

Excitación de electrones K del Li a baja transferencia de momento por dispersión inelástica de rayos X en LiH

Li K-shell electron excitation at low momentum transfer by inelastic X ray scattering in LiH

O.A. Paredes Mellone ^{a*}, S.A. Ceppi ^{a,b}, P.P. Arneodo Larochette ^c, G.E. Stutz ^{a,b}

^a Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF) – Universidad Nacional de Córdoba (UNC)
Medina Allende s/n – Córdoba – Argentina

^b Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG) – CONICET - UNC.
Medina Allende s/n – Córdoba – Argentina

^c Centro Atómico Bariloche (CAB) – CONEA.
Avda. E. Bustillo km 9.5 – S.C. de Bariloche – Río Negro – Argentina.

Recibido: 22/04/15; aceptado: 22/06/15

Se presenta un estudio del espectro de excitaciones de electrones de coraza K del Li en LiH mediante dispersión inelástica de rayos x medido en alta resolución. La contribución de los electrones de coraza se extrae del espectro medido y su análisis se realiza por medio de simulaciones *ab initio*. La estructura fina próxima al borde de absorción en el espectro medido se interpreta en términos de los canales de excitación habilitados, para el valor del momento transferido al sistema, y la densidad de estados proyectada en simetría. Los efectos del hueco de coraza generado en el proceso de dispersión son apreciables. La contribución de transiciones dipolares predomina en el espectro medido. Se observa un corrimiento químico de 2.2eV del borde K del Li a energías mayores respecto del Li metálico.

Palabras clave: dispersión inelástica de rayos x, borde K de Li, estructura fina.

A study of the excitation spectrum of core electrons of Li in LiH using high resolution inelastic x-ray scattering is presented. The core electron contribution is extracted from the whole excitation spectrum and the analysis is accomplished by means of *ab initio* simulations. The near edge fine structure of the spectrum is interpreted in terms of the excitation channels allowed for the momentum transfer value, and the symmetry projected density of states. Core-hole effects were found to be appreciable. The main contribution to the spectrum is associated to dipole transitions to empty *p*-states. A Li K edge chemical shift of 2.2eV to higher energies is observed relative to that of metallic Li.

Keywords: inelastic x-ray scattering, Li K edge, fine structure

I. INTRODUCCIÓN

Con el surgimiento de intensas fuentes de radiación X de sincrotrón, la técnica espectroscópica de dispersión inelástica de rayos X (IXS) ha captado un creciente interés debido a la posibilidad de llevarse a cabo experimentos con alta resolución en energía y alto flujo de fotones. Esta técnica espectroscópica permite investigar excitaciones electrónicas así como propiedades de estado fundamental de sistemas de electrones en la materia condensada⁽¹⁾. La información específica que puede obtenerse depende de la relación entre la energía y el momento transferidos al sistema en el proceso de interacción⁽¹⁾. Cuando la energía transferida al sistema es próxima a la energía de ligadura de un electrón de capa interna, éste es promovido a un nivel desocupado y pueden estudiarse los estados excitados de coraza del sistema. Este proceso se conoce también como dispersión Raman de rayos X (XRS).

Los hidruros de metales livianos, en particular aquellos pertenecientes a los grupos I-III de las primeras

filas de la tabla periódica, podrían satisfacer los requerimientos de alta densidad gravimétrica de hidrógeno necesarios para el desarrollo de materiales compactos almacenadores de hidrógeno⁽²⁾. En los últimos años se ha avanzado en el estudio teórico de la estructura electrónica, estados excitados y propiedades ópticas de estos hidruros⁽³⁾. La espectroscopia por dispersión inelástica de rayos X, en el régimen de baja transferencia de energía y momento, puede contribuir al entendimiento de estos sistemas con información experimental fundamental que permita verificar las predicciones de estos modelos teóricos.

En este trabajo se presentan mediciones de un espectro de dispersión inelástica de una muestra de LiH policristalino, a baja transferencia de momento, medido con alta resolución en energía y momento. Del mismo se extrae la contribución de los electrones de coraza o espectro de dispersión Raman de rayos X del borde K del Li y por medio de cálculos de espectros XRS *ab initio*, con el programa FEFF9⁽⁴⁾, se analiza el espectro en términos de los canales de excitación habilitados para

* oparedes@famaf.unc.edu.ar.

los valores de energía y momento transferidos al sistema.

II. EXPERIMENTO

Las mediciones fueron realizadas en la línea XDS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), en Campinas, Brasil. El montaje de la línea consiste en un *wiggler* superconductor operado a 3.5T como fuente de radiación, y la configuración óptica empleada estuvo compuesta por un espejo colimador de Rh, dos cristales monocromadores Si(111) plano y Si(111) con focalización sagital, y un espejo focalizador cilíndrico de Rh. En la estación experimental se utilizó un espectrómetro tipo Johann en geometría de Rowland, con un cristal analizador Si(110), de radio de curvatura $R=410\text{mm}$, con focalización esférica operado en condición próxima a la retrodifracción ($\theta_B=88.58^\circ$).

La muestra empleada fue una pastilla de LiH policristalino de masa $m = 649\text{g}$, espesor $e = 8.5\text{mm}$, y densidad $\rho = 0.78\text{g/cm}^3$. Dada la alta reactividad de este compuesto con la humedad del ambiente, la muestra se mantuvo en una cámara de atmósfera controlada con flujo constante de N_2 durante las mediciones.

Se utilizó geometría inversa, es decir se realizó un barrido en la energía incidente manteniendo fijo el valor de la energía analizada. A fin de reducir los efectos del espesor de la muestra en la resolución del analizador⁽⁵⁾, se realizaron las mediciones en geometría horizontal (plano de dispersión coincidente con el plano de la órbita de los electrones). El espectro se midió en geometría de transmisión simétrica, para un ángulo de dispersión $\phi = 18.5^\circ$ (que corresponde a un momento transferido $q = 0.83 \text{ a.u.}$).

En estas condiciones la energía de la línea elástica, para el valor de θ_B empleado y utilizando la reflexión de sexto orden Si(660), resulta $E_0=9688.45\text{eV}$ con una correspondiente resolución total en energía y momento de 1.78eV y 0.28 a.u. , respectivamente.

III. PROCESAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES.

En la figura 1 se muestra la distribución de la intensidad dispersada por la muestra en función de la energía transferida. La misma se normalizó a la intensidad de la radiación incidente detectada en el monitor para corregir por fluctuaciones en el haz incidente. Luego, se le sustrajo el fondo de radiación constante determinado por la intensidad media detectada a energías menores a la línea elástica y, finalmente, se aplicaron correcciones dependientes de la energía asociadas a atenuaciones en aire, ventanas de *Kapton* y tramos en atmósfera de N_2 en la cámara y en la muestra. En el máximo del espectro de coraza se detectaron $\sim 4 \times 10^4$ cuentas en 20 segundos.

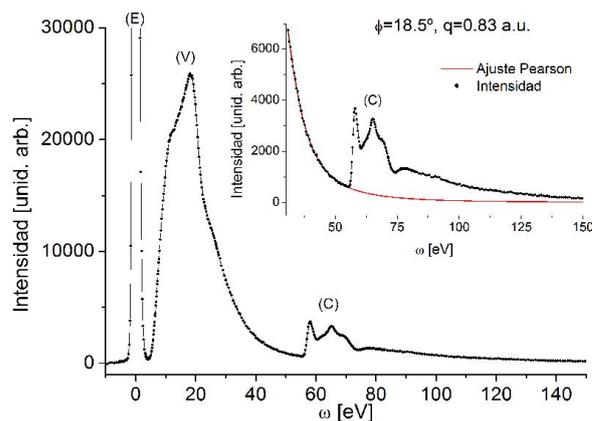


Figura 1. Espectro IXS medido (normalizado y corregido) para un ángulo de dispersión $\phi=18.5^\circ$. Se pueden observar las estructuras asociadas a excitaciones de electrones de valencia (V) y coraza (C), así como la línea de dispersión elástica (E) (cortada). Inset: Región del espectro donde se observa la contribución de los electrones de coraza del Li y la función de Pearson ajustada.

Para extraer la contribución de los electrones de coraza del espectro total, se empleó el procedimiento de Sternemann *et al.*⁽⁶⁾. En la región comprendida entre 30eV y 55eV de energía transferida se ajustó una función de Pearson

$$P(\omega) = \beta_1 [\beta_2^2 (\omega - \beta_2)^2 + 1]^{-\beta_4} \quad (1)$$

donde β_i son parámetros de ajuste. Una vez ajustada esta función, se extrapoló a energías mayores para luego sustraerla del espectro total y así obtener el espectro de dispersión Raman de rayos X por electrones K (ver figura 3).

IV. TEORIA Y SIMULACIONES

a. Teoría

La cantidad de interés en un experimento de dispersión inelástica de rayos X es la sección eficaz doblemente diferencial, que en la aproximación no relativista viene dada por⁽¹⁾

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} S(\vec{q}, \omega) \quad (2)$$

donde $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} = r_0^2 (\vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\epsilon}_2)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1}$, es la sección eficaz de Thomson y describe el acoplamiento del sistema con la radiación incidente, de energía ω_1 y polarización $\vec{\epsilon}_1$, y la radiación dispersada ($\{\vec{\epsilon}_2, \omega_2\}$), siendo r_0 el radio clásico del electrón. La cantidad dependiente exclusivamente del sistema dispersor es el factor de estructura dinámico $S(\vec{q}, \omega)$, y es una función del momento \vec{q} y energía ω transferidos al sistema.

En una generalización del método de dispersión múltiple en espacio real (RSMS), un método *ab initio* de funciones de Green extensamente desarrollado para el cálculo de espectros de absorción de rayos X^(7, 8), la contribución al factor de estructura dinámico por electrones de coraza se puede escribir en términos de una matriz de transición $M_L(\vec{q}, E)$, donde E y \vec{q} son la energía y el momento del fotoelectrón generado en el proceso de dispersión y $L=(l, m)$ son sus números cuánticos angulares, y una matriz de dispersión múltiple

$\rho_{L,L'}(E)$ que describe los procesos de dispersión del fotoelectrón dentro del sistema a la energía de excitación E ,

$$S(\vec{q}, \omega) = \sum_{L,L'} M_L(\vec{q}, E) \rho_{L,L'}(E) M_{L'}(\vec{q}, E) \cong \sum_l (2l+1) |M_l(\vec{q}, E)|^2 \rho_l(E) \quad (3)$$

donde la última aproximación es válida para sistemas con simetría cúbica o policristales⁽⁹⁾ y $\rho_l(E)$ es la densidad local de estados (IDOS) proyectada en simetría en el sitio del átomo dispersor. Luego, es posible describir e interpretar la sección eficaz, y por lo tanto el espectro medido, en términos de los canales de excitación habilitados para los valores de energía E y momento \vec{q} transferidos.

b. Simulaciones de espectros XRS

Se realizaron cálculos *ab initio* de espectros XRS del borde K de LiH, para un valor de momento transferido $q = 0.83 \text{ a.u.}$, promediado en direcciones, con el programa FEFF9⁽⁴⁾. Este paquete de códigos utiliza el formalismo RSMS.

El programa requiere de una descripción estructural del sistema dispersor que en este caso fue suministrada con el programa ATOMS⁽¹⁰⁾ a partir de datos cristalográficos de LiH obtenidos de la base de datos ICSD (#187680⁽¹¹⁾). El LiH es un sistema cúbico, con grupo espacial Fm-3m y pertenece a la familia estructural de la sal de roca, con parámetro de red 4.08 \AA . El programa ATOMS se utilizó para generar una lista de las posiciones atómicas de los sitios de la red, en un sistema de coordenadas cartesianas, centrado en el átomo dispersor dentro de un radio de 10 \AA . Para ese valor del radio corresponden ~ 500 sitios en el sistema, número para el cual se observa una convergencia en los cálculos de los espectros simulados.

Un aspecto fundamental en el cálculo de los espectros es el tratamiento de los efectos del hueco de coraza generado en el proceso de dispersión. En la figura 2 se muestran espectros simulados sin considerar el hueco de coraza y teniendo en cuenta los efectos del hueco en la aproximación *Final State Rule* (FSR)⁽⁹⁾.

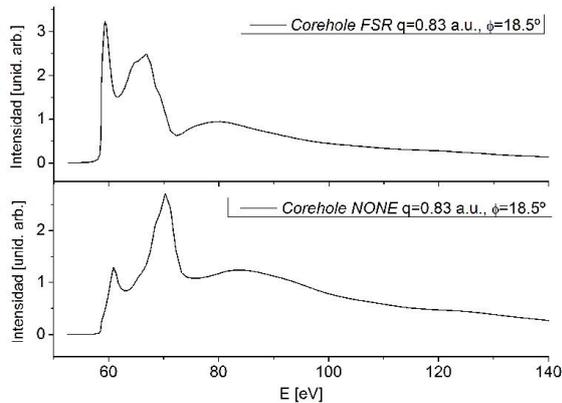


Figura 2. Espectros XRS simulados con efectos del hueco de coraza en la aproximación *Final State Rule* (*Superior*) y sin considerar efectos del hueco de coraza (*Inferior*).

Para una explicación más detallada de la aproximación FSR aplicada a XAS el lector puede remitirse a Rehr *et. al* 2000⁽⁷⁾, y a Soininen *et. al* 2001⁽⁹⁾ para su adaptación a XRS. Sintéticamente, dentro de la aproximación de la regla oro de Fermi la contribución de un nivel de coraza i al factor de estructura dinámico viene dada por⁽⁹⁾

$$S_i(\vec{q}, \omega) = \sum_f \left| \langle f | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega + E_i - E_f) \quad (4)$$

donde E_i (E_f) son las energías de cuasipartícula del estado inicial (final). Dentro de la aproximación de electrón independiente y la regla FSR los estados finales $\equiv |f\rangle$ del electrón dispersado se describen como autoestados del Hamiltoniano de estado final en presencia de un hueco de coraza apantallado adiabáticamente. Esta es una ecuación de Dyson donde la autoenergía del sistema tiene en cuenta las pérdidas inelásticas del electrón dispersado que se desplaza dentro del sistema^(7,9), y el estado inicial $\equiv |i\rangle$ del sistema es un nivel de coraza interno del Hamiltoniano inicial de estado fundamental sin el hueco.

IV. ANÁLISIS, DISCUSIONES Y RESULTADOS

En la figura 3 se presentan los espectros XRS simulado y medido. En primer lugar se observa que la energía del borde K del Li en el espectro medido se encuentra a $E_K = 57.0 \text{ eV}$. Esto corresponde a un corrimiento químico de 2.2 eV a energías mayores respecto del Li metálico⁽¹²⁾, consecuencia de la diferencia en los entornos del átomo dispersor en ambos sistemas.

En cuanto a las formas espectrales se puede notar que las estructuras observadas en el espectro medido han sido reproducidas en los cálculos, con pequeñas diferencias en algunos detalles en la estructura fina y las intensidades relativas de las mismas.

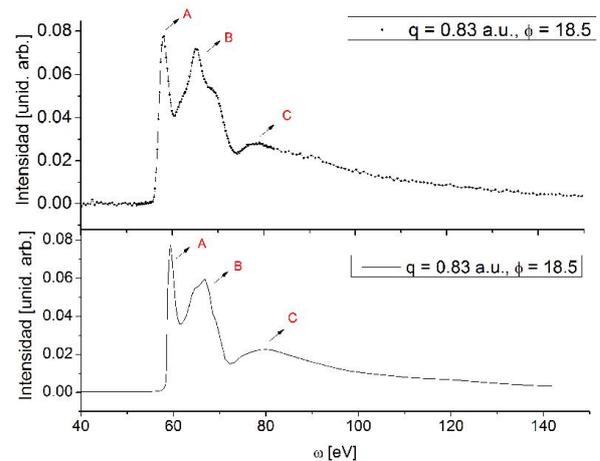


Figura 3. Espectro XRS de excitaciones de electrones K del Li en LiH medido (*Superior*) y simulado (*Inferior*).

Se puede apreciar el buen acuerdo en la posición relativa entre las estructuras señaladas como A, B y C. La diferencia entre teoría y experimento en la posición absoluta de estas estructuras respecto de las mediciones

es de $\sim 1\text{eV}$, lo cual es consistente con la precisión del cálculo⁽⁹⁾. La forma espectral del primer pico (A) y de la estructura a altas energías (C) están en muy buen acuerdo. Sólo en la estructura fina y el peso espectral del pico indicado por la letra B es donde el cálculo presenta diferencias respecto de las mediciones. Esta estructura se encuentra a pocos eV del borde ($\sim 15\text{eV}$), región donde los efectos del hueco de coraza son más importantes^(7,9). Soininen *et al.*⁽⁹⁾ han observado un apartamiento similar entre los espectros medidos y calculados en Be.

De la comparación del peso espectral de las estructuras A y B entre el espectro simulado y el medido resulta evidente la importancia de considerar efectos del hueco de coraza en el estado final del sistema.

Luego, con el fin de analizar las transiciones que contribuyen al espectro, para un momento transferido $q = 0.83$ a.u. se graficaron las transiciones proyectadas en simetría. El programa FEFF9 permite calcular no sólo el espectro total sino las contribuciones proyectadas en simetrías (ver ec. 3). En la figura 4 se muestra la forma espectral de las contribuciones de transiciones monopoles y dipolares para el valor de momento transferido del experimento y la densidad de estados proyectada en simetría (*IDOS*). Las contribuciones han sido renormalizadas de tal forma que la intensidad del primer pico de ambos espectros tome el mismo valor. Comparando el espectro simulado (fig. 4) con las contribuciones parciales resulta evidente que para este valor de momento transferido predominan transiciones dipolares, es decir del tipo *s a p*. Esto es consistente con el hecho de que $q \cdot a < 1$, siendo $a = 0.186 \text{ \AA}$ el radio del orbital K del Li⁽¹³⁾.

De la figura también se puede apreciar que, dado que el sistema posee simetría cúbica, las contribuciones al espectro total son proporcionales al producto de la *IDOS* por el valor del cuadrado de la matriz de transición correspondiente al estado con simetría *l* para ese valor de E y \vec{q} (ver ec. 3). Por lo tanto, las estructuras A, B y C observadas en el espectro medido se pueden asociar directamente con la estructura de la *p-DOS*.

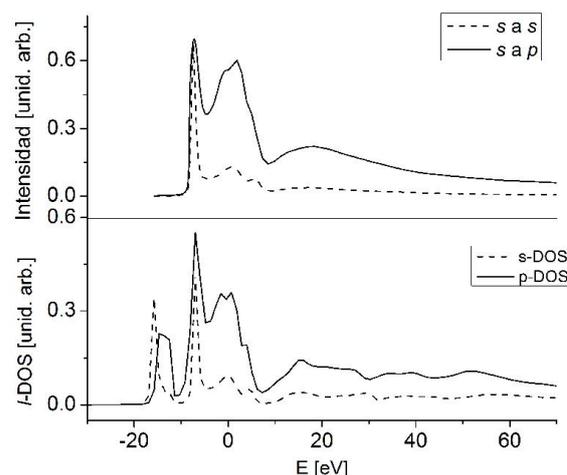


Figura 4. Contribución al espectro calculado correspondiente a transiciones monopoles (*s a s*) y dipolares (*s a p*) (*Superior*). Densidad de estados proyectada en simetría en el átomo dispersor (*Inferior*). La energía de Fermi calculada es $E_F = -7.549$ eV.

VI. CONCLUSIONES

Se ha medido un espectro de dispersión inelástica de rayos X en una muestra policristalina de LiH con alta resolución en energía y momento. Del mismo se extrajo el espectro asociado a excitaciones de coraza de electrones K del Li, y utilizando cálculos *ab initio* se interpretaron las estructuras principales observadas en el espectro en términos de los canales de excitación habilitados para el valor de momento transferido ($q = 0.83$ a.u.) correspondiente al ángulo de dispersión $\phi = 18.5^\circ$. Transiciones dipolares del tipo *s a p* predominan en el espectro medido. Los efectos del hueco de coraza en la estructura fina del espectro próxima al borde K son apreciables. Otro modelo que tiene en cuenta los efectos del hueco de coraza en espectros XRS está basado en la ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) y trata explícitamente la interacción entre el electrón y el hueco de coraza⁽¹⁴⁾. Cálculos XRS del borde K del Be⁽⁹⁾, y de los bordes K del Mg y O en MgO⁽¹⁵⁾ con los modelos BSE y RSMS muestran resultados similares, aunque simulaciones RSMS predicen estructuras cercanas al borde levemente más pronunciadas. Sin embargo, aún no se cuenta con un modelo teórico que reproduzca un acuerdo completo con las mediciones, tanto en estructura fina como en peso espectral relativo. Tal modelo sería de fundamental importancia en la interpretación de la estructura fina de los espectros medidos. Finalmente, se observó un corrimiento químico del borde K del Li de 2.2eV a energías mayores respecto del Li metálico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba (SeCyT - UNC) y el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil. O.A.P.M. es becario de CONICET.

VII. REFERENCIAS

- 1 - W. Schulke, *Electron Dynamics by Inelastic X-ray Scattering*, Oxford University Press (2007).
- 2 - F. Schüth, B. Bogdanovic, and M. Felderhoff, *Chem. Commun. Cambridge* **20**, 2249 (2004).

- 3 - M. J. van Setten, V. A. Popa, G. A. de Wijs, and G. Brocks. *Phys. Rev. B*, **75**, 035204 (2007)
- 4 - J.J. Rehr, J.J. Kas, F.D. Vila., M.P. Prange, K. Jorissen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5503-5513 (2010).
- 5 - G. Tirao, G. Stutz, C. Cusatis, *J. Synchrotron Rad.* **11**, 335 (2004).
- 6 - H. Sternemann, C. Sternemann, G. T. Seidler, T. T. Fister, A. Sakko and M. Tolan, *J. Synchrotron Rad.* **15**, 162–169 (2008).
- 7 - J. J. Rehr and R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000)
- 8 - A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- 9- J. A. Soininen, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr *Phys. Rev. B* **72**, 045136 (2005)
- 10 - B. Ravel, “URL: <http://cars9.uchicago.edu/cgi-bin/atoms/atoms.cgi>”
- 11 –A. Lazicki, P. Loubeyre, F. Occelli, Russell J. Hemley, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **85**, 054103 (2012)
- 12 - M. Balasubramanian, C. S. Johnson, J. O. Cross, G. T. Seidler, T. T. Fister, E. A. Stern, C. Hamner, and S. O. Mariager, *App. Phys. Lett.* **91**, 031904 (2007)
- 13- C. DeW. Van Siclen, *J. of Computational and App. Math.* **19**, 283 – 286 (1987).
- 14- J. A. Soininen and E. L. Shirley, *Phys. Rev. B* **64**, 165112 (2001)
- 15- J. J. Rehr, J. A. Soininen and E. L. Shirley, *Phys. Scrip.* T115, 207-211 (2005)