donde  $n$  es el orden de la reflexión,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación y  $d$  la distancia entre planos de la red del cristal, la cual está relacionada con el parámetro de red del cristal  $a$  por la relación

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.5)$$

siendo  $h, k, l$  los índices de Miller.

Para la calibración del analizador se tomó la posición del máximo del espectro fluorescente medido en pasos cuyo valor corresponde a  $j_0$ , ver Fig. 3.3. Para pasar de la escala en pasos a escala de energía, a la posición del máximo  $j_0$  se le asignó el valor de energía de la línea de emisión fluorescente  $K_{\alpha_1}$  del Ti ( $4510,84eV$ ) [17], resultando  $E(\Theta(j_0)) = 4510,84eV$ . Fuentes de incertezas introducidas en la determinación de  $j_0$  por posible falta de repetitividad y estabilidad del analizador, fueron cuantificadas como se explica a continuación:

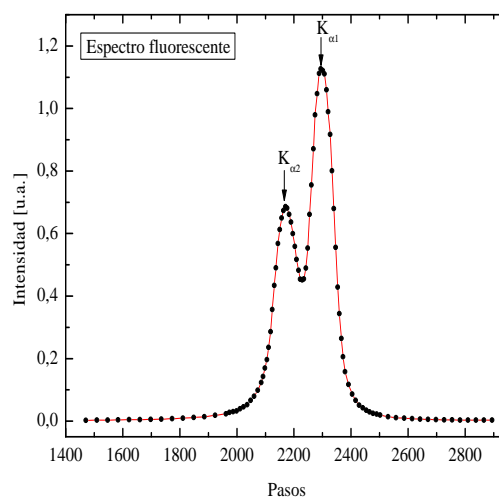
Repetitividad del analizador: Para evaluar la repetitividad se midieron tres espectros fluorescentes seguidos, a cada uno de ellos se les calculó la posición, en pasos, del máximo del espectro, ver Tabla 3.1 espectros fluorescentes  $a, b$  y  $c$ , el cual corresponde la línea de emisión  $K_{\alpha_1}$  del Ti. Estos tres valores se promediaron y se calculó el intervalo de confianza del 67%,  $\sigma_{repetitividad}$ , a partir de la distribución t de Student.

Estabilidad del analizador: Para evaluar la estabilidad durante el período de medición se midió el espectro fluorescente nuevamente al final del experimento. Se calculó la posición, en pasos, del máximo del espectro, ver Tabla 3.1 espectro d, que corresponde a la línea de emisión  $K_{\alpha_1}$  del Ti. Este valor se promedió con los tres valores correspondientes a la repetitividad. El intervalo de confianza del 67%,  $\sigma_{estabilidad}$  se calculó del mismo modo que para la repetitividad.

El error introducido por el procedimiento de determinación de la posición del máximo (cero de la derivada primera) fue  $\sigma_{determinación}$ .

En la tabla 3.1 se muestran los valores de  $j_0$  que se obtuvieron de los espectros fluorescentes.

Los valores de las incertezas se muestran en la Tabla 3.2.



**Fig. 3.3:** Uno de los espectros fluorescentes del Ti, utilizado para la calibración del analizador.

**Tabla 3.1:** Espectros fluorescentes y su correspondiente valor de  $j_0$ .

espectro fluorescente	$j_0$ ( <i>pasos</i> )
<i>a</i>	2294, 98
<i>b</i>	2298, 13
<i>c</i>	2296, 78
<i>d</i>	2299,88

**Tabla 3.2:** Valor de las incertezas en la determinación de  $j_0$

Incerteza ( <i>pasos</i> )	valor
$\sigma_{repetitividad}$	1
$\sigma_{estabilidad}$	2
$\sigma_{total}$	2
$\sigma_{determinación}$	0,01

El valor de  $j_0$  que se utilizó para la calibración del analizdor fue  $2297 \pm 1$  *pasos*, que corresponde al valor promedio de  $j_0$  de los espectros *a*, *b* y *c* (cálculo de la repetitividad), ver tabla 3.1. El error que se le asignó a  $j_0$  fue  $\sigma_{estabilidad}$ , ver tabla 3.2.

De la tabla 3.2 se obseva que  $\sigma_{estabilidad} > \sigma_{repetitividad}$ , esta aparente falta de estabilidad se puede deber a un relajamiento de los dispositivos mecánicos.

Todas las cantidades que se utilizaron para la calibración del cristal analizador de Ge en reflexión (400) se muestran en la Tabla 3.3

**Tabla 3.3:** Cantidades usadas para la calibración del cristal analizador de Ge en reflexión (400)

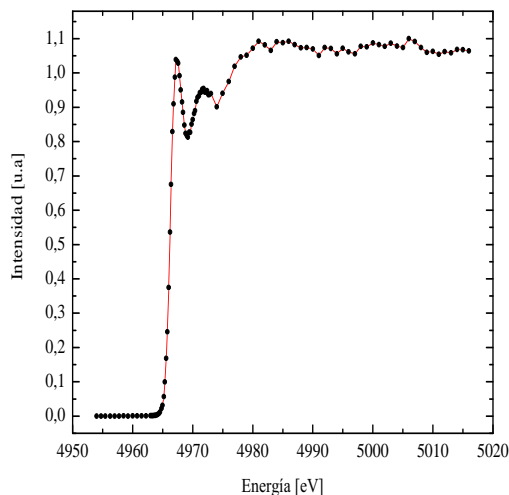
Cantidad	valor
$\Delta\theta/\Delta j$	8,85''/ <i>paso</i>
$j_0$	(2297 $\pm$ 1) <i>pasos</i>
$\Theta_0$	76,306°
<i>a</i>	5,658 Å
$E(\Theta(j_0))$	4510,84 eV

La escala de energía relativa a la línea de emisión fluorescente  $K_{\alpha_1}$  del Ti para los fotones dispersados resulta de  $\Delta E_0 = E(\Theta(j)) - E(j_0)$

### 3.3. Calibración del monocromador

La energía del haz de fotones incidentes monocromáticos se midió relativa a la energía del borde  $K$  de absorción del Ti,  $E_K$ . Para ello se midieron espectros XANES en condición de fluorescencia en el LNLS, ver Fig. 3.4. El analizador se posicionó en el máximo de la línea  $K_{\alpha_1}$  del Ti. La posición del borde se determinó a partir del punto de inflexión en el espectro medido (cero de la derivada segunda). El valor medido de la posición del borde  $K$  del Ti fue de  $E_K = (4966,14 \pm 0,08)eV$  que proviene de promediar los tres valores de  $E_K$  obtenidos de los bordes de absorción a lo largo del experimento (cálculo de la estabilidad).

La intensidad del detector principal se normalizó a la intensidad del monitor que se ajustó por una parábola. Este ajuste se realizó con el fin de reducir las fluctuaciones estadísticas en el espectro normalizado. Estas fluctuaciones estadísticas se debieron a la baja tasa de conteo del monitor.



**Fig. 3.4:** Espectro XANES del Ti correspondiente al borde de absorción K, medido en condición de fluorescencia.

La incerteza en la posición del borde K de absorción se estimó de la siguiente manera:

Repetitividad del monocromador: Para evaluar la repetitividad se midieron tres espectros XANES seguidos en condición de fluorescencia, a cada uno de ellos se le calculó la posición de la energía del borde  $K$  de absorción,  $E_K$ , estos tres valores se promediaron y se calculó el intervalo de confianza del 67 %,  $\sigma_{repetitividad}$ , a partir de la distribución t de Student.

Estabilidad del monocromador: Para evaluar la estabilidad durante el período de medición se midieron dos espectros XANES durante el experimento y uno al final del experimento. Los tres valores obtenidos para  $E_K$  se promediaron y se calculó el intervalo de confianza del 67 %,  $\sigma_{estabilidad}$ , del mismo modo que para la repetitividad.

Incerteza estadística: Esta proviene de propagar la incerteza estadística de conteo de cada punto de medición en la determinación del valor de  $E_K$ , esta incerteza está dada por  $\sigma_{estadístico} = \frac{2\sqrt{I_{det}(E_K)}}{I_{monitor}(E_K)|\Delta E(E_K)||I'''(E_K)|}$ , donde  $I_{det}(E_K)$ ,  $I_{monitor}(E_K)$  son las intensidades del detector principal y del monitor,  $I'''(E_K)$  la derivada tercera de la intensidad del detector principal normalizado.  $\Delta E(E_K)$  es el espaciado de la grilla de energías en la proximidad de  $E_K$ .

La incerteza total se estimó como  $\sigma_{total} = \sqrt{\sigma_{repetitividad}^2 + \sigma_{estabilidad}^2 + \sigma_{estadístico}^2}$ .

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de las incertezas en la determinación de la posición de  $E_K$ .

**Tabla 3.4:** Valor de las incertezas en la determinación de la posición de  $E_K$

incerteza	valor
$\sigma_{repetitividad}$	0.002 eV
$\sigma_{estabilidad}$	0.01 eV
$\sigma_{estadístico}$	0.08 eV
$\sigma_{total}$	0.08 eV

Finalmente se tiene para la posición medida del borde K el siguiente valor

$$E_K = \Omega_{1s} + E_F = (4966,14 \pm 0,08)eV \quad (3.6)$$

La energía del haz de fotones incidentes relativa al borde de absorción K se la determina de  $\Delta E_R = \hbar\omega_1 - E_K$ .

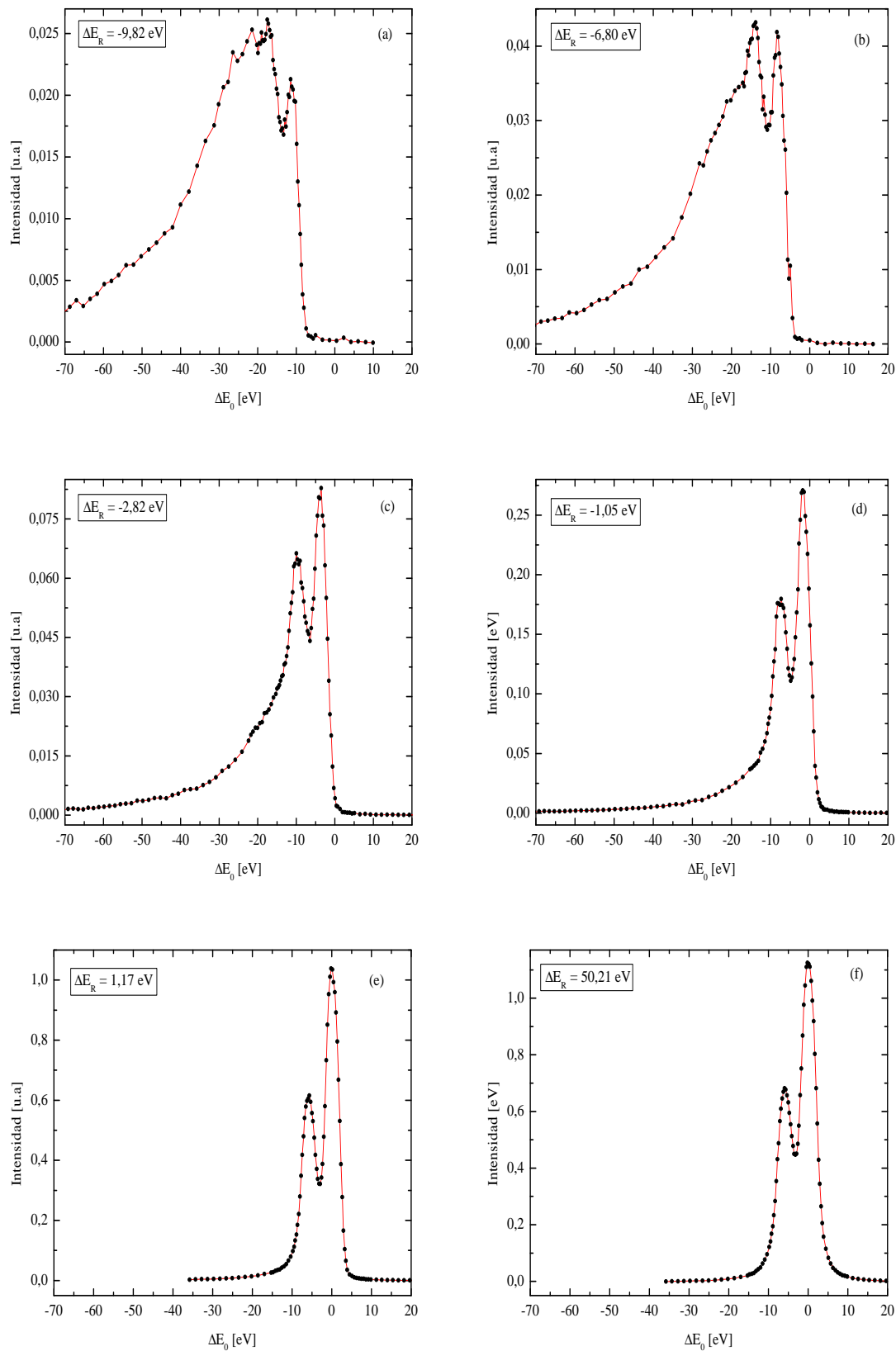
### 3.4. Procesamiento de los espectros experimentales

Espectros de dispersión inelástica resonante fueron medidos en un amplio rango de energías relativas: de  $-9,82eV$  a  $50,21eV$ , en la Fig 3.5 se muestran algunos de ellos. Los espectros medidos se procesaron de la siguiente manera:

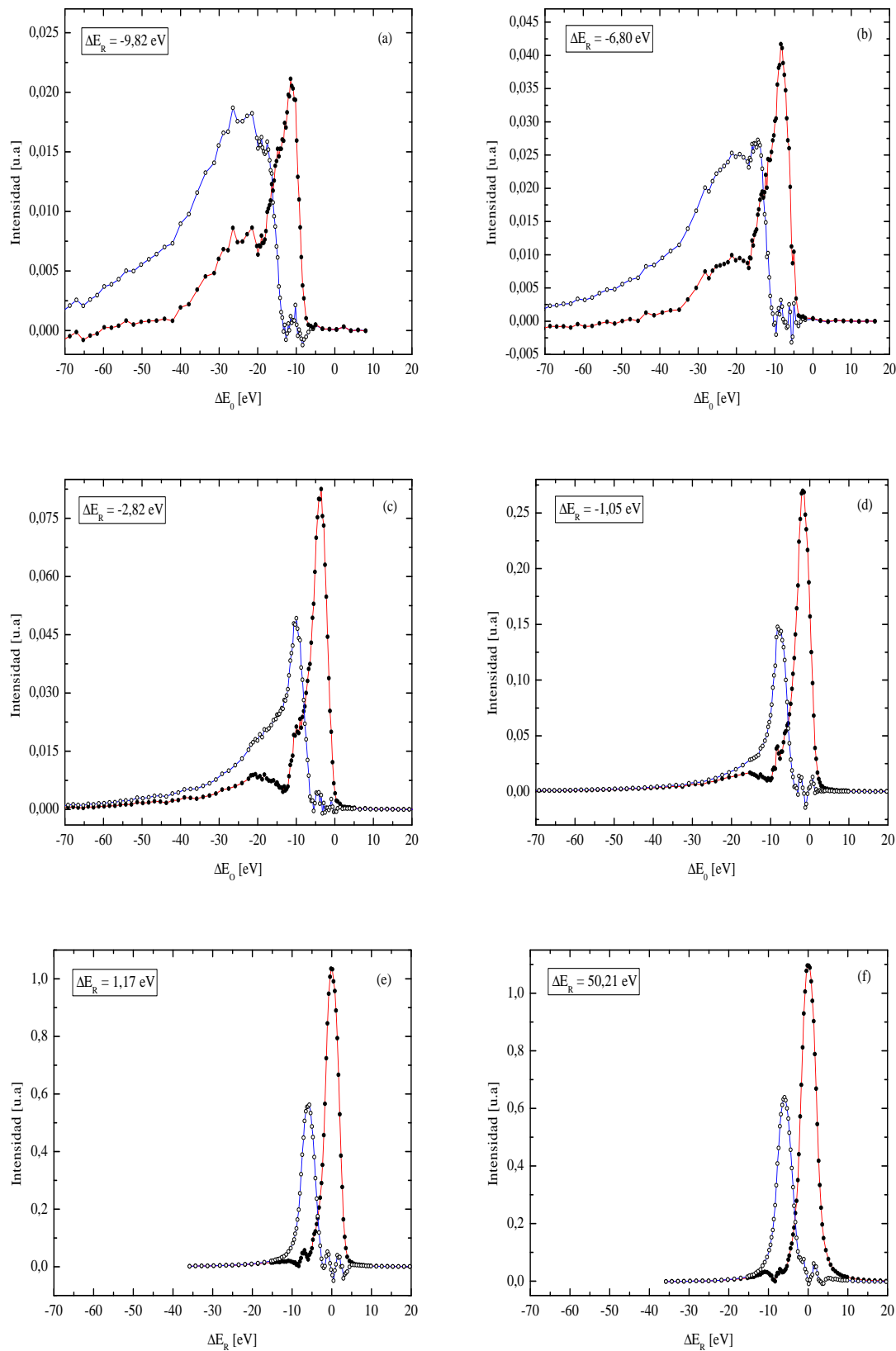
- Se normalizó la intensidad del detector principal ( $I_{det}$ ) a la intensidad de monitor ( $I_{monitor}$ ). Para aquellos espectros en los cuales se cumplía la condición ( $I_{monitor}/3 < I_{det}$ ) se ajustó la intensidad del monitor con una parábola y esta función se utilizó para normalizar la intensidad principal, reduciendo de esta manera los efectos de las fluctuaciones estadísticas de la señal del monitor en el espectro normalizado.
- Se restó un fondo constante a cada espectro. Este se determinó de los tres últimos puntos del lado de altas energías de cada espectro.
- Se separaron en cada uno de los espectros los picos RIXS correspondientes a los procesos de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{3/2}$ ) y ( $1s, 2p_{1/2}$ ). Para este fin se procedió de la siguiente manera: para ajustar el pico correspondiente al proceso ( $1s, 2p_{3/2}$ ) se recurrió a la ec. (2.19) en la cual se tomaron como parámetros de ajuste  $C(\omega_1, \omega_2)$ ,  $\Delta E_R$ ,  $\Gamma_{1s}$ ,  $\Gamma_{2p_{3/2}}$ , y además se utilizó un parámetro extra que permitió un desplazamiento sin deformación del perfil de la función de ajuste. Esta función se convolucionó con una función Gaussiana que representa la función respuesta del analizador y cuyo FWHM es una función de la energía del fotón dispersado. Para ajustar el pico correspondiente al proceso ( $1s, 2p_{1/2}$ ) se procedió de manera análoga a los procesos ( $1s, 2p_{3/2}$ ), reemplazando  $\Gamma_{2p_{3/2}}$  por  $\Gamma_{2p_{1/2}}$ . Los picos se ajustaron simultáneamente. Estos ajustes se hicieron usando el software Peak Fit 4.11 TM.
- Para obtener el pico correspondiente al proceso ( $1s, 2p_{3/2}$ ), se restó al espectro medido el pico ajustado ( $1s, 2p_{1/2}$ ). Para obtener el pico correspondiente al proceso ( $1s, 2p_{1/2}$ ), se restó al espectro medido el pico ajustado ( $1s, 2p_{3/2}$ ).

En las Fig. 3.5 y Fig. 3.6 se muestran los espectros RIXS correspondientes a los procesos ( $1s, 2p_{1/2}$ ) y ( $1s, 2p_{3/2}$ ) sin separar y separados, respectivamente.

En las Fig. 3.5 (a) y (b) se puede observar un aumento en la intensidad del espectro del proceso ( $1s, 2p_{1/2}$ ) esto se debe a la superposición con la cola de bajas energías del espectro correspondiente al proceso ( $1s, 2p_{3/2}$ ). En las Fig. 3.5 (a)-(d) se observa una caída suave hacia el lado de bajas energías, que hace que el espectro se vuelva asimétrico. Esta es una característica que presentan los espectros RIXS a medida que la energía incidente relativa disminuye. En las Fig. 3.5 (e) y (f) se observan los picos fluorescentes. En las Fig. 3.6 (a)-(d) se observan hombros en las colas de bajas energías, estos hombros también han sido observados en Al y Si [18] y se pueden deber a la densidad de estados desocupados. Además se observan oscilaciones alrededor de  $\Delta E_0 \cong 0eV$  en las Fig. 3.6 (c), (d), (e) y (f) y oscilaciones alrededor de  $\Delta E_0 \cong -10eV$  en las Fig 3.6 (a) y (b) en ambos casos estas oscilaciones pueden deberse a los residuos del ajuste.



**Fig. 3.5:** Espectros RIXS sin separar correspondientes a los procesos de dispersión inelástica ( $1s, 2p_{3/2}$ ) y ( $1s, 2p_{1/2}$ ) para distintas energías incidentes relativas al borde  $K$  de absorción.



**Fig. 3.6:** Espectros separados correspondientes a los procesos de dispersión inelástica ( $1s, 2p_{3/2}$ ) (●) y ( $1s, 2p_{1/2}$ ) (○) para distintas energías incidentes relativas al borde  $K$  de absorción.

## Capítulo 4

# Resultados y discusiones. Comparación con la teoría

### 4.1. Influencia del analizador

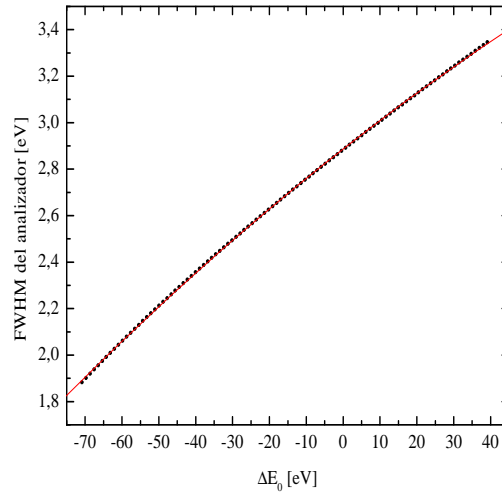
Los perfiles teóricos de las secciones eficaces de dispersión inelástica resonante se obtuvieron a partir de la evaluación numérica de la ec. (2.19) con  $j = 3/2$  y  $\Delta E_0$  para procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $j = 1/2$ ,  $\Delta E_0 - (\Omega_{2p_{3/2}} - \Omega_{2p_{1/2}})$  para procesos  $(1s, 2p_{1/2})$ , como se explicó en la subsección 2.1.4 para luego ser comparados con los resultados experimentales. Los valores de los anchos de los niveles atómicos que se usaron para la evaluación numérica se extrajeron de [19] y sus valores son  $2\Gamma_{1S} = 0,89 \text{ eV}$ ,  $2\Gamma_{2P_{1/2}} = 0,50 \text{ eV}$  y  $2\Gamma_{2P_{3/2}} = 0,25 \text{ eV}$  y los valores que se usaron para las energías de ligadura  $\Omega_{2p_{3/2}}$  y  $\Omega_{2p_{1/2}}$  de los niveles de energía  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  respectivamente, se extrajeron de [20] y sus valores son  $\Omega_{2p_{3/2}} = 455,5 \text{ eV}$  y  $\Omega_{2p_{1/2}} = 461,5 \text{ eV}$ .

Para obtener un resultado más realista la ec. (2.19) se convolucionó con la resolución del analizador. Dicha resolución se puede simular con una función Gaussiana cuyo ancho  $\sigma$ , en este caso, no es constante, sino una función de la energía del fotón dispersado. La relación que vincula  $\sigma$  y el FWHM es  $FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$  y es exacta cuando  $\sigma$  es constante. En nuestro caso es una buena aproximación debido a que el  $FWHM$  varía suavemente con la energía, como se muestra en la Fig 4.1.

La expresión para la resolución (FWHM) del analizador en función de la energía dispersada, relativa a la línea  $K_{\alpha 1}$  del Ti es la siguiente:

$$FWHM(\Delta E_0) = -2,24 \cdot 10^{-5} \Delta E_0^2 + 1,245 \cdot 10^{-2} \Delta E_0 + 2,8866 \quad (4.1)$$

en donde  $\Delta E_0$  y  $FWHM$  están expresados en  $eV$ . La expresión anterior se obtuvo de un ajuste por cuadrados mínimos.

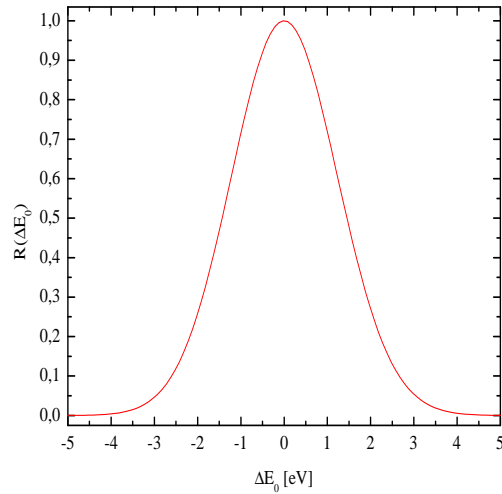


**Fig. 4.1:** Comportamiento de la resolución del analizador [21] ( $FWHM$ ) como función de la energía relativa del fotón dispersado ( $\Delta E_0$ ). La línea continua corresponde a un ajuste parabólico por cuadrados mínimos.

Finalmente la función respuesta del analizador se puede expresar como:

$$R(\Delta E_0) \sim \exp \left[ - \left( \frac{4 \ln(2) \Delta E_0^2}{FWHM^2(\Delta E_0)} \right) \right] \quad (4.2)$$

La función respuesta del analizador puede verse en la Fig. 4.3.



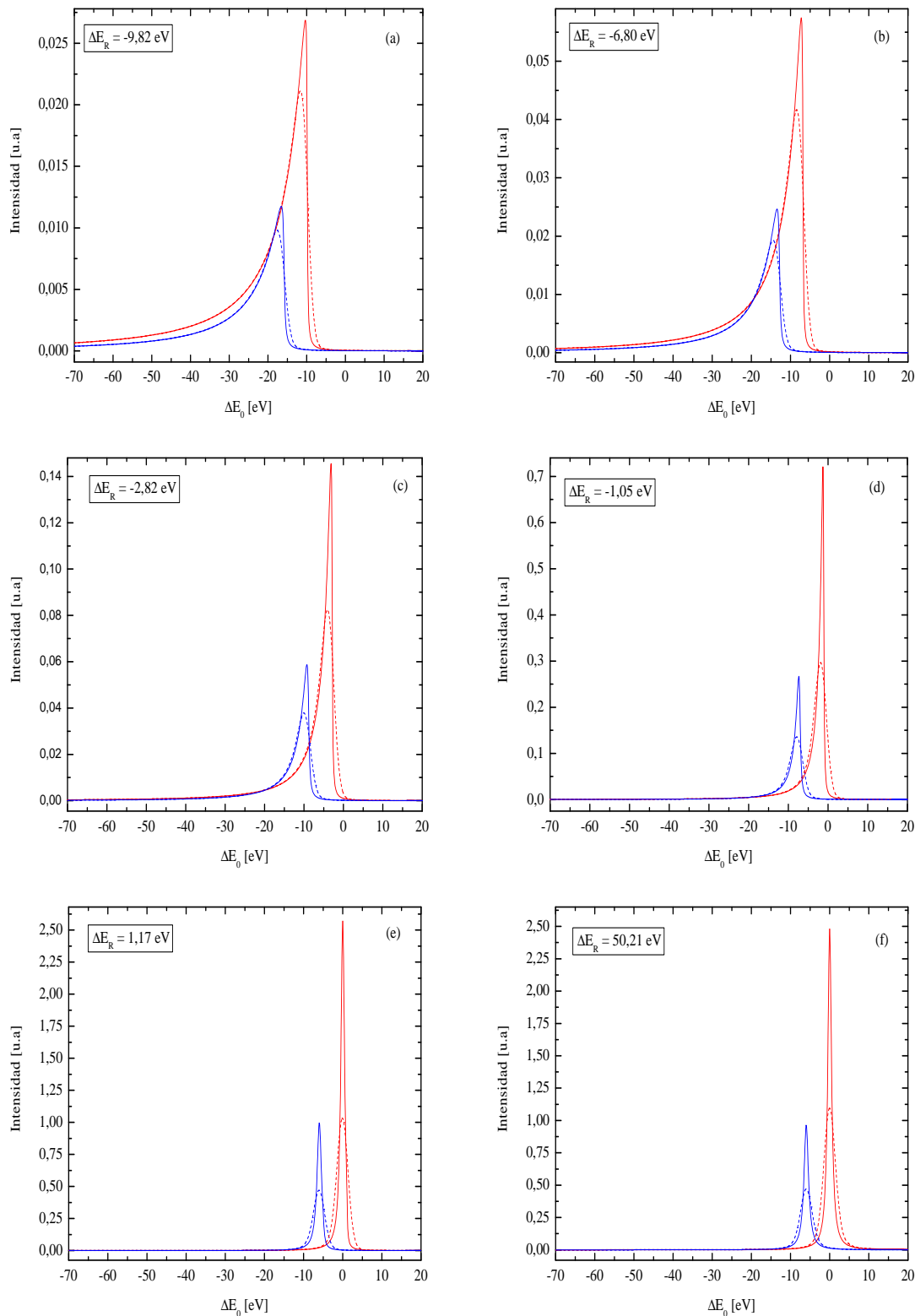
**Fig. 4.3:** Función respuesta del analizador simulada con una función Gaussiana de ancho variable  $\sigma$  en función de la energía incidente relativa  $\Delta E_0$ .

Si se tiene en cuenta la resolución del analizador, el espectro RIXS producido por la ec. (2.19) se transforma en

$$\left. \frac{d^2 \sigma(\Delta E_R, \Delta E_0)}{d\Delta E_0 d\Omega} \right)_{conv.analiz} = \int dx \frac{d^2 \sigma(\Delta E_R, x)}{d\Delta E_0 d\Omega} R(x - \Delta E_0) \quad (4.3)$$

La ec. (4.3) se evaluó numéricamente para distintas energías de incidencia, relativas al borde  $K$  y se obtuvieron los perfiles teóricos para las secciones eficaces RIXS las cuales se muestran en la Fig. 4.4. En esta figura se puede apreciar los efectos de convolucionar los espectros RIXS con la resolución del analizador.





**Fig. 4.4:** Espectros teóricos sin convolucionar (—) obtenidos a partir de la ec. (2.19) y espectros teóricos convolucionados (---) obtenidos a partir de la ec. (4.3). Los espectros correspondientes a los procesos de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{3/2}$ ) son los de mayor intensidad y los de menor intensidad corresponden a los procesos de dispersión inelástica ( $1s, 2p_{1/2}$ ). Los espectros se normalizaron de tal forma que el máximo del espectro teórico convolucionado para el proceso ( $1s, 2p_{3/2}$ ) coincida con el máximo del mismo espectro medido y separado (ver Fig. 3.6).

## 4.2. Influencia del monocromador

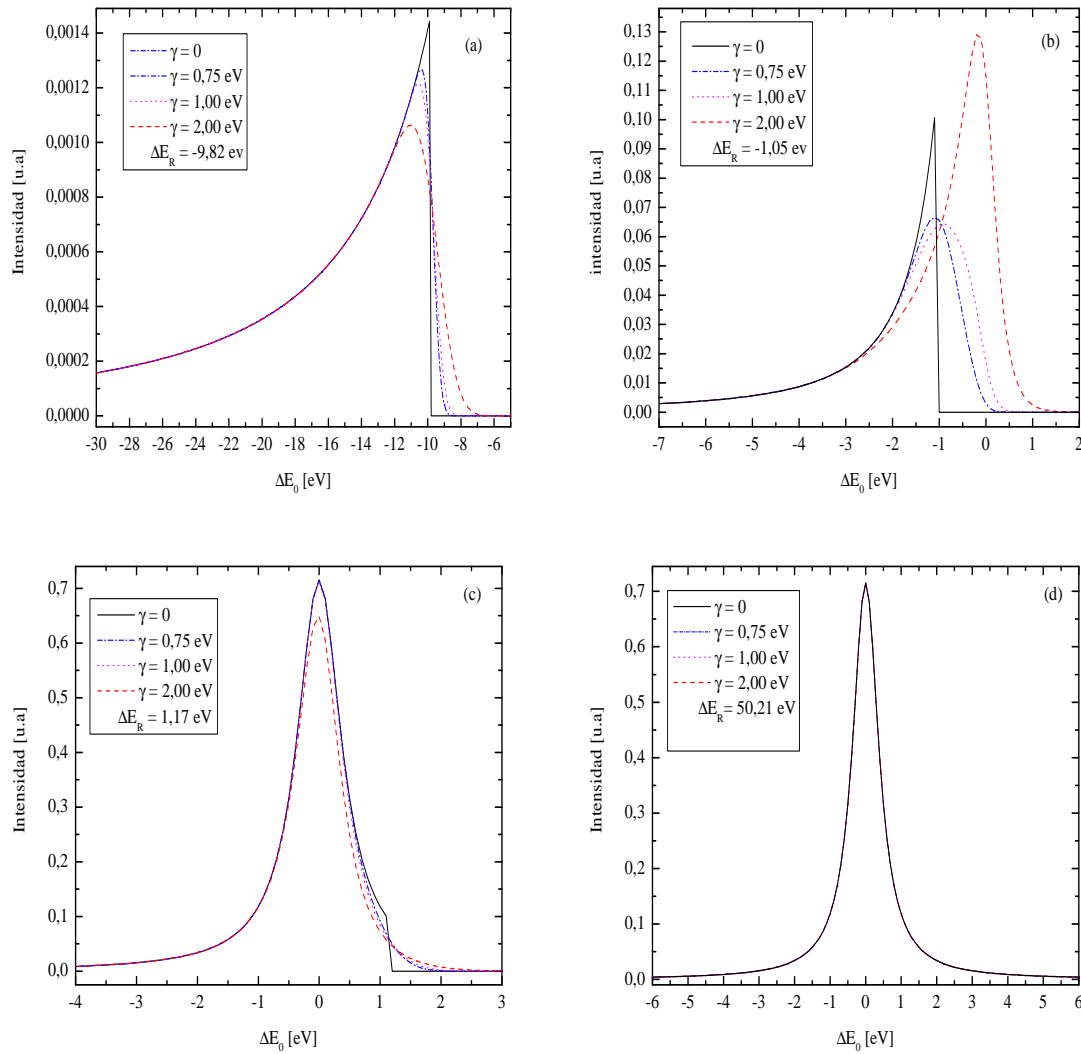
Como se vio en la sección 4.1 los espectros obtenidos a partir de la ec. (2.19) se convolucionaron con la resolución del analizador con la finalidad de obtener un resultado más realista. Sin embargo, la resolución del monocromador es otro factor experimental que contribuye a ensanchar el perfil del espectro RIXS. La sección eficaz RIXS convolucionada con la resolución del monocromador está dada por, la siguiente expresión:

$$\left. \frac{d^2\sigma(\Delta E_R, \Delta E_0)}{d\Delta E_0 d\Omega} \right)_{conv.monoc} = \int dx \frac{d^2\sigma(x, \Delta E_0)}{d\Delta E_0 d\Omega} R(x - \Delta E_R) \quad (4.4)$$

en donde se ha representado la función respuesta del monocromador por  $R(x - \Delta E_R) = \Phi(x - \Delta E_R; \gamma) = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\ln(2)}/\pi \exp\{-(x - \Delta E_R)/\gamma\}^2 \ln(2)\}$  y  $\gamma$  es el HWHM semiancho de la resolución. Para analizar los efectos de la resolución del monocromador se seguirá el modelo propuesto por [11], que asume que el estado final tiene vida media infinita, y la dependencia con  $\Delta(E_R)$  se aproxima por una función escalón  $\Theta(\Delta(E_R))$  en la ec. (2.19), a fin de simplificar la expresión final y poder realizar un estudio analítico. Bajo estas hipótesis, se obtiene, después de realizar la integración en la ec. (4.4):

$$\left. \frac{d^2\sigma(\Delta E_0, \Delta E_R)}{d\Delta E_0 d\Omega} \right)_{conv.monoc} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{1s}}{\Gamma_{1s}^2 + \Delta E_R^2} \lim_{\bar{\gamma} \rightarrow 0} \frac{1}{2} [1 + erf(\frac{\Delta E_0 - \Delta E_R}{\bar{\gamma}})] \quad (4.5)$$

donde  $\bar{\gamma} = \gamma/\sqrt{\ln(2)}$ . Se debe destacar que el caso de resolución ideal del monocromador corresponde a  $\bar{\gamma} \rightarrow 0$  lo que implica  $\frac{1}{2}[1 + erf(\frac{\Delta E_0 - \Delta E_R}{\bar{\gamma}})] \rightarrow \Theta(\Delta E_0 - \Delta E_R)$  donde  $\Theta$  es la función escalón. En la Fig. 4.12 se muestran los espectros de los procesos de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{3/2}$ ) obtenidos a partir de la ec. (4.5) para distintas resoluciones. Para obtener los espectros de los procesos de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{1/2}$ ) la ec. (4.5) debe ser evaluada en  $(\Delta E_0)' = \Delta E_0 - (\Omega_{2p_{3/2}} - \Omega_{2p_{1/2}})$  en donde  $\Omega_{2p_{3/2}} - \Omega_{2p_{1/2}}$  es la diferencia de energía de ligadura de los niveles de energía  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  del Ti; cabe destacar, que esta diferencia de energía sólo produce un desplazamiento del espectro hacia energías menores, sin deformar el perfil del mismo. Se observa que la influencia del monocromador en la región por debajo de la resonancia (Fig. 4.5 (a)) produce un aumento del FWHM del espectro y un corrimiento en la posición del máximo hacia energías menores. En la región de resonancia para energías por debajo del borde de absorción (Fig. 4.5 (b)) se puede observar que a medida que  $\gamma$  aumenta, el FWHM del espectro aumenta y la posición del máximo se corre hacia energías mayores. Además, se observa un crecimiento en la intensidad de la sección eficaz cuando la resolución del monocromador es  $2 eV$ , esto se puede deber al hecho de que la cola de altas energías del haz incidente pueden provocar excitaciones fluorescentes. Cuando la energía de incidencia está por encima del borde de absorción pero se mantiene todavía en la región de resonancia (Fig. 4.5 (c)) se observa una disminución en la intensidad y un aumento del FWHM para una resolución del monocromador  $2 eV$ . No se observan cambios en la intensidad, en la posición del máximo y ni en el FWHM para las demás resoluciones graficadas. En la región por encima de la resonancia (Fig. 4.5 (d)) no se observan cambios apreciables en la intensidad de la sección eficaz, en el FWHM ni en la posición del máximo.



**Fig. 4.5:** Efecto de la resolución del monocromador en los espectros teóricos para procesos  $(1s, 2p_{3/2})$ , obtenidos de acuerdo al modelo de la ec.(4.5).

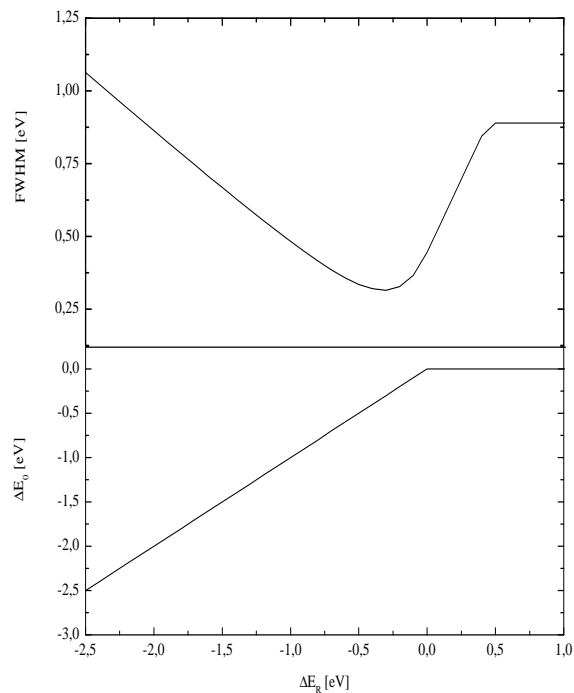
La sección eficaz dada por la ec. (4.5) en el caso de resolución ideal ( $\gamma \rightarrow 0$ ) produce un FWHM dado por [11]

$$FWHM(\Delta E_R) = \begin{cases} \Delta E_R + \sqrt{2\Delta E_R^2 + \Gamma_{1s}^2} & \Delta E_R < 0 \\ \Gamma_{1s} + \Delta E_R & \Gamma_{1s} \geq \Delta E_R \geq 0 \\ 2\Gamma_{1s} & \Delta E_R > \Gamma_{1s} \end{cases} \quad (4.6)$$

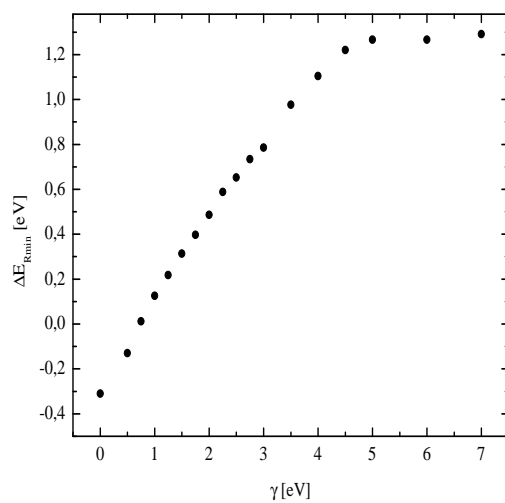
De la evaluación numérica de la ec (4.5) (en el caso de un monocromador ideal  $\bar{\gamma} \rightarrow 0$ ) el comportamiento de la posición del máximo del espectro RIXS es la siguiente: es lineal como función de la energía incidente relativa, cuando ésta toma valores negativos, y es constante cuando el valor de la energía de incidencia es positiva. Esto implica la aparición de un cambio en la pendiente que se da en  $\Delta E_{RC} = 0$ . De la ec. (4.6) el ancho del espectro RIXS presenta un mínimo para una energía de incidente relativa  $\Delta E_{R_{min}} = -\Gamma_{1s}/\sqrt{2}$  que no coincide con el cambio de pendiente en la dispersión del máximo del espectro, ver Fig. 4.6. En la Fig. 4.7 se puede observar el comportamiento del valor de energía incidente relativa que corresponde al FWHM mínimo,  $\Delta E_{R_{min}}$  en función de la resolución del monocromador  $\gamma$ , determinados a

partir de ec. (4.5), donde se puede observar un corrimiento hacia energías mayores de  $\Delta E_{R_{min}}$  a medida que  $\gamma$  aumenta para volverse constante a partir de 5 eV.

La resolución experimental del monocromador que se logró en este trabajo fue  $2\gamma = 0,71$  eV.



**Fig. 4.6:** FWHM del espectro RIXS dado por la ec. (4.6)(arriba) y comportamiento de la posición del máximo a partir de la evaluación numérica de la ec. (4.5) para resolución ideal del monocromador (abajo).



**Fig. 4.7:** Posición del mínimo del FWHM en función de la resolución del monocromador  $\gamma$ .

### 4.3. Comportamiento del FWHM del espectro RIXS

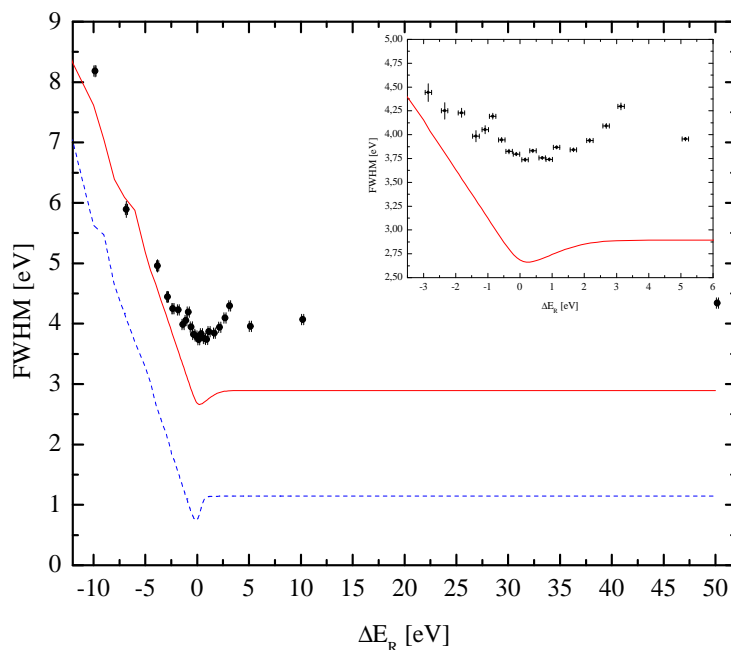
En la región de fluorescencia ( $(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}) \ll \Delta E_R$ ) se observa, para los espectros sin convolucionar, un valor de FWHM igual a  $2(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}) = 1,14 \text{ eV}$ , para los procesos  $(1s, 2p_{3/2})$ , ver Fig. 4.8 y de  $2(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{1/2}}) = 1,41 \text{ eV}$  para los procesos  $(1s, 2p_{1/2})$  ver Fig. 4.9. Este ancho no depende del valor de energía incidente, como era de esperar. Cuando se toma en cuenta la resolución del analizador, el valor del FWHM aumenta a  $2,89 \text{ eV}$  para procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y a  $3,07 \text{ eV}$  para los procesos  $(1s, 2p_{1/2})$ . Al igual que en el caso sin convolucionar, este valor no depende de la energía incidente. La diferencia entre el FWHM de los espectros teóricos convolucionados y el FWHM de los espectros teóricos sin convolucionar es de  $1,75 \text{ eV}$  para procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y de  $1,66 \text{ eV}$  para procesos  $(1s, 2p_{1/2})$ ; dicho aumento en el valor del FWHM en los espectros RIXS convolucionados se debe a la resolución del analizador. El comportamiento experimental del FWHM no coincide cuantitativamente con los valores teóricos obtenidos para ambos procesos, esto puede deberse a la resolución del monocromador. Se observa además que el FWHM experimental, en la región fluorescencia no depende de la energía de incidencia en ninguno de los dos procesos.

En la región de resonancia ( $-(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}) < \Delta E_R < \Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}$ ) el FWHM obtenido presenta un valor mínimo aproximadamente en  $FWHM_{min} = \Gamma_{1s} + 2\Gamma_{2p_{3/2}} = 0,70 \text{ eV}$  y su correspondiente valor de energía incidente relativa es  $(\Delta E_R)_{min} = 0$  en procesos  $(1s, 2p_{3/2})$ , ver Fig. 4.8 y para procesos  $(1s, 2p_{1/2})$   $FWHM_{min} = \Gamma_{1s} + 2\Gamma_{2p_{3/2}} = 0,97 \text{ eV}$  para  $(\Delta E_R)_{min} = 0$ , ver Fig. 4.9. Cuando a los espectros se los convoluciona con la resolución del analizador el  $FWHM_{min}$  aumenta y el valor de energía incidente relativa que corresponde al mínimo  $(\Delta E_R)_{min}$  se desplaza hacia energías mayores en ambos procesos. En los espectros experimentales el  $FWHM_{min}$  aumenta para ambos procesos ver Fig. 4.8 y Fig. 4.9. Se determinó el valor de energía incidente relativa  $(\Delta E_R)_{min}$  que corresponde a  $FWHM_{min}$ ; para este fin se utilizó una función de ajuste, los resultados se muestran en la tabla 4.1.

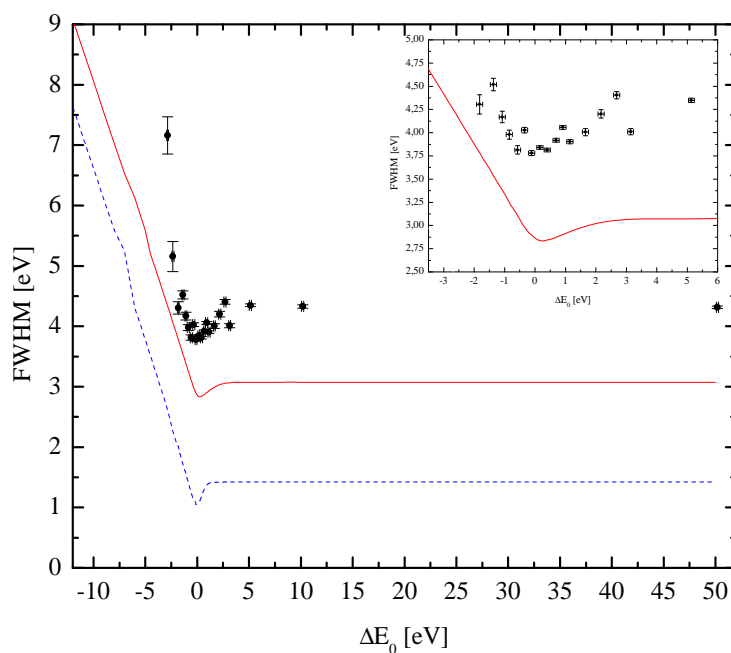
**Tabla 4.1:** Energía incidente relativa mínima  $(\Delta E_R)_{min}$  que corresponde a  $FWHM_{min}$  para los procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$ .

Proceso	$(\Delta E_R)_{min}$
$(1s, 2p_{3/2})$	$(0,3 \pm 0,1) \text{ eV}$
$(1s, 2p_{1/2})$	$(0,2 \pm 0,1) \text{ eV}$

El corrimiento de  $(\Delta E_R)_{min}$  hacia de energías mayores en el proceso  $(1s, 2p_{3/2})$  se puede deber a la resolución del monocromador (la cual se estimó en  $2\gamma = 0,71 \text{ eV}$ ) tal como se expuso en la sección 4.2. En la región por debajo de la resonancia ( $-(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}) \gg \Delta E_R$ ) se observa un crecimiento abrupto del FWHM a medida que la energía de incidencia disminuye para ambos procesos de dispersión inelástica  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$ . Esto se debe a que el modelo propuesto [10] produce un espectro con un pico en  $(\Delta E_o = \Delta E_R)$  para procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(\Delta E_o = \Delta E_R - (\Omega_{2p_{3/2}} - \Omega_{2p_{1/2}}))$  para procesos  $(1s, 2p_{1/2})$ . El ancho de estos espectros está compuesto de  $\Gamma_{2p_j}$  hacia energías mayores y una caída de la forma  $(\Delta E_o)^{-2}$  hacia energías menores. Esta caída  $(\Delta E_o)^{-2}$  se debe a los estados del continuo, pues en este régimen el electrón excitado puede tomar cualquiera de los valores de energía entre 0 y  $\hbar\omega_1 - \Omega_{2p_j} - E_F$ , provocando este aumento en el FWHM. Debe notarse que la intensidad de los picos disminuye abruptamente, mientras que la cola de baja energía para el proceso  $(1s, 2p_{3/2})$  tiende a superponerse con la cola de bajas energías de los procesos  $(1s, 2p_{1/2})$  a medida que  $\Delta E_R$  disminuye, ver Fig. 3.6. Todas estas características se pueden ver también en los resultados experimentales. Podemos decir entonces que los rasgos más salientes del FWHM experimental, se condicen con los resultados que predice el modelo por [10] en forma cualitativa, si se tiene en cuenta el efecto de la convolución con el analizador.



**Fig. 4.8:** Ancho (FWHM) del espectro para el proceso de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{3/2}$ ) en función de la energía incidente relativa. (·) experimento, (—) teoría convolucionada, (---) teoría sin convolucionar.



**Fig. 4.9:** Ancho (FWHM) del espectro para el proceso de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{1/2}$ ) en función de la energía incidente relativa. (·) experimento, (—) teoría convolucionada, (---) teoría sin convolucionar.

#### 4.4. Comportamiento de la posición del máximo del espectro RIXS

En las Fig. 4.10 y Fig. 4.11 se muestra el comportamiento de la posición del máximo en función de la energía incidente, relativa al borde de absorción  $K$  para los procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$  respectivamente. Se observa un comportamiento lineal de la posición del máximo en los espectros RIXS para energías por debajo del borde de absorción para ambos procesos, tanto en los comportamientos teóricos como así también en los experimentales. Cabe destacar que el modelo teórico de la ec. (4.5) con  $\gamma = 0$  predice una recta con pendiente uno ( $\Delta E_R = \Delta E_0$ ), para  $\Delta E_R < 0$  y  $\Delta E_0 = 0$  si  $\Delta E_R > 0$ . Para energías de incidencia por encima del borde de absorción ( $\Delta E_R > (\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_j})$ ) se observa en el modelo teórico de la ec. (2.19) que la posición del máximo es constante ( $\Delta E_o = 0$ ) para procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y ( $\Delta E_o = (\Omega_{2p_{3/2}} - \Omega_{2p_{1/2}}) = -6,0 \text{ eV}$ ) para procesos  $(1s, 2p_{1/2})$ ; esto se debe a que para esas energías se está en el régimen fluorescente. Aquí también se observa un muy buen acuerdo con los datos experimentales, tanto cualitativa como cuantitativamente. Asimismo, se calculó la intersección de la recta para energías fuera de la región de resonancia ( $\Delta E_R \ll -(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_j})$ ) con el valor constante para energías en la región de fluorescencia. A esta intersección se llamó  $(\Delta E_R)_c$ , los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2:** Energía incidente relativa para la cual se produce el cambio de pendiente  $(\Delta E_R)_c$  para los procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$ .

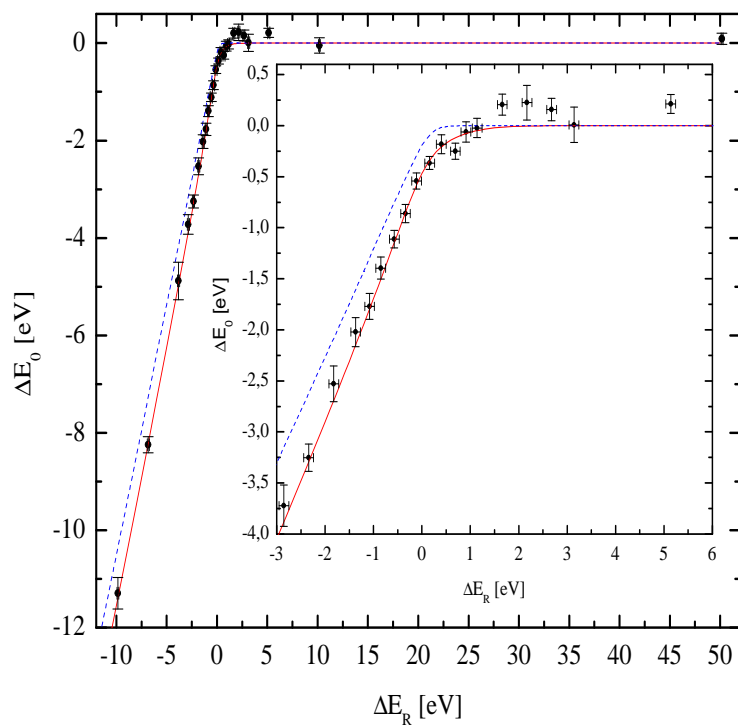
Proceso	$(\Delta E_R)_c$
$(1s, 2p_{3/2})$	$(0,55 \pm 0,05) \text{ eV}$
$(1s, 2p_{1/2})$	$(0,63 \pm 0,07) \text{ eV}$

La diferencia de energía incidente relativa entre la posición de intersección y la posición del  $FWHM_{min}$  para los procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$ , se muestran en la Tabla 4.3.

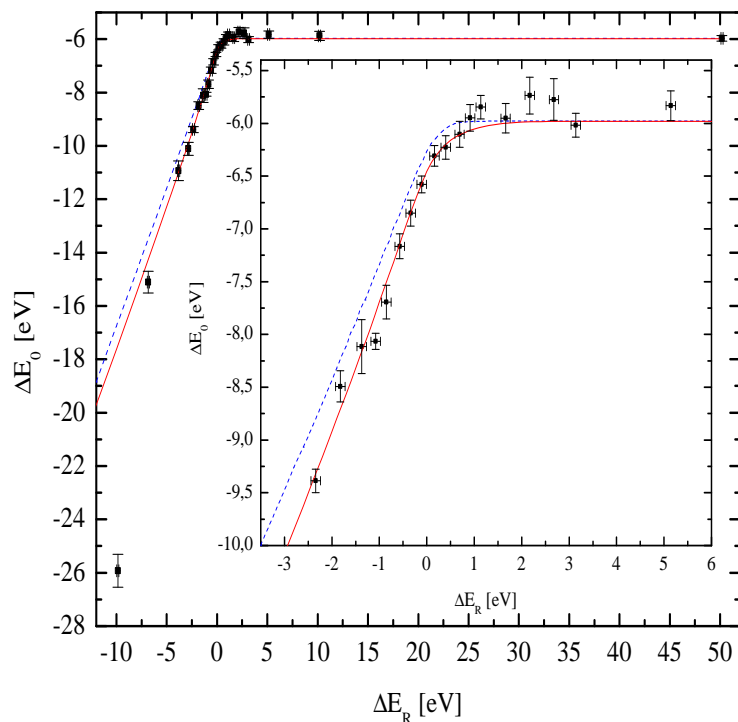
**Tabla 4.3:** Diferencia de energía incidente relativa entre la posición del cambio de pendiente  $(\Delta E_R)_c$  y la posición del  $FWHM_{min}$  para los procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$ .

Proceso	$(\Delta E_R)_c$
$(1s, 2p_{3/2})$	$(0,3 \pm 0,1) \text{ eV}$
$(1s, 2p_{1/2})$	$(0,4 \pm 0,1) \text{ eV}$

El valor de la diferencia para el proceso  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$  están en acuerdo con el valor predicho por el simple modelo [11], dado por  $\Gamma_{1s}/\sqrt{2} = 0,31 \text{ eV}$  para este caso particular.



**Fig. 4.10:** Posición del máximo para el proceso de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{3/2}$ ) en función de la energía incidente relativa al borde de absorción K. (·) experimento, (—) teoría convolucionada, (---) teoría sin convolucionar.



**Fig. 4.11:** Posición del máximo para el proceso de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{1/2}$ ) en función de la energía incidente relativa al borde de absorción K. (·) experimento, (—) teoría convolucionada, (---) teoría sin convolucionar.



## 4.5. Comportamiento de la sección eficaz integrada

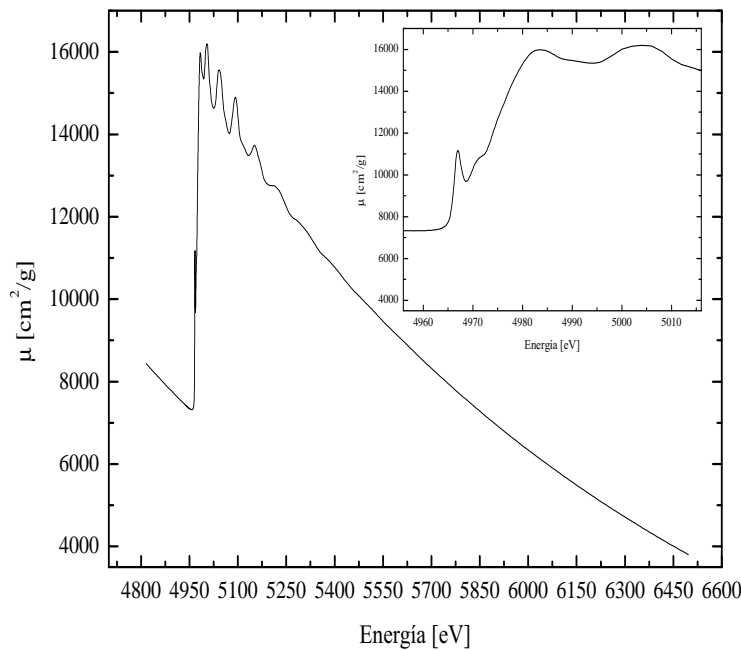
La sección eficaz RIXS integrada relativa, a la sección eficaz fluorescente  $K_{\alpha 1}$ , cuando se tienen en cuenta correcciones por efectos de atenuación, puede ser determinada de la siguiente expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{\frac{\mu(E_0^{RIXS})}{\cos(\varphi_1)} + \frac{\mu(\bar{E})}{\cos(\varphi_2)}}{\frac{\mu(E_0^{FLUO})}{\cos(\varphi_1)} + \frac{\mu(E_{FLUO})}{\cos(\varphi_2)}} \right] \frac{\int I_{RIXS}^N(E, \phi) dE}{\int I_{FLUO}^N(E, \phi) dE} \quad (4.7)$$

donde

- $E_0^{RIXS}$  es la energía incidente para cada espectro RIXS.
- $\bar{E}$  es la energía dada por  $E_0^{RIXS} - (\Omega_{1S} + \varepsilon_F)$ , la cual es aproximadamente igual a la energía del máximo del espectro RIXS,
- $E_0^{FLUO}$  es la energía incidente para el espectro fluorescente  $K_{\alpha 1}$  que se usó de referencia (en este caso la energía de incidencia fue de  $5016,35eV$ )
- $E_{FLUO}$  es la energía correspondiente a la línea de emisión fluorescente  $K_{\alpha 1}$ .
- $\mu(E)$  es el coeficiente de atenuación evaluado en las energías definidas anteriormente.
- $\varphi_1$  y  $\varphi_2$  son los ángulos que forman el haz incidente y haz saliente con la normal de la muestra, en nuestro caso se usó una geometría de  $(45^\circ-45^\circ)$  lo que implica  $\cos(\varphi_1) = \cos(\varphi_2) = \sqrt{2}/2$ .
- $I_{FLUO}^N$  es la intensidad del detector principal normalizada a la intensidad del monitor para el espectro fluorescente.
- $I_{RIXS}^N$  es la intensidad del detector principal normalizada a la intensidad del monitor para el espectro RIXS.

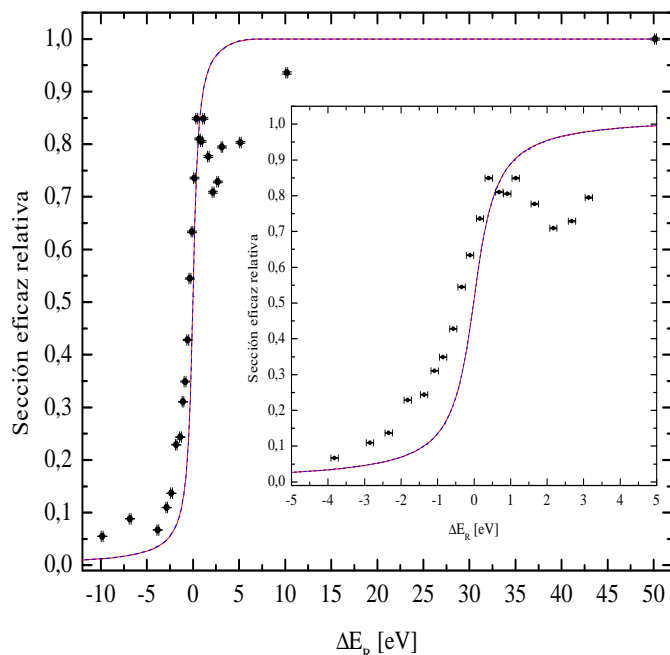
Los coeficientes de atenuación  $\mu(E)$  que se utilizaron para la evaluación de la ec. (4.7) se obtuvieron a partir de un espectro de absorción medido en geometría de transmisión en el *beamline* X18-B del NSLS (National Synchrotron Light Laboratory), [22]. Los valores de  $\mu(E)$  se expresaron en unidades absolutas utilizando dos valores de referencia para el coeficiente de atenuación para un átomo aislado ( $100eV$  por debajo y  $800eV$  por encima de borde  $K$ , lejos de la región de oscilaciones de EXAFS más importantes). Estos valores de referencia se obtuvieron con el programa XCOM [23]. El coeficiente de atenuación se muestra en la Fig. 4.12.



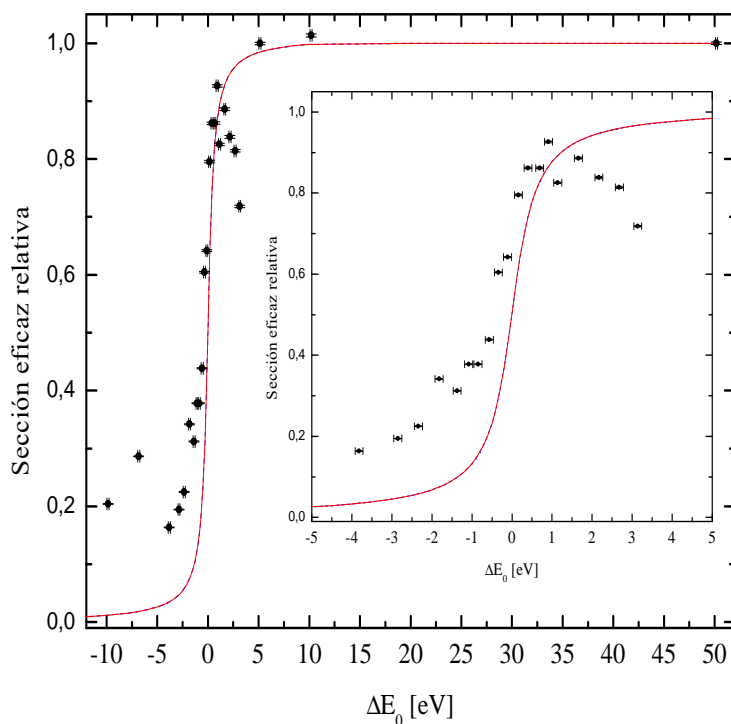
**Fig. 4.12:** Coeficiente de atenuación en unidades absolutas obtenido a partir del espectro de atenuación.

En la Fig. 4.13 y Fig. 4.14 se pueden ver las secciones eficaces correspondientes a los procesos de dispersión inelástica ( $1s, 2p_{3/2}$ ) y ( $1s, 2p_{1/2}$ ).

El modelo teórico propuesto por [10] predice el siguiente comportamiento de la sección eficaz integrada, para ambos procesos, en las distintas regiones de interés: por debajo de la región de resonancia ( $\Delta E_R \ll -(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}})$ ) se observa un aumento suave de la sección eficaz integrada, luego se observa un crecimiento abrupto en la región de resonancia ( $-(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}) < \Delta E_R < \Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}$ ), para finalmente volverse constante en la región de fluorescencia ( $\Delta E_R \gg -(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}})$ ). La fuerte discrepancia con los datos experimentales se debe al modelo teórico, el mismo, fue desarrollado para un átomo aislado, y asume una densidad de estados constantes. En particular no predice el pico de estructura fina que se observa en los espectros experimentales en  $0,9eV$ . Este pico se puede asignar a las transiciones dipolares  $1s \rightarrow 4p$ . A esta estructura se la puede observar en el espectro de absorción XANES, medido en condición de fluorescencia (ver Fig 3.3) y en modo de transmisión (ver Fig. 4.12).



**Fig. 4.13:** En la figura se muestra el comportamiento de la sección eficaz integrada relativa a la línea de emisión fluorescente  $K_{\alpha_1}$ , para el proceso de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{3/2}$ ) en función de la energía incidente. (·) experimento, (—) teoría.



**Fig. 4.14:** En la figura se muestra el comportamiento de la sección eficaz integrada relativa a la línea de emisión fluorescente  $K_{\alpha_1}$ , para el proceso de dispersión inelástica resonante ( $1s, 2p_{1/2}$ ) en función de la energía incidente. (·) experimento, (—) teoría.

# Capítulo 5

## Conclusiones y perspectivas futuras

### 5.1. Conclusiones

En este trabajo se estudiaron los procesos  $(1s, 2p_{3/2})$  y  $(1s, 2p_{1/2})$  de dispersión inelástica resonante de rayos x de alta resolución en Ti pudiéndose concluir lo siguiente:

- Forma del espectro de dispersión inelástica resonante: En la región por debajo de la resonancia ( $\Delta E_R \ll (\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}})$ ), los espectros RIXS mostraron una caída suave. El pico RIXS en  $\Delta E_0 \simeq \Delta E_R$  pierde peso espectral respecto de la cola de bajas energías a medida que disminuye  $\Delta E_R$  en la región RIXS. Se observa un cambio abrupto en la intensidad de los espectros medidos cuando se pasa del régimen resonante al régimen fluorescente.
- Comportamiento del FWHM del espectro RIXS: Cuando la energía de incidencia relativa está en la región de resonancia  $-(\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}}) < \Delta E_R < (\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}})$ , el FWHM presenta un valor mínimo, cuya posición está desplazada con respecto al cambio de pendiente en la dispersión del máximo. Este desplazamiento se pudo explicar en base a un modelo simplificado para la sección eficaz propuesto por Gel'mukhanov y Ågren [11]. En la región de fluorescencia ( $\Delta E_R \ll (\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p_{3/2}})$ ) el FWHM se vuelve constante como era de esperar. El FWHM es muy sensible a la resolución del monocromador en la cercanía de la región de resonancia, como se sugiere en [11], ya que si la resolución del monocromador no es buena ( $\gg \Gamma_{1s}$ ), la cola de alta energía de la distribución de fotones incidentes produce excitaciones fluorescentes, que originan un aumento del FWHM; esto podría explicar las diferencias entre los valores experimentales y teóricos en la región  $\Delta E_R \sim 0$ .
- Comportamiento de la posición del máximo del espectro RIXS: La dispersión de la posición del máximo resultó ser lineal en región por debajo de la resonancia y toma un valor constante en la región de fluorescencia, de acuerdo a lo que se espera a partir de imponer conservación de energía en el proceso RIXS con  $\Gamma_{2p_j} = 0$  y suponer un haz incidente idealmente monocromatizado.
- Comportamiento de la Sección eficaz integrada del espectro RIXS: La Sección eficaz integrada relativa mostró un crecimiento abrupto en la región de resonancia. La aparición de un pico de estructura fina a los 0,9 eV puede deberse a transiciones dipolares  $1s \rightarrow 4p$ . Este pico de estructura fina en la sección eficaz integrada no es predicho por el modelo [10], debido a que no consideran transiciones discretas, en el modelo atómico, o bien debido a que considera una densidad de estados desocupados constante por encima del nivel de Fermi.

A pesar de la simpleza del modelo [10], este sirvió para interpretar cualitativamente los resultados experimentales obtenidos de la misma manera que para procesos (1s,3p) [24].

## **5.2. Perspectivas futuras**

En trabajos subsiguientes se debería tener en cuenta la convolución de la sección eficaz RIXS de acuerdo al modelo de ref. [10] con la resolución del monocromador para una comprensión más realista de la evolución del espectro RIXS con la energía de excitación.

Se debería verificar la estabilidad del monocromador y del analizador a lo largo del experimento. Estudios de anisotropía, tanto de la sección eficaz como de la muestra para energías incidentes en (y próximas a) la condición de resonancia, esto se puede realizar debido a la versatilidad de diseño de la estación experimental XRD1 del LNLS.

Estudio de la posibilidad de extracción de la densidad de estados desocupados a partir de espectros de dispersión inelástica resonante de rayos x duros, sin los efectos de ensanchamiento debido a la vida media del hueco en una capa atómica interna, como fue llevado a cabo en experimentos RIXS de rayos x blandos [18] y [25].

# Bibliografía

- [1] P. Nozières and E. Abrahams, Phys. Rev. B **10**, 3099 (1974).
- [2] C.J. Spark, Jr., Phys. Rev. Lett. **33**, 262 (1974).
- [3] W.Schülke, Inelastic scattering by electron excitations, *Handbook on Synchrotron Radiation*, cap. 15, ed. por G. Brown y D.E. Moncton (North Holland, Amsterdam, 1991) p.565.
- [4] K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Suortti, S.P. Collins, M.J. Cooper y D. Laundry J. Phys.: Condens. Matter **1**, 5955 (1989).
- [5] K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, S. Maekawa, M. Hoesch, K. Kuzushita, M. Tsubota, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami y K. Yamada. Phys. Rev. Lett. **94**, 207003 (2005).
- [6] A. Kotani y S.Shin, Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- [7] F. de Groot y A. Kotani, Resonant x-ray Emission Spectroscopy, en *Core Level Spectroscopy of Solids*, Cap 8 (Taylor & Francis, 2008)
- [8] K. Hämäläinen, D.P. Siddons, J.B. Hastings y L.E. Berman, Phys. Rev. Lett. **67**, 2850 (1991).
- [9] H. Hayashi et al., Phys. Rev. B **68**, 045122 (2003).
- [10] P. Eisenberger, P.M. Platzman, H. Winick, Phys. Rev. Lett. **36**, 623 (1976).
- [11] F. Gel'mukhanov y H. Ågren. Phys. Report **312**, 87-330 (1999).
- [12] J.J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, Chap 2, (Addison & Wesley, Reading (Mass.) 1967).
- [13] P. Suortti, Phys. Stat. Sol. (b) **91**, 657 (1979).
- [14] P. Eisenberger, P.M. Platzman, H. Winick, Phys. Rev. B **13**, 2377 (1976).
- [15] G. Tirao, G. Stutz y C. Cusatis J. Synchrotron Rad. **11**, 335 (2004).
- [16] C. Cusatis, M. Kobayashi Franco, E. Kakuno, C. Giles, S. Morelhão, V. Mello Jr y I. Mazzaro, J. Synchrotron Rad. **5**, 491 (1998).
- [17] J.A. Bearden, Rev. Mod. Phys. **67**, 78 (1967).
- [18] J. Szlachetco, J-CI. Douse, M. Berset, K. Fennane, M. Szlachetco, J. Hoszowska, R. Barrett, M.Pajek y A. Kubala-Kukus, Phys. Rev. A **75**, 022512 (2007).
- [19] J.L. Campbell y T. Papp, Atomic Data and Nuclear Data Tables **77**, 1 (2001).

- [20] J.A. Bearden y A.F. Burr, Rev. Mod. Phys. **67**, 125 (1967).
- [21] G. Stutz, comunicación privada.
- [22] S. Khalid, comunicación privada.
- [23] X-COM photo cross section database. NIST standard database 8; <http://www.nist.gov/physlab/data/xcom/index.cfm>.
- [24] Leani, Juan José Trabajo especial: **Estudio de dispersión inelástica Resonante  $1s3p$  de Rayos X en Cr, Mn y compuestos de Cr con alta resolución en Energía**, FaMAF, UNC, Diciembre de 2007.
- [25] J. Szlachetco, J-CI. Douse, J. Hoszowska, M.Pajek, R. Barrett, M. Berset, K. Fennane, A. Kubala-Kukus y M. Szlachetco, Phys. Rev. Lett. **97**, 073001 (2006).