



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**Multipletes atómicos, hibridación y correlación electrónica en los  
difluoruros MF<sub>2</sub> (M=Cr-Zn).**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Paul Olalde Velasco



TUTOR: Dr. José Jiménez Mier y Terán. AÑO: 2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Ciencias Nucleares, al Posgrado en Ciencias Químicas y a mis maestros.

A mi tutor José Jiménez Mier y Terán por guiarme y mostrarme este mundo.

A los Dres. Carlos Bunge y Stephen Muhl por respaldarme e impulsarme.

Al Dr. Wan Li Yang quien me inspira y motiva a trabajar más y mejor.

Al Dr. Pablo de la Mora por realizar los cálculos LDA+U de mis sistemas.

A mi jurado: Dr. Miguel Castro, Dr. Emilio Orgáz, Dra. Sandra Rodil y al Dr. Jorge Peón por sus valiosos comentarios que contribuyeron a mejorar este trabajo.

A CONACyT por la Beca de Doctorado número 202534 y por la Beca Mixta para realizar la estancia de investigación en Berkeley, California.

Al Scientific Support Group del anillo de almacenamiento “Advanced Light Source” por apoyarme económicamente durante mi estancia en Berkeley.

Este trabajo se realizó con apoyo de los proyectos: UNAM-PAPIIT IN109308 y CONACYT U41007-F CONACyT 56764. Mientras que en EEUU del fondo: Laboratory Directed Research and Development (LDRD) del Lawrence Berkeley National Laboratory.

Este trabajo fué realizado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México y los experimentos fueron hechos en la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento “Advanced Light Source (ALS)” del Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), EEUU. LBNL es un laboratorio nacional (EEUU) financiado por el departamento de energía (DOE) bajo el contrato No. DE-AC02-05CH11231.

La parte central de este trabajo fué aceptada para su publicación en la revista Physical Review B sección Rapid Communications:

**P. Olalde-Velasco**, J. Jiménez-Mier, J. D. Denlinger, Z. Hussain and W. L. Yang: *Direct Probe of Mott-Hubbard to Charge-transfer insulator transition and electronic Structure Evolution in Transition-metal systems*. Phys. Rev. B (2011).

Este trabajo ha sido presentado de manera oral bajo el título “Electronic structure of  $MF_2$  (M=Cr-Zn) studied by X-ray Absorption (XAS), Normal X-ray Emission (NXES) and Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS)”, en las siguientes reuniones:

- 05/26/2011      2o Taller de Estructura de la Materia y Dinámica Molecular, Cuernavaca Morelos, México (plática en castellano).
- 05/04/2011      First Mexican Synchrotron Radiation Users Meeting, Cuernavaca Morelos, México, (plática en inglés).

Se ha presentado como cartel en:

- 11/25/2010      QUIMIUNAM 2010, Ciudad Universitaria, México D.F.: “Direct observation of Mott-Hubbard to Charge Transfer insulator transition in TM systems.”
- 10/26/2010      LIII Congreso Nacional de Física, Boca del Río, Veracruz México: “Estudio por absorción y emisión de rayos-X en la orilla K de flúor del comportamiento de la brecha electrónica en los difluoruros de metales de transición.”
- 10/13/2010      2010 Advanced Light Source (ALS) Users Meeting: “Direct observation of Mott-Hubbard to Charge Transfer insulator transition in TM systems.”. Aquí fué reconocido como el segundo mejor trabajo presentado en la competencia de carteles de estudiantes.



# Índice general

Lista de abreviaciones	XIII
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Teoría</b>	<b>5</b>
Espectroscopías de rayos X: la conexión entre estructura atómica y el enlace en sólidos. . . . .	5
Absorción de rayos X y multipletes atómicos en sólidos. . . . .	15
Teoría del campo cristalino. . . . .	22
Emisión de rayos-X . . . . .	27
Estudio de Materiales Altamente Correlacionados. . . . .	34
2.0.1. Cálculos de Funcionales de la Densidad. . . . .	35
2.0.2. Modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen. . . . .	43
<b>3. Experimentos</b>	<b>49</b>
Anillo de almacenamiento ALS. . . . .	52
Ondulador. . . . .	54
Rejillas de Difracción y círculo de Rowland. . . . .	61
Línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento Advanced Light Source. . . . .	65
Estación SXF . . . . .	69
Detector de rayos X. . . . .	72
Diferencia entre espectros de absorción TEY y TFY. . . . .	74
Preparación de muestras. . . . .	81
Adquiriendo espectros XAS y XES. . . . .	83
<b>4. Evidencia de la transición de aislantes tipo Mott-Hubbard a aislantes de transferencia de carga observada por emisión de</b>	

<b>rayos X en los <math>MF_2</math>.</b>	<b>87</b>
4.0.3. Correlación electrónica y brechas en los $MF_2$ .	95
Generalidades sobre la estructura electrónica de los $MF_2$ desde la perspectiva del $F$ .	102
4.0.4. Hibridación $F2p - M3d$ en los $MF_2$ .	103
4.0.5. Evidencia de los multipletes atómicos en estados de-ocupados $F2p$ .	111
Particularidades de la estructura electrónica de los $MF_2$ a partir de los espectros XAS y XES en la orilla K de flúor.	114
4.0.6. $ZnF_2$ .	114
4.0.7. $CrF_2$ .	118
4.0.8. $MnF_2$ .	119
4.0.9. $FeF_2$ .	120
4.0.10. $CoF_2$ .	121
4.0.11. $NiF_2$ .	122
4.0.12. $CuF_2$ .	124
<b>5. Estructura electrónica de los <math>MF_2</math> (<math>Cr - Zn</math>) desde la perspectiva de los metales. Espectros de absorción en las orillas <math>L_{2,3}</math> y mapas RIXS de los cationes.</b>	<b>126</b>
5.0.13. Orillas de absorción $L_{2,3}$ de los cationes metálicos ( $Cr - Ni$ ) <sup>2+</sup> . Comparación con cálculos LFM.	127
5.0.14. Mapas RIXS de los metales. Comparación con cálculos LFM.	135
5.0.15. $Cr^{2+}$ .	136
5.0.16. $Mn^{2+}$ .	143
5.0.17. $Fe^{2+}$ .	149
5.0.18. $Co^{2+}$ .	154
5.0.19. $Ni^{2+}$ .	160
5.0.20. $Cu^{2+}$ .	168
5.0.21. $Zn^{2+}$ .	172
<b>6. Conclusiones</b>	<b>176</b>

# Índice de figuras

2.1. Orbitales moleculares de el sistema $NiF_6^{4-}$ [ref [1]]. . . . .	6
2.2. Espectroscopías XAS, XPS, UPS y NXES. Las flechas sólidas indican fotones incidentes (XAS, XPS y UPS) o emitidos (NXES). Las flechas punteadas indican transiciones electrónicas. BC es la banda de conducción, BV de valencia y $E_F$ el nivel de Fermi . . . . .	8
2.3. Niveles atómicos con etiquetas (n,l,j), orillas de absorción y líneas de emisión de rayos X. . . . .	9
2.4. Rendimientos Auger y Fluorescente para la capa K y la subcapa $L_3$ de los diferentes elementos químicos. . . . .	10
2.5. Desdoblamiento de los orbitales d en simetría $O_h$ y subsecuente desdoblamiento a simetría $D_{4h}$ . En esta última se muestra el caso en el que la energía de los orbitales $e_g$ es la más baja, también se muestra una relación energética aproximada entre los orbitales en función del parámetro Dq. Figura adaptada de la referencia [6]. . . . .	26
2.6. Estados base (inicial), intermedio y final conectados por el proceso de dispersión (elástica, REXS) inelástica de rayos X (RIXS). . . . .	29
2.7. Diagrama Zaanen-Sawatzky-Allen. . . . .	45
2.8. Fluctuaciones de carga que dan lugar a los aislantes de transferencia de carga (lado izquierdo) y el tipo Mott-Hubbard (lado derecho). . . . .	46

2.9.	Densidades de estados cerca de las bandas de valencia y conducción para un aislante de transferencia de carga(panel superior) y de un aislante Mott-Hubbard (panel inferior). Las parábolas marcadas como d y p corresponden con densidades de estados M3d y L2p (L = ligando) respectivamente. El ancho de las parábolas representa los anchos relativos de las bandas implicadas y no es a escala. Las parábolas sombreadas representan estados ocupados y las blancas estados desocupados M3d. Las etiquetas p-d y d-p representan hibridación entre los estados implicados. $E_F$ es el nivel de Fermi. . . . .	47
2.10.	Niveles de energía para un aislante del tipo Mott-Hubbard (lado izquierdo) y uno de Transferencia de Carga (lado derecho). Se incluye el efecto del ancho de la banda del ligante (W) y del metal (w). La figura completa representa un aislante de transferencia de carga ( $\Delta_{CT} < U_{dd}$ ). . . . .	48
3.1.	Anillo de almacenamiento “Advanced Light Source”. . . . .	51
3.2.	Ondulador. . . . .	55
3.3.	panel superior: patrón de emisión de radiación producida por imán de doblado, panel intermedio:patrón de emisión de radiación producida por ondulador, y panel inferior: patrón de emisión de radiación producida por serpenteador. Imagenes adaptadas de la referencia [35, 36] . . . . .	58
3.4.	Brillantez espectral para los diferentes onduladores del anillo ALS [34]. . . . .	60
3.5.	Rejilla de difracción cóncava de n líneas/mm, se muestran los distintos órdenes de difracción así como el ángulo (constante) incluido $2\theta = \alpha - \beta$ . . . . .	61
3.6.	Círculo de Rowland, su diámetro es igual al radio de curvatura (R) tangencial de la rejilla y pasa por el centro de la misma. Luz de diferentes longitudes de onda se muestran difractadas en diferentes puntos sobre el círculo de Rowland. Tanto la rendija de entrada como la de salida están sobre el perímetro del mismo, la rendija de entrada está fija mientras que la de salida se puede desplazar. Si se fija la de salida, un detector que viaje a lo largo del círculo de Rowland podría registrar espectros de emisión. . . . .	64

3.7.	Panel superior: diagrama de la línea 8.0.1; panel inferior: diagrama detallado de la línea 8.0.1. . . . .	66
3.8.	Flujo de fotones medido por una maya de oro para las energías de fotones cubiertas en la línea 8.0.1 por las rejillas de baja (LEG), media(MEG) y alta energía de fotones (HEG). Están indicados también los armónicos del ondulator que cubren el intervalo completo de emisión para la línea. Se muestra también como la apertura de las rendijas de entrada y de salida afecta el flujo de fotones y la resolución [41]. . . . .	68
3.9.	Panel superior: vista superior de la estación SXF; panel inferior: vista frontal de la estación SXF. Los componentes principales están indicados. . . . .	70
3.10.	Partes y principio de operación de un detector de área tipo MCP . . . . .	73
3.11.	Esquema experimental típico(arriba): Fotones de longitud de onda $\lambda_1$ inciden sobre una muestra colocada sobre una cinta de Carbón en el plato del portamuestras. Los fotones reemitidos por la muestra permiten registrar un espectro TFY con ayuda del CEM al variar la energía de los fotones incidentes ( $\lambda_1$ ), o, para una energía fija permiten registrar un espectro de emisión con el detector SXF. Parte inferior: Un espectro XAS-TFY registra por medio de un CEM los fotones provenientes del “bulto”, mientras que un espectro XAS-TEY registra la corriente necesaria, con ayuda de un amperímetro, para neutralizar la muestra posteriormente a la fotoionización de la misma. TEY prueba los estados electrónicos desocupados en la superficie de la muestra. . . . .	78
3.12.	Curva universal del camino libre medio para las energías cinéticas (arriba del nivel de Fermi) de electrones en diferentes metales(Figura adaptada de [35]). . . . .	80
4.1.	Transición de aislante tipo M-H (Cr-Cu) a aislante C-T (Zn) en los $MF_2$ . La línea punteada representa los espectros $M L\alpha$ mientras que las líneas sólidas los $F K\alpha$ , las barras verticales la posición de las LHB's. El nivel de Fermi es arbitrario. . . .	90
4.2.	Visión ampliada de los espectros $ML\alpha$ y $FK\alpha$ para los difluoruros de Cr, Fe y Zn. Las flechas indican la correspondencia entre hombros y picos en los espectros. . . . .	91

4.3. Espectros $F K$ XAS y $F K_\alpha$ XES para los $MF_2$ . . . . .	93
4.4. Valores experimentales para $U_{dd}$ (línea negra sólida) y $\Delta_{CT}$ (línea azul sólida) en los $MF_2$ . También se muestra el valor deducido para $\Delta_{CT}$ en los óxidos correspondientes . . . . .	94
4.5. Estimación de la posición de los estados $d^{n+1}$ y $d^{n-1}$ relativas a las bandas $F2p$ ( $d^n \underline{L}$ ) y de conducción ( $d^{ns}$ ) para los $MF_2$ según el modelo de Zaanen y Sawatzky . . . . .	96
4.6. Comparación entre los resultados experimentales y el cálculo basado en el modelo de Zaanen y Sawatzky . . . . .	99
4.7. Valores de FWHM para los espectros $F K_\alpha$ de los $MF_2$ como función de $\Delta_\chi$ (diferencia de electronegatividades $F - M$ ) . .	105
4.8. PDOS $M3d$ (línea punteada) y $F2p$ (línea sólida) . . . . .	106
4.9. Espectros XES, XAS (líneas sólidas gruesas) de la capa $K$ de $F$ , $F2p - DOS$ calculadas (líneas sólidas delgadas) y sus convoluciones (líneas de guiones) . . . . .	109
4.10. Espectros XAS de la orilla $K$ de $F$ (líneas sólidas gruesas) y de la orilla $L_3$ de los diferentes metales (líneas sólidas delgadas). También se muestran las $PDOS$ calculadas: $F2p$ (líneas punteadas) y $M3d$ (líneas de guiones) . . . . .	113
4.11. Espectros XAS de la orilla $K$ de $F$ (línea sólida gruesa) y de la orilla $L_3$ de $Zn$ (línea sólida delgada). También se muestran las $PDOS$ calculadas: $F2p$ (línea de guiones largos), $M3d$ (línea punteada), $Zn4s$ (línea de guiones cortos) y $Zn4p$ y (línea de guiones y puntos). . . . .	116
5.1. Espectros XAS en modo TEY de las orillas $L_{2,3}$ (puntos) de los metales ( $Cr - Ni$ ) en los difluoruros $MF_2$ y resultados del cálculo LFM para los cationes correspondientes en campo cerca de ser octaédrico (línea sólida). Las barras indican la posición e intensidad de los multipletes . . . . .	129
5.2. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del $Cr^{2+}$ en $CrF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas $L_3$ y $L_2$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos . . . . .	137

- 5.3. Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel izquierdo: Vista ampliada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ . . . . 140
- 5.4. Panel izquierdo: espectros experimentales XAS en modo TEY y RIXS del  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ . Las barras verticales y los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel derecho: espectros teóricos XAS y RIXS calculados usando teoría LFM para  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ . . . . . 142
- 5.5. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos 144
- 5.6. Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel izquierdo: Vista ampliada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ . . . . 146
- 5.7. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel inferior: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. 147
- 5.8. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos . . . . . 150
- 5.9. Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel izquierdo: Vista ampliada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ . . . . . 152

5.10. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ .  
 Panel inferior: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. . . . . 153

5.11. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos . . . . . 156

5.12. Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel izquierdo: Vista amplificada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ . . . . . 157

5.13. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ .  
 Panel inferior: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. . . . . 159

5.14. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos . . . . . 161

5.15. Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel izquierdo: Vista amplificada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ . . . . . 163

5.16. Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ .  
 Panel inferior izquierdo: espectros RIXS experimentales. Panel inferior dercho: espectros RIXS calculados. . . . . 166

5.17. Esquema de niveles de energía para el catión  $Cu^{2+}$  en simetría  $D_{4h}$ . . . . . 168

5.18. Panel superior: espectro XAS de Cu alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior: Espectros de emisión (RIXS y XES) a energías de excitación selectas. Las flechas indican la posición de los elásticos. . . . . 169

- 5.19. Panel superior: espectro XAS de Cu alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior espectros RIXS en escala de energía de pérdida. Las barras indican la posición del canal de fluorescencia normal. . . . . 171
- 5.20. Panel superior: espectro XAS de Zn alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior espectros RIXS a energías de excitación selectas, estas son indicadas por barras numeradas 1-4. Se muestra también un espectro de emisión no resonante para Zn a 1094.1 eV. . . . . 173

# Índice de cuadros

2.1. Conversión de elementos de simetría esférica ( $SO_3$ ) a octaédrica ( $O_h$ ). . . . .	23
2.2. Conversión de elementos de simetría octaédrica ( $O_h$ ) a tetragonal (plano cuadrado) ( $D_{4h}$ ). . . . .	23
2.3. Energías de los orbitales 3d en simetría $D_{4h}$ expresadas en términos de los parámetros $X_{400}$ , $X_{420}$ , $X_{220}$ , $Dq$ , $Ds$ y $Dt$ . . . . .	24
4.1. Brechas de conductividad ( $eV$ ). <sup>1</sup> Este trabajo(LHB-UHB), <sup>2</sup> Zaanen y Sawatzky, de $UHB-LHB$ excepto $Ni$ y $Cu$ medidos del tope superior de $F2p$ a $UHB$ , <sup>3</sup> Este trabajo LDA+U, <sup>4</sup> cálculo LSDA, <sup>5</sup> Cálculo GGA, <sup>6</sup> cálculo DFT, <sup>7</sup> Experimento en nanopartículas, <sup>8</sup> cálculo GGA, <sup>9</sup> cálculo LDA+U, <sup>10</sup> cálculo EECE, <sup>11</sup> cálculo Hartree-Fock y <sup>12</sup> experimento en película delgada. . . . .	101
4.2. Electronegatividades de Pauling, $\Delta_\chi$ y FWHM de los espectros $F K_\alpha$ . . . . .	104

31

131

AES = Auger Electron Spectrometry.  
ARPES = Angle Resolved Photo Emission.  
BIS = Bremsstrahlung Isocrhomat Spectroscopy.  
CCD = Charged Coupled Device.  
CT = Charge Transfer.  
DMFT = Dynamic Mean Field Theory.  
DOS = Density of States.  
EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy.  
ESCA = Electron Spectrometry for Chemical Analysis.  
FWHM = Full Width Half Maximum.  
IPES = Inverse Photo Emission.  
LDA+U = Local Spin Density Approximation + U  
LFM = Ligand Field Multiplet.  
LHB = Lower Hubbard Band.  
LMCT = Ligand to Metal Charge Transfer.  
MCP = Multi Channel Plate.  
MF<sub>2</sub> = Difluoruros de Metales de transición.  
MLCT = Metal to Ligand Charge Transfer.  
MT = Metales de Transición.  
NEXAFS = Near Edge X-ray Absorbtion Fine Structure.  
PES = Photo-Electron Spectroscopies.  
PDOS = Partial Density of States.  
RIXS = Resonant Inelastic X-ray Scatering.  
SCM = Strongly Correlated Material.  
SIAM = Single Impurity Anderson Model.  
TCO = Transparent Conducting Oxides.  
TEY = Total Electron Yield.  
TFY = Total Fluorescence Yield.  
UHB = Upper Hubbard Band.  
UPS = Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy.  
VLS = Varied Line Space.  
XAS = X-Ray Absorption Spectroscopy.  
XES = X-ray Emission Spectroscopy.  
XMCD = X-ray Magnetic Circular Dichroism.  
XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy.

## Resumen

Un estudio detallado de la estructura electrónica de la familia de compuestos altamente correlacionados  $MF_2$  (M=Cr-Zn) es hecha combinando espectroscopías de absorción (XAS) y emisión normal (NXES) y resonante (RXES) inelástica (RIXS) de rayos X. Nuestros hallazgos muestran que a pesar de ser compuestos idealmente iónicos existe una fuerte covalencia (hibridación) entre los estados F2p y M3d alrededor del nivel de Fermi. Adicionalmente su naturaleza iónica dominante nos permite identificar y medir de manera puntual los efectos de la fuerte correlación electrónica presente. Los espectros XAS en las orillas  $L_{2,3}$  del metal son reproducidos excelentemente por la teoría del multiplete atómico con inclusión del campo cristalino (LFM), los parámetros relevantes son reportados por primera vez en un estudio sistemático. Sendos mapas de espectros RIXS entre las orillas  $L_{2,3}$  para todos los metales estudiados son presentados también y reproducidos de manera muy satisfactoria por cálculos LFM usando la expresión de Kramers-Heisenberg para procesos coherentes de dos fotones. Con ello las excitaciones neutras d-d y de transferencia de carga son identificados sin ambigüedad entre si y de los canales de fluorescencia normal. Por primera vez, usando NXES se observa la transición de aislantes tipo Mott-Hubbard a aislantes de transferencia de carga en una familia de compuestos, en particular los  $MF_2$ . Se propone un método nuevo para alinear espectros de emisión. De combinar XAS y NXES en la orilla K de flúor se deducen por primera vez de manera directa los parámetros de transferencia de carga ( $\Delta_{CT}$ ) y de correlación electrónica entre los electrones 3d ( $U_{dd}$ ) de los metales de transición. El acuerdo con el modelo de fluctuaciones de carga de Zaanen-Sawatzky-Allen es excelente. Nuestra aproximación puede ser extendida a otros sistemas. Cálculos de las densidades de estados proyectadas (ocupadas y desocupadas) en el metal y en el flúor usando LDA+U están también en acuerdo con nuestros hallazgos experimentales.

# Capítulo 1

## Introducción

Los compuestos de los metales de transición presentan extraordinarias propiedades (superconductividad, termoelectricidad, magneto resistencia colosal, transferencia de carga, naturaleza aislante, etcetera...) e incluso se utilizan como catalizadores. El tener tan variadas aplicaciones industriales ha impulsado notablemente el desarrollo de modelos teóricos y técnicas experimentales para profundizar su entendimiento.

Aparte del interés inagotable que entender la naturaleza a niveles fundamentales genera, existen problemas centrales relacionados al quehacer humano como el uso efectivo, transporte, almacenamiento y conversión de energía, síntesis más limpias y con mayores rendimientos e incluso el almacenamiento de información que pueden en principio ser resueltos por descubrimientos y avances tecnológicos que aún nos aguardan. El sueño es comprender a tal grado los diferentes parámetros interrelacionados: estructura - reactividad - transporte, que en principio uno podría construir los materiales con las características y propiedades específicas para atacar los problemas centrales que amenazan la subsistencia del ser humano y la vida como la conocemos en este planeta. Esta empresa requiere el estudio detallado de todos los factores implicados.

Actualmente se han hecho notables avances en todos los frentes, en particular en lo relativo al estudio de la estructura electrónica de los materiales, sin embargo aún quedan cuestiones sin resolver en sistemas relativamente simples. Un ejemplo típico de esto son los difluoruros de los metales de transición. Estos fueron ampliamente estudiados en décadas pasadas mediante el

uso de técnicas convencionales como UPS y XPS. De estos trabajos se pudo comprender mejor la naturaleza aislante de los compuestos de los metales de transición. Sin embargo, a pesar de ello, aún existe ambigüedad en cuanto al origen de la brecha aislante en esta familia de compuestos. Los difluoruros de los metales de transición, como veremos en este trabajo, a pesar de ser los compuestos más iónicos de los metales de transición presentan un significativo grado de covalencia.

Sin embargo, es precisamente el ser tan iónicos lo que los hace tan atractivos para poner a prueba las teorías más básicas sobre el enlace químico y su relación con la estructura electrónica. Otra prueba de la relevancia de este sistema y de la innovación de este trabajo es el hecho de que, en este trabajo por primera vez demostramos que usando emisión normal de rayos X (NXES), una técnica para nada nueva y más bien hoy común, se puede obtener evidencia directa de la transición de aislantes tipo Mott-Hubbard al régimen de transferencia de carga. Esto es un hallazgo trascendente sobre todo si se consideran todos los esfuerzos que se han hecho para observarlas en otros compuestos, notablemente los óxidos. No solo eso, demostraremos que combinando los espectros de absorción y emisión del ligante, con la apropiada identificación de las estructuras relevantes, es posible extraer directamente las magnitudes de las excitaciones de transferencia de carga y de la repulsión interelectrónica de los electrones 3d en los metales de transición.

Se debe mencionar que en todos los esfuerzos anteriores en otros sistemas siempre se debían hacer aproximaciones y el análisis de los resultados experimentales debía hacerse con ayuda de la teoría. Esto nos llevo a confirmar por primera vez de manera directa la validez del diagrama de Zaanen-Sawatzky-Allen y la teoría de fluctuaciones de carga desarrollada hace ya 25 años. Así podemos orgullosamente decir que, con este trabajo finalmente se ha llegado a un entendimiento completo sobre la estructura electrónica de esta familia de compuestos y que los hallazgos aquí encontrados se pueden extender a otros sistemas, particularmente los óxidos de los metales de transición. Por otro lado desde la perspectiva de los cationes, a la fecha no se ha hecho un estudio sistemático sobre las orillas  $L_{2,3}$  por lo que no existe consenso en cuanto a la magnitud de los parámetros implicados para modelar estos espectros. Obviamente no se cuenta tampoco con mapas RIXS (de Resonant Inelastic X-ray Scattering) de los cationes y se desconocen tanto los perfiles como las energías relativas de las diferentes excitaciones neutras presentes

---

(d-d y transferencia de carga). Podemos identificarlas y asignarlas?, la respuesta es si, a través de la técnica RIXS combinada con cálculos usando el formalismo de Kramers-Heisenberg para procesos coherentes de dos fotones.

Entonces, el objetivo general de este trabajo es entender profundamente la estructura electrónica de esta familia de compuestos  $MF_2$  (M=Cr-Zn). Para resolver las cuestiones arriba planteadas se propuso:

- Hacer uso de todo el potencial de las técnicas espectroscópicas XAS y XES (resonante y no resonante) para estudiar respectivamente los estados desocupados (F2p y M3d) y ocupados(F2p y M3d) alrededor del nivel de Fermi desde la perspectiva del Flúor y de los cationes. Con ello, al estudiar el enlace químico de paso se obtiene información sobre la naturaleza de la brecha de conductividad.
- Describir y entender los estados deslocalizados F2p por medio de la conexión entre espectroscopías XAS y NXES con densidades de estados obtenidas por cálculos LDA+U.
- Identificar y reproducir las estructuras en los espectros de absorción de los metales en las orillas  $L_{2,3}$  usando la teoría de multipletes atómicos con inclusión del campo cristalino.
- Identificar y asignar la naturaleza de las excitaciones neutras en los espectros RIXS de los cationes (M=Cr-Zn). Para ello se plantea hacer uso de el formalismo de Kramers-Heisenberg para procesos coherentes de dos fotones en el contexto de la teoría de los multipletes atómicos con inclusión del campo cristalino.

Este trabajo está organizado en una serie de secciones cuyo contenido esbozaremos a continuación: En el Capítulo 2 se abordan conceptos básicos de la estructura electrónica de átomos, una imagen de orbitales moleculares del enlace en los difluoruros y su conexión con las espectroscopías de capas internas: absorción (XAS), emisión (XES) normal(NXES) y resonantes(RXES,RIXS) de rayos X. Se describen los marcos teóricos que permiten identificar los espectros respectivos de manera apropiada. Adicionalmente se presentan las teorías LDA+U y de fluctuaciones de carga de Zaanen-Sawatzky-Allen y su relevancia en el estudio de materiales altamente correlacionados.

En el Capítulo 3 todo lo referente a los experimentos es abordado; aquí se encuentra una descripción del funcionamiento del anillo de almacenamiento “Advanced Light Source”, las características de la radiación producida en él y en particular de un ondulator. Una breve sección sobre la óptica necesaria para extraer radiación útil desde el anillo hacia la estación de fluorescencia de rayos X de la línea 8.0.1 donde se hicieron los experimentos es incluida. Los aspectos experimentales relacionados a las técnicas XAS y XES es presentada. Adicionalmente una lista de sugerencias, observaciones y experiencias relacionadas con aspectos prácticos y preparativos de una corrida experimental típica es incluida.

La sección de resultados está separada en dos partes: una que en grandes rasgos contiene resultados relativos a la orilla K de flúor (Capítulo 4) y su conexión mediante hibridación F2p-M3d con estructuras en los espectros de rayos X (tanto de absorción como de emisión) del metal. Aquí importantes resultados son mostrados: 1) observación de la transición de aislantes tipo Mott-Hubbard a aislantes de transferencia de carga observada por NXES; 2) el origen de la brecha de conductividad y la medición experimental directa de los importantes parámetros  $U_{dd}$  y  $\Delta_{CT}$  en nuestra familia de compuestos, 3) evidencia directa del efecto de multipletes atómicos del metal en la banda desocupada F2p y 4) su conexión con cálculos LDA+U y otros resultados previos para cada compuesto. Por otro lado, la segunda parte (Capítulo 5) de los resultados de este trabajo tiene que ver con los mapas RIXS entre las orillas  $L_{2,3}$  de los metales de transición y su comparación con cálculos de multiplete atómico con inclusión del campo cristalino, lo cual permite identificar inequívocamente las diferentes excitaciones neutras presentes en los espectros y valida nuestra aproximación.

Por último, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones que se desprenden de este trabajo.

# Capítulo 2

## Teoría

---

### ESPECTROSCOPIAS DE RAYOS X: LA CONEXIÓN ENTRE ESTRUCTURA ATÓMICA Y EL ENLACE EN SÓLIDOS.

Un sólido se puede entender como una condensación de átomos. Luego entonces una descripción de la estructura electrónica de los sólidos nos obliga a revisar algunos conceptos básicos de la estructura electrónica de átomos. Como sabemos los electrones en un átomo se acomodan alrededor del núcleo llenando los orbitales según las reglas de la mecánica cuántica y el principio de exclusión de Pauli. El llenado de estos orbitales da lugar a las configuraciones electrónicas en átomos polielectrónicos. Así, cada electrón en un átomo puede ser identificado por un conjunto de números que nos dan toda la información sobre el mismo. En este trabajo estudiamos de manera detallada la estructura electrónica de los difluoruros de los metales de transición ( $MF_2$ ) del tercer período ( $M = Cr - Zn$ ).

Consideremos uno de los sólidos estudiados, digamos  $NiF_2$ , el Ni tiene 28 electrones y su configuración es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ , mientras que F tiene 9 electrones en una configuración  $1s^2 2s^2 2p^5$ . De acuerdo a la distribución espacial de los electrones alrededor del núcleo podemos clasificarlos como de valencia o de capa interna. Los electrones de valencia son usualmente los más externos y por tanto los que participan en el enlace químico, de donde los electrones de valencia de Ni son los 10 electrones de las capas  $3d^8 4s^2$  y los de F son los  $2p^5$ . Los demás electrones son considerados como de capa interna y preservan mayoritariamente su carácter atómico aún en el

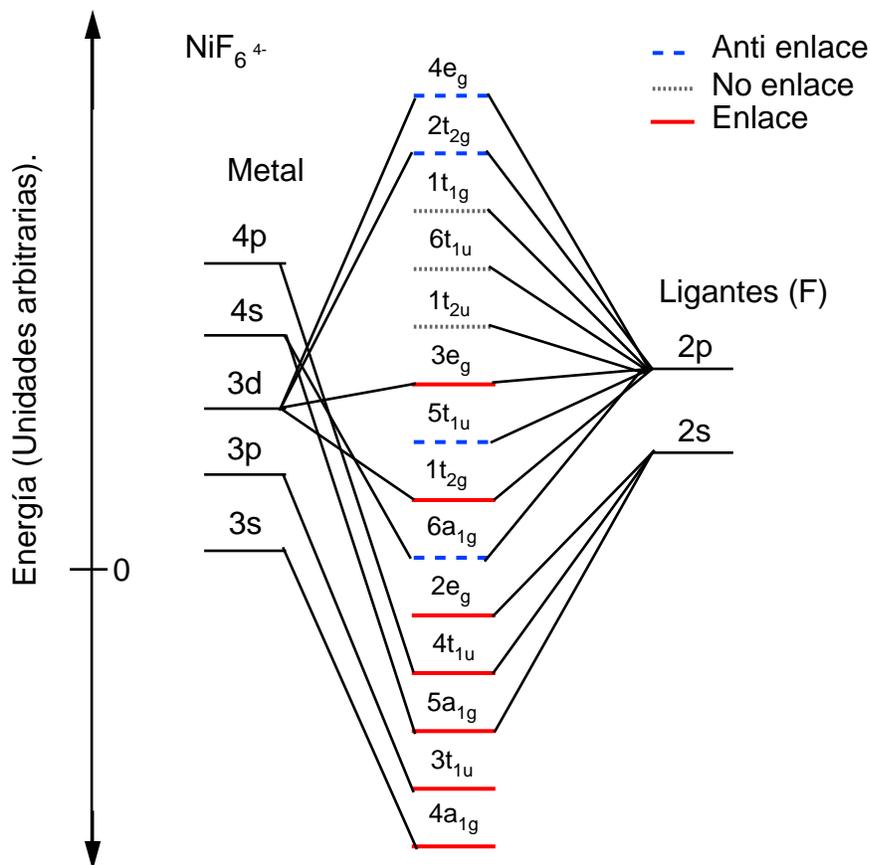


Figura 2.1: Orbitales moleculares de el sistema  $NiF_6^{4-}$  [ref [1]].

sólido. Si consideramos el  $NiF_2$  y los demás fluoruros (imagen que puede ser extendida a otros óxidos) como netamente iónicos, los dos electrones  $4s$  del Ni se transferirán a los dos F para generar el  $Ni^{2+}$  (con ocho electrones  $3d$ ) y dos iones  $F^-$  (con 6 electrones  $p$  cada uno). El  $NiF_2$  es estabilizado por la fuerza iónica entre  $Ni^{2+}$  y los iones  $F^-$ .

Sin embargo es sabido que el modelo iónico es muy limitado pues no considera la transferencia de carga del ligante (F) hacia el metal (Ni). Una imagen más cercana a la realidad del enlace es proporcionada por el modelo

de orbitales moleculares. En la figura 2.1 se muestra un esquema de orbitales moleculares para el sistema  $NiF_6^{4-}$ . Aquí el Ni tiene una configuración  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ) y está rodeado por seis  $F^-$  en disposición octaédrica. El ordenamiento de los diferentes orbitales moleculares corresponde al obtenido de un cálculo Roothan Hartree Fock usando funciones gaussianas [1]. De observar el diagrama podemos ver que se forman 5 orbitales moleculares de enlace entre los orbitales de valencia de Ni(3d,4s y 4p) y F(2s y 2p). Los orbitales moleculares de enlace  $4t_{1u}$  y  $5a_{1g}$  se deben a que electrones Ni 4s y 4p (con participación del 1%) se combinan con orbitales F 2s (98%). Los electrones 2p de flúor tienen carácter de enlace, de anti enlace y de no enlace ( $1t_{1g}$ ,  $6t_{1u}$  y  $1t_{2u}$ ). Con orbitales Ni 3d forman los orbitales moleculares de enlace  $1t_{2g}$  y  $3e_g$  y de anti enlace  $4e_g$  y  $2t_{2g}$ . También forman el orbital molecular anti enlazante  $6a_{1g}$  con orbitales Ni 4s. Este esquema de orbitales moleculares se puede extender de manera cualitativa a los demás difluoruros de la serie y permite explicar la transferencia de carga del ligando al metal. Con la imagen de orbitales moleculares podemos decir que los orbitales de enlace y no enlace formarían en un sólido la banda de valencia mientras que los de anti enlace la banda de conducción. De lo anterior queda claro que los electrones de las capas de valencia son pues los responsables del enlace y por tanto de las propiedades eléctricas, magnéticas, térmicas, el grado de ionicidad o covalencia, la existencia y origen de la brecha relacionadas con la correlación electrónica.

Con lo anterior en mente, la pregunta que uno se hace radica en cómo probar la naturaleza de los estados ocupados y desocupados del sólido y las ideas arriba expuestas sobre el enlace. La respuesta a las preguntas anteriores las da la espectroscopía, en particular las espectroscopías de rayos X también conocidas como espectroscopías de huecos en capas internas. En la figura 2.2 se muestran una serie de esquemas que representan los procesos de absorción de rayos X (XAS), de creación de un fotoelectrón con rayos X (XPS) o con rayos ultravioleta (UPS) y de emisión normal de rayos X (NXES) para un sólido, en particular en esta figura para  $FeF_2$ . Antes de proseguir con el entendimiento de la figura es importante mencionar algunos conceptos que serán fundamentales a lo largo de este trabajo.

Los rayos X son radiación electromagnética con longitud de onda menor a la del ultravioleta, usualmente se considera el límite en  $\lambda = 10nm$  o en energías mayores a los 100 eV. Los rayos X están subdivididos como blan-

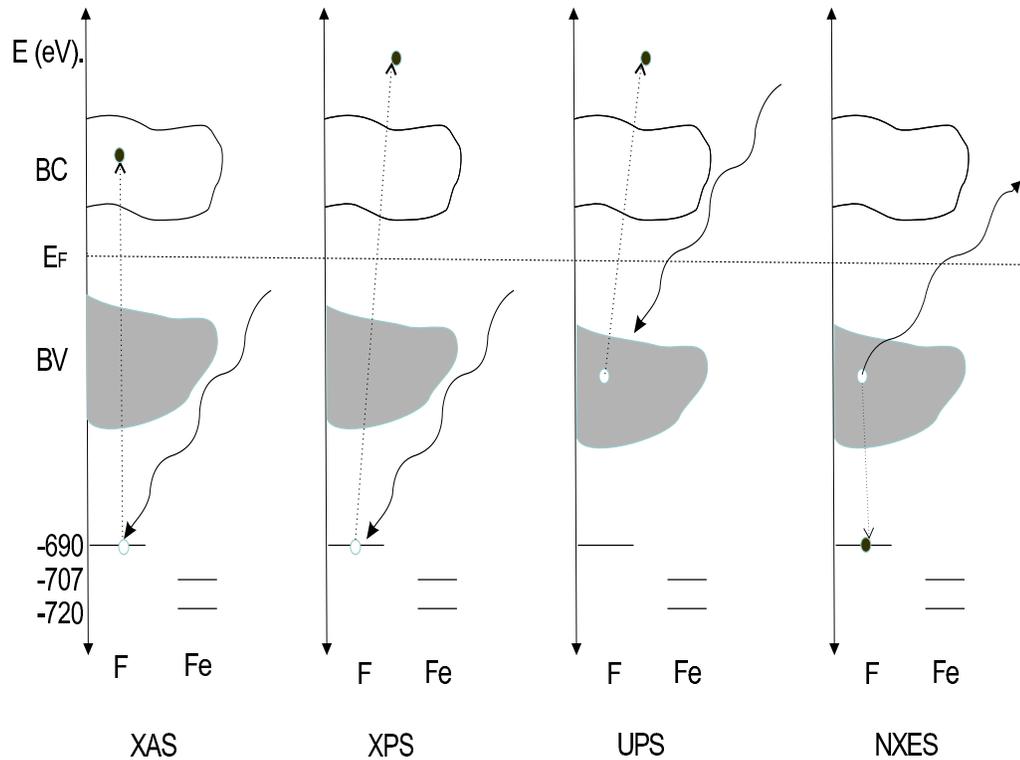


Figura 2.2: Espectroscopías XAS, XPS, UPS y NXES. Las flechas sólidas indican fotones incidentes (XAS, XPS y UPS) o emitidos (NXES). Las flechas punteadas indican transiciones electrónicas. BC es la banda de conducción, BV de valencia y  $E_F$  el nivel de Fermi

dos, para energías entre 100 eV y 3 keV, y como duros para energías mayores. El término blandos proviene del hecho de que a esas energías los rayos X no penetran “mucho” el aire y es relativamente seguro trabajar con ellos.

Si hacemos incidir un haz de rayos X sobre un conjunto de átomos en fase vapor, e incrementamos la energía de los rayos X al tiempo que registramos su intensidad antes y después de interactuar con los átomos, observaremos que para energías específicas ocurren decrementos dramáticos en la intensidad de los rayos X transmitidos, o inversamente incrementos abruptos en la absorción de los rayos X. Las energías específicas a las que esto ocurre se conocen como orillas de absorción, y corresponden a las energías de amarre ( $E_b$ ) de los electrones 1s, 2s, 2p, etcetera... o en otras palabras a las capas

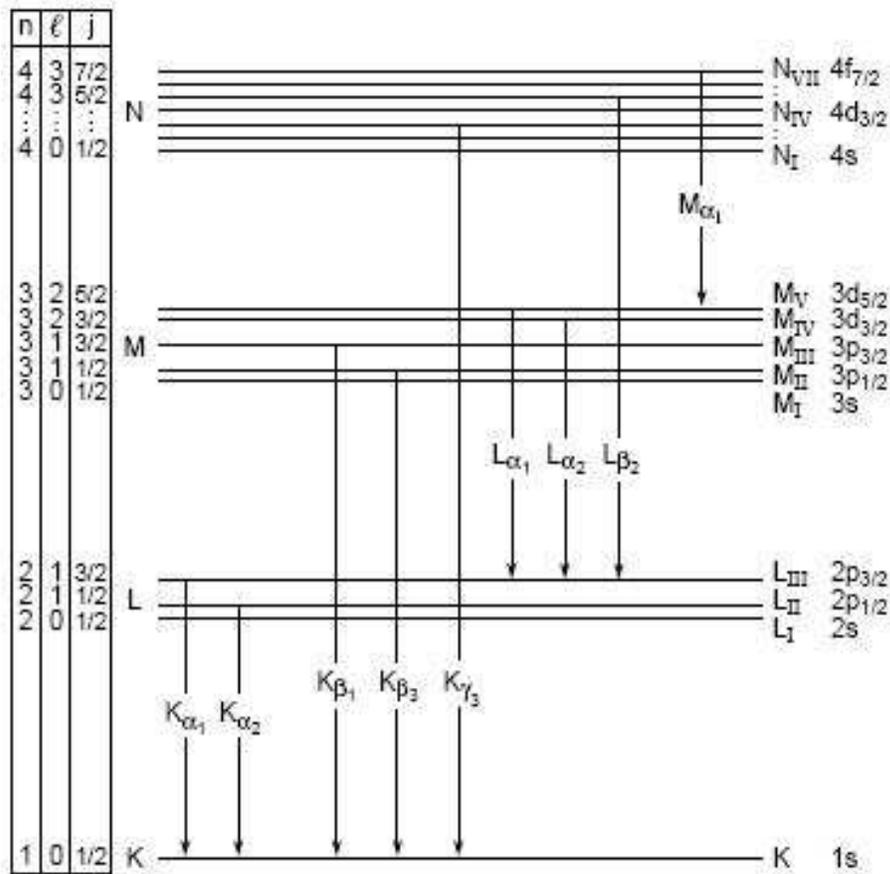


Figura 2.3: Niveles atómicos con etiquetas (n,l,j), orillas de absorción y líneas de emisión de rayos X.

K,L,M y N representadas en la figura 2.3. Estas curvas, intensidad de rayos X absorbidos en función de la energía de los fotones incidentes, se conocen como gráficos de la sección eficaz de absorción de rayos X y son equivalentes a las de la sección eficaz de fotoionización. Experimentalmente se pueden determinar haciendo uso de la relación de Einstein para el efecto fotoeléctrico ( $h\nu = E_b + E_c$ ) midiendo los fotoelectrones y sus energías cinéticas ( $E_c$ ) con las energías de los fotones incidentes conocidas ( $h\nu$ ). Esto porque en principio por cada fotón incidente que es absorbido se produce un fotoelectrón. Durante el proceso de fotoionización o absorción de rayos X, por decir alrededor de la orilla K, el fotoelectrón eyectado dejará un hueco en la capa K. Este

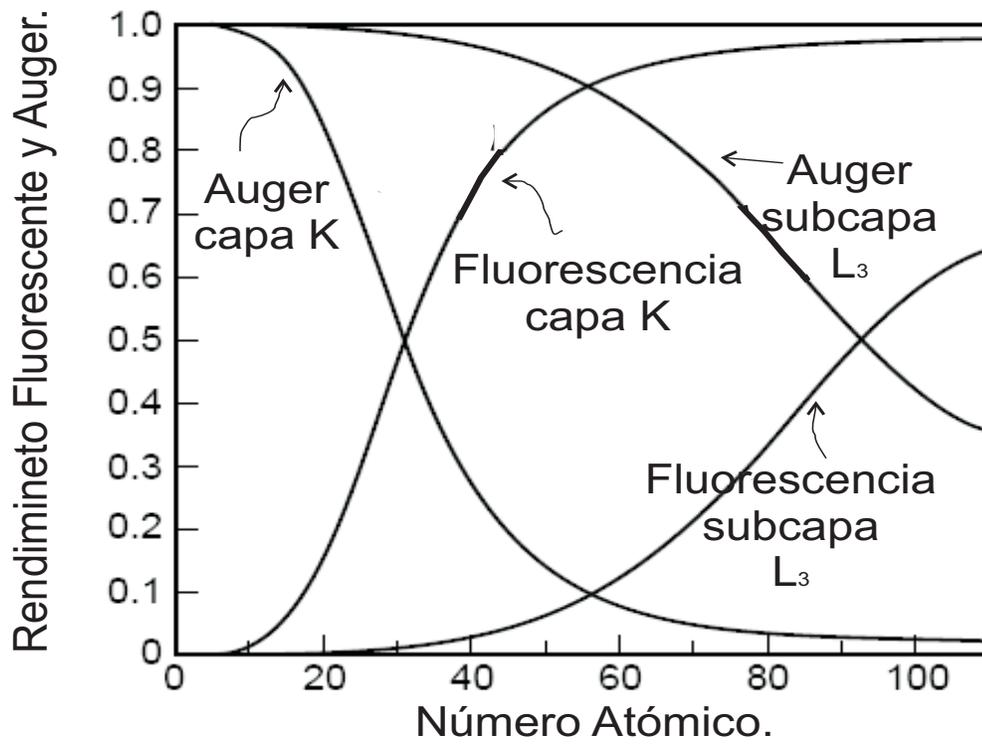


Figura 2.4: Rendimientos Auger y Fluorescente para la capa K y la subcapa  $L_3$  de los diferentes elementos químicos.

hueco es altamente inestable y decaerá o se relajará.

Existen dos opciones o canales para este decaimiento: 1) radiativo o 2) no radiativo. El primer caso se conoce también como fluorescencia, y es la base de las espectroscopías de emisión de rayos X (NXES,REXS,RIXS). Aquí electrones de capas superiores (L,M,N) bajarán a llenar el hueco en la capa K y la diferencia en energía entre ambas capas será liberada y llevada por un fotón emitido. Las líneas de emisión que se observarían serían la  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  provenientes de las capas  $L_3$  y  $L_2$  respectivamente,  $K\beta_1$ ,  $K\beta_3$  y  $K\gamma_3$  de las capas  $M_3$ ,  $M_2$  y  $N_{2,3}$  respectivamente (ver figura 2.3). Nótese que el decaimiento fluorescente de rayos X también sigue las reglas de selección para radiación dipolar eléctrica. El electrón que llena el hueco K a su vez deja un hueco atrás que será llenado por electrones de capas superiores, claramente este proceso se repite hasta alcanzar las capas más externas y produce las demás líneas de emisión representadas en la figura 2.3. Por su parte, en el proceso no radiativo de relajación el exceso de energía implica la eyección de otro electrón, este nuevo electrón se conoce como electrón Auger. Se diferencia de los fotoelectrones en el sentido de que los fotoelectrones cambian su energía cinética con la energía de los fotones incidentes mientras que los electrones Auger mantienen una energía cinética constante debido a que su energía cinética proviene de la diferencia de energía de niveles atómicos bien definidos. Por ejemplo, en el caso del hueco en capa K, un electrón 2p puede ocupar el hueco K y el exceso de energía acarreado por otro electrón 2p; este proceso Auger se etiqueta como  $1s2p2p$  (KLL) de acuerdo al proceso descrito, y en particular se conoce como Koster-Kronig. La diferencia radica en que tanto el electrón que llena el hueco como el que es eyectado provienen de la misma subcapa. Hoy sabemos que ambos canales de decaimiento (Auger y Fluorescencia) compiten durante el proceso de relajación y se ha establecido que para elementos ligeros las capas K y L decaen primordialmente por procesos Auger mientras que el proceso Fluorescente domina para elementos pesados. Lo anterior se puede observar en la figura 2.4. Los huecos en las capas internas tienen un tiempo de vida media  $\tau \approx 1$  fs ( $10^{-15}$  s) relacionado a la incertidumbre en la energía del hueco de capa interna ( $\Gamma$ ) según el principio de incertidumbre de Heisenberg:  $\Gamma\tau \approx \hbar = 10^{-16}$  eV s.

Los procesos descritos arriba para átomos aplican también para sólidos aunque con algunas modificaciones ligeras. Retomando, en cuanto a los niveles de energía del sólido de  $FeF_2$  representado en la figura 2.2, podemos

distinguir que por encima del nivel de Fermi ( $E_F$ ) se encuentra la banda de conducción (BC), mientras que debajo del nivel de Fermi se representa mediante una curva sombreada la banda de valencia (BV). La primera representa los estados electrónicos desocupados y la segunda los ocupados. En la misma figura 2.2, a medida que nos adentramos en energía debajo del nivel de Fermi, los electrones están más cerca del núcleo por lo que su energía de amarre ( $E_B$ ) se incrementa. Una banda delgada del lado inferior izquierdo representa la orilla K del flúor ( $-690$  eV), también se muestran las orillas  $L_3$  y  $L_2$  de Hierro (Fe) a respectivamente  $-707$  eV y  $-720$  eV. Como vimos anteriormente la orilla K corresponde con electrones en la capa 1s y las orillas  $L_{2,3}$  con electrones en la capa 2p (ver figura 2.3). Si la figura 2.2 se extendiera a energías de amarre más negativas observaríamos los orbitales 2s y 1s de Fe. En el panel izquierdo de la figura 2.2 podemos ver una flecha ondulada que toca en su punta a la orilla K de flúor. Esta flecha representa (en esta y en las figuras de este trabajo) fotones, en este caso incidentes, que tienen la energía adecuada para interactuar con el sitio de flúor en la orilla K del mismo elemento. Como consecuencia de la absorción de este fotón de rayos X, un electrón de la capa 1s (K) es promovido a estados desocupados en la banda de conducción. Como veremos más adelante las reglas de selección para radiación dipolar eléctrica determinan que este electrón (previamente en una capa 1s) pase a ocupar un estado desocupado de flúor 2p ( $\Delta l = \pm 1$ ) en la banda de conducción, probando entonces los estados proyectados en momento angular orbital  $l = 1$ . Este proceso de absorción de rayos X (XAS) permite entonces probar los estados desocupados en el sólido, y dada la sensibilidad elemental de los rayos X, permite además asociarlos con los diferentes elementos químicos en el sólido. Podemos entonces también, probar los estados desocupados 3d del metal haciendo transiciones desde las capas 2p del mismo. Estas mediciones como vimos requieren variar la energía de los fotones de manera precisa, continua, sintonizable, idealmente con alto flujo de fotones y de preferencia con control sobre la polarización de la radiación incidente, estas características las cubre la radiación sincrotrónica. Más adelante revisaremos en detalle las características de esta radiación y de la teoría necesaria para la interpretación correcta de los espectros XAS así como otros aspectos experimentales.

En la misma figura 2.2, si nos movemos a la derecha encontraremos el proceso XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), aquí los fotones también tienen una energía ( $h\nu$ ) mayor a la energía de amarre ( $E_b$ ) del electrón 1s de

flúor, sin embargo en este caso la energía es tal que permite a los electrones escapar del sólido al continuo completamente desligados del sólido, llevando el exceso de energía del fotón como energía cinética  $E_c$ . En este caso la información sobre el sistema la lleva el fotoelectrón generado. Puede ocurrir que dos orillas de absorción estén cerca entre si, sin embargo si uno controla de manera precisa la energía de los fotones incidentes uno es capaz de resolver las diferentes líneas de acuerdo a su energía cinética.

Si los fotones incidentes tienen energía en la región del ultravioleta de vacío (VUV), los fotones no tienen energía suficiente para desligar electrones de las capas internas de los átomos en el sólido (como en XPS), sin embargo su energía será suficiente para desligar electrones de las capas con energías de amarre menores, estas corresponden a los estados electrónicos en las capas de valencia. Claro que a diferencia de XPS, que desliga selectivamente electrones de capas internas de un determinado elemento dependiendo de la energía de los fotones incidentes, en UPS los electrones provendrán de los elementos que participen en el enlace químico, esto es: los electrones de la capa de valencia (BV). Tanto en UPS como en XPS los fotoelectrones emitidos llevan consigo la información electrónica de los estados ocupados del sistema, sin embargo como la única condición para que se genere un fotoelectrón es que la energía de los fotones sea mayor que la energía de amarre, ocurre con frecuencia que se extraen electrones de varias capas y de diferentes elementos al mismo tiempo. La probabilidad de generar unos u otros fotoelectrones depende de la sección eficaz de fotoionización y, de hecho a menudo se utilizan argumentos relacionados al cambio en la sección eficaz para cierto elemento a ciertas energías de fotones para asignar líneas en los espectros de fotoelectrones con bandas ocupadas de algún elemento en el sólido. Entonces, a grandes rasgos XAS prueba los estados desocupados de los elementos químicos en un sólido proyectadas en momento angular orbital (debido a las reglas de selección para radiación dipolar). Por otro lado XPS proporciona información sobre los estados de capa interna (XPS) de los átomos que constituyen el sólido, y se utiliza principalmente para identificar la composición elemental de los sólidos. ESCA, de Electron Spectroscopy for Chemical Analysis explota este principio y en reconocimiento por su desarrollo Kai Siegbahn recibió el premio Nobel en Física en 1982. Aunque, históricamente la teoría que se desarrolló para interpretar los espectros fue fundamental para entender la naturaleza aislante de sólidos [2]. UPS por otro lado da información sobre los estados ocupados de valencia del sólido, pero es complicado identificar la

proporción de la contribución de cada elemento a la formación de la banda de valencia.

Existe otra técnica, ARPES (de Angle Resolved Photoemission) que permite medir de manera precisa la estructura de bandas de un sólido, en particular sus estados ocupados y la superficie de Fermi. El problema de esa técnica es que requiere un muy alto vacío en la estación experimental, además de estar limitada a medir muestras que son monocristales [3]. Retomando, tanto XAS como XPS tienen en común que dejan un hueco en las capas internas, representado por el círculo blanco en la orilla K de flúor. El llenado de este hueco por medios radiativos está en el corazón de las espectroscopías de emisión de rayos X. Antes de abordar las espectroscopías de emisión (XES,REXS,RIXS) y la información que sus espectros proporcionan, pasemos ahora a revisar con más detalle la teoría necesaria para entender los espectros XAS en los espectros  $L_{2,3}$  de los metales.

## ABSORCIÓN DE RAYOS X Y MULTIPLETES ATÓMICOS EN SÓLIDOS.

Los multipletes atómicos son fundamentales para describir los espectros de absorción de rayos X cuando existe un hueco en capa interna diferente de 1s. Son directamente responsables por la presencia de algunas estructuras e influyen la intensidad relativa de las líneas  $L_2$  y  $L_3$ . Una de las ventajas principales de los rayos X es su selectividad elemental y su capacidad de proveer una imagen detallada de la estructura electrónica local del elemento en estudio, ya sea en átomos, moléculas, superficies, adsorbatos, sólidos y líquidos.

Cuando los rayos X interactúan con los electrones de la materia, los hacen oscilar, siguiendo el campo eléctrico senoidal de la radiación electromagnética. La regla de oro de Fermi, en la aproximación dipolar eléctrica establece que, la probabilidad de transición  $W$  en un sistema entre un estado inicial  $\phi_i$  y final  $\phi_f$  se puede escribir como[2]:

$$W_{fi} \propto \sum_q |\langle \phi_f | \hat{e}_q \cdot \vec{r} | \phi_i \rangle|^2 \delta_{E_f - E_i - \hbar\omega} \quad (2.1)$$

donde  $\hat{e}_q \cdot \vec{r}$  es el operador de transición, y describe transiciones por UN fotón. La delta garantiza la conservación de la energía y la transición solo ocurre si la energía de los fotones es igual a la diferencia en energías entre el estado inicial y final. La probabilidad de transición es igual al elemento de matriz elevado al cuadrado. En la región de los rayos X blandos, la aproximación dipolar es completamente válida. Esta aproximación consiste en suponer que la longitud de onda de la radiación incidente es grande comparada con las dimensiones del átomo en estudio, en otras palabras que el átomo experimenta la perturbación de manera homogénea.

La expresión de la regla de oro de Fermi 2.1 es muy general, las funciones  $\phi_i$   $\phi_f$  que utiliza son desconocidas y deben aproximarse para calcular el espectro XAS. La aproximación empleada es suponer que los espectros XAS corresponden a transiciones de un electrón por un fotón. En este contexto se puede reescribir la función de onda inicial como una función de la capa interna  $c$  y la función de onda del estado final como la de un electrón en el

continuo ( $\epsilon$ ). Implícitamente con esto se supone que los demás electrones no participan en el proceso de absorción de rayos X. Así el elemento de matriz puede ser reescrito como un elemento de matriz de un solo electrón ( $M$ ):

$$|\langle \phi_f | \hat{e}_q \cdot r | \phi_i \rangle|^2 = |\langle \phi_i c \epsilon | \hat{e}_q \cdot r | \phi_i \rangle|^2 \approx |\langle \epsilon | \hat{e}_q \cdot r | c \rangle|^2 \quad (2.2)$$

Misma que al considerar la función delta en la ecuación 2.1 implica que uno observa la densidad de estados desocupados ( $\rho$ ) y considerando la aproximación de un electrón esto da:

$$I_{XAS} \approx M^2 \rho \quad (2.3)$$

Las reglas de selección para radiación dipolar eléctrica determinan que el elemento de matriz  $M$  (en acoplamiento LS) es diferente de cero si:

$$\Delta L = \pm 1 \quad (2.4)$$

$$\Delta S = 0 \quad (2.5)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ excepto } \Delta J \neq 0 \text{ si } J = J' = 0 \quad (2.6)$$

En otras palabras, las transiciones permitidas (sin considerar  $J$  que será discutido más adelante) son  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow s$  o  $d$ ,  $d \rightarrow p$  o  $f$  etcetera, si el espín se conserva. Las transiciones cuadrupolares eléctricas ocurren si  $\Delta L = 0, \pm 2$  ( $s \rightarrow d$ ,  $p \rightarrow f$ , y  $s \rightarrow s$ ,  $p \rightarrow p$ , etcetera). Sin embargo estas últimas son muy débiles en comparación con las dipolares y solo se observan como pequeñas estructuras previas a las orillas K de los metales de transición 3d y en las orillas  $L_{2,3}$  de las tierras raras.

Entonces, en la aproximación dipolar la forma de los espectros XAS debe corresponder con la densidad de estados parciales desocupados proyectados sobre el sitio absorbente (el elemento químico), convolucionadas con un perfil Lorentziano para considerar el ensanchamiento debido al tiempo de vida finito del hueco en la capa interna. Una descripción más apropiada puede obtenerse si la densidad de estados desocupados se reemplaza por la correspondiente considerando la presencia del hueco en capa interna. De hecho esta aproximación de un electrón funciona bien para describir todos los espectros XAS en la orilla K de todos los elementos. En particular funciona bien para describir las orillas K del oxígeno y la K de los metales de transición 3d,

mientras que para otras orillas de absorción, particularmente las orillas  $L_{2,3}$  de los metales de transición 3d el acuerdo es muy pobre. Se ha argumentado que la razón para esta discrepancia no radica en que se hayan calculado mal las densidades de estados 3d del metal, sino que uno no observa esas densidades de estados en los espectros XAS de dichas orillas. La razón es que existe un fuerte traslape entre la función de onda de la capa interna con las de la capa de valencia. Este traslape también existe en el estado base, sin embargo, como todos los estados están ocupados este no es efectivo. En el estado final de un espectro XAS  $L_{2,3}$  uno tiene en la capa 2p del metal 5 electrones ( $2p^5$ ) y en la valencia una configuración  $3d^{n+1}$ . Las funciones de onda radiales de los huecos en la capa 3d y el de la capa 2p se traslapan de manera importante [4]. Este traslape de las funciones de onda es un efecto atómico que puede llegar a ser muy grande, y crea estados finales después del acoplamiento vectorial de las funciones de onda 2p y 3d. Este efecto es bien conocido en física atómica y es fundamental en el cálculo de los espectros atómicos, se conocen como efectos del multiplete. En particular en los sólidos se sabe experimentalmente que mientras el potencial del hueco en capa interna es apantallado en gran medida, los efectos del multiplete atómico no lo son. Esto implica que la magnitud del efecto del multiplete es del mismo orden de magnitud en átomos y en sólidos. En el caso de huecos en la capa 1s, los efectos del multiplete se reducen de manera efectiva a la interacción de intercambio entre el espín del hueco en la capa 1s y el espín de los electrones de valencia. Pero como los estados 1s tienen toda una energía de interacción pequeña, los efectos del multiplete no serán visibles; lo cual implica que los cálculos de un electrón funcionan bien para describir los espectros de todas las orillas K. De hecho, solo las interacciones que tengan energía mayor a 0.2 eV son visibles en los espectros XAS, el valor de 0.2 eV está relacionado con el ancho de la línea debido al tiempo de vida media del hueco 1s. Las capas superiores (2s, 3s...) presentan mayores efectos de multiplete, lo cual implica un desdoblamiento del espectro. Por otro lado, para que los efectos del multiplete tengan un efecto significativo en el mezclado de las orillas  $L_2$  y  $L_3$ , el valor de los parámetros de Slater y Condon debe ser al menos del mismo orden de magnitud que el acoplamiento espín-órbita que separa las dos orillas.

Un método muy exitoso para analizar los espectros XAS  $2p \rightarrow 3d$  de los metales de transición está basado en el modelo del campo ligante con inclusión de multipletes [2].

Para calcular el espectro XAS en un sólido con electrones correlacionados, como los compuestos de los metales de transición, iniciamos con el Hamiltoniano para un átomo libre:

$$H = \sum_N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{i>j}} + \sum_N \zeta(r_i) l_i \cdot s_i \quad (2.7)$$

Donde el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo término la atracción electrostática de los  $i$  electrones con el núcleo, el tercer término la repulsión inter-electrónica y el último término el acoplamiento espín-órbita de cada electrón. Los primeros dos términos son los mismos para todos los electrones en una configuración electrónica dada y definen la energía promedio de la configuración ( $H_{AV}$ ). La repulsión electrón - electrón y el término espín -órbita definen la energía relativa de los diferentes términos dentro de una configuración. La interacción electrón - electrón ( $H_{ee}$ ) es muy grande, pero el promedio de su parte esférica  $\langle H_{ee} \rangle$  puede ser separada de la parte no esférica, y puede ser añadida a  $H_{AV}$  para generar la energía promedio de la configuración. En el Hamiltoniano de la repulsión interelectrónica modificado  $H'_{ee}$  el promedio esférico ha sido restado [2]:

$$H'_{ee} = H_{ee} - \langle H_{ee} \rangle = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{i,j}} \right\rangle \quad (2.8)$$

Así tanto la interacción  $H'_{ee}$  como  $H_{ls}$  determinan las energías de los diferentes términos dentro de la configuración electrónica del átomo. Los términos de una configuración son indicados por su momento angular orbital  $L$ , el espín total  $S$  y el momento angular total  $J$ , con  $|L - S| \leq J \leq L + S$ . En la ausencia del acoplamiento espín-órbita, todos los términos con la misma  $L$  y  $S$  tienen la misma energía, resultando en un nivel energético con degeneración igual a  $(2L + 1)(2S + 1)$ . Cuando el acoplamiento espín-órbita es importante los términos se dividen en energía de acuerdo a su valor de  $J$ , cada uno con una degeneración  $2J + 1$ . Un término se identifica con su denominador símbolo según:  $^{2S+1}T_J$ , donde  $T$  es igual a S, P, D y F para  $L = 0, 1, 2$  y  $3$  respectivamente. De aquí que un solo electrón  $s$  ( $l = 0, s = 1/2$  y  $j = 1/2$ ) tenga asociado el término  $^2S_{1/2}$ , que un electrón  $p$  ( $l = 1, s = 1/2$  y  $j = 1/2$  o  $j = 3/2$ ) tenga asociados los términos  $^2P_{1/2}$  y  $^2P_{3/2}$  y para un electrón  $d$

( $l = 2$ ,  $s = 1/2$  y  $j = 1/2$ )  ${}^2D_{3/2}$  y  ${}^2D_{5/2}$ . La degeneración de estos estados, se puede obtener de la expresión  $2J + 1$ , de donde por ejemplo para un electrón 2p se llega a la conocida relación de intensidades 2 : 1 para las orillas  $L_3({}^2P_{3/2}) : L_2({}^2P_{1/2})$ .

Acoplando los momentos angulares orbitales y el espín de los electrones involucrados en una configuración electrónica se puede construir el término espectroscópico de la misma. En el caso de electrones en una configuración  $3d^n$ , el número de estados degenerados se puede calcular según:

$${}_{10}C_n = \frac{10!}{(10 - n)!n!} \quad (2.9)$$

donde el número 10 tiene que ver con la máxima ocupación posible de los orbitales  $3d$  y  $n$  es el número de electrones en la configuración  $3d^n$ .

Por otro lado, en el caso de los espectros de absorción de rayos X en la orilla  $L_{2,3}$ , las configuraciones relevantes son  $2p^53d^{n+1}$ , o si solo nos concentramos en el estado final  $2p^53d^n$ . En este caso los términos espectroscópicos se obtienen multiplicando las configuraciones  $3d^n$  por el término  ${}^2P$  [2]. Las degeneraciones totales de una configuración (estado)  $2p^53d^n$  viene dada por:

$$6 \times {}_{10}C_n = 6 \times \frac{10!}{(10 - n)!n!} \quad (2.10)$$

donde ahora el 6 tiene que ver con el número total de electrones que caben en la capa  $2p$ . Así por ejemplo, una configuración  $2p^53d^5$  tiene 1512 posibles estados, correspondientes a 205 términos, implicando en principio 205 estados finales posibles [2]. Si estos estados serán alcanzados o no depende de las reglas de selección. Nótese la influencia del hueco en la capa 2p en la generación de nuevos estados, pues, para la configuración  $2p^63d^5$  tenemos solo 252 estados provenientes de 37 términos. Por ejemplo, una transición  $3d^0 \rightarrow 2p^53d^1$  presenta únicamente tres picos en su espectro, esto pues el término asociado a la configuración  $3d^0$  es  ${}^1S_0$  ( $J=0$ ), y por la regla de selección 2.6, solo podrá ocurrir una transición a los estados finales con  $J=1$ . Estos pueden ser identificados si vemos los términos asociados a la configuración  $2p^53d^1 : {}^3P_0, {}^1P_1, {}^3P_1, {}^3D_1, {}^1D_2, {}^3P_2, {}^3D_2, {}^3F_2, {}^1F_3, {}^3D_3, {}^3F_3$  y  ${}^3F_4$ . Podemos ver que de los 12 términos arriba escritos (1 con  $J=0$ , 3 con  $J=1$ , 4 con  $J=2$ , 3 con  $J=3$  y 1 con  $J=4$ ) que generan 60 posibles estados (dados por la expresión  $2J + 1$  para cada término), solo  ${}^1P_1, {}^3P_1$  y  ${}^3D_1$  tienen  $J=1$ , mismos que son

responsables de las tres estructuras en este caso particular [2]. Intuitivamente podemos imaginar cuán complicado puede llegar a ser identificar las líneas en los espectros de absorción 2p de los metales de transición. Afortunadamente existen tablas que condensan toda esta información sobre estas transiciones en los metales de transición [2, 4, 5]

Aunque los términos anteriormente descritos proporcionan los aspectos de simetría de nuestra configuración, nos dicen poco sobre su energía relativa. Para ello se deben calcular los elementos de matriz usando el Hamiltoniano 2.7 con el término de interacción interelectrónica efectivo  $H'_{ee}$  y el término del acomplamiento espín-órbita  $H_{ls}$ , que son como mencionamos los que dan energía relativa entre los diferentes términos de una configuración. La expresión general de los elementos de matriz que permiten calcular la interacción efectiva electrón-electrón es:

$$\left\langle {}^{2s+1}L_j \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^{2s+1}L_j \right\rangle = \sum_k f_k F^k + \sum_k g_k G^k \quad (2.11)$$

$F^k(f_k)$  y  $G^k(g_k)$  son los parámetros de Condon-Slater para respectivamente, la parte radial(angular) de la repulsión de Coulomb directa y la parte de intercambio.  $f_k$  y  $g_k$  son diferentes de cero solo para ciertos valores de  $k$  que dependen de la configuración [4]. La repulsión directa de Coulomb  $f_0$  siempre está presente y el máximo valor de  $k$  es dos veces el valor más bajo de  $l$ . La interacción de intercambio  $g_k$  solo está presente entre electrones de diferentes capas. Para estados 3d, una configuración  $3d^n$  contiene los parámetros de Slater-Condon  $f_0$ ,  $f_2$ , y  $f_4$ . El estado final  $2p^5 3d^{n+1}$   $f_0$ ,  $f_2$ ,  $f_4$ ,  $g_1$  y  $g_4$ . En particular los parámetros de Slater-Condon  $F^2$  y  $F^4$  tienen una relación aproximadamente constante:  $F^4 = 0,62F^2$ , para un metal de transición 3d  $F^2 = 10eV$ . Cuando se calculan las energías relativas entre los diferentes términos se confirman las reglas de Hund que dicen:

1. Los términos con máximo espín (S) son los de menor energía.
2. Dentro de esos términos, aquel con el máximo momento angular orbital (L) es el más bajo.
3. En presencia de acoplamiento espín-órbita, el término más bajo tiene  $J = |L - S|$  si la capa está llena por debajo de la mitad, y  $J=L+S$  si la capa está llena por encima de la mitad de su capacidad.

Resumiendo, cuando se calcula un espectro de absorción 2p en un metal de transición, un electrón de la capa 2p pasa a un estado descupado 3d. La descripción de los aspectos de simetría en la transición son considerados por medio de los términos espectroscópicos. La energía relativa de los diferentes términos está determinada por la interacción electrón-electrón y el acoplamiento espín -órbita. De manera puntual las energías de los estados son afectadas por los parámetros 2p-3d de Slater-Condon, el acoplamiento espín -órbita en la capa 2p y el correspondiente de la capa 3d. Los elementos de matriz relevantes para calcular un espectro de absorción de la capa 2p son:

$$I_{XAS} = \left\langle 2p^6 3d^n_{[2S+1T_J]} | r^{[1P_1]} | 2p^5 3d^{n+1}_{[2S+1T'_J]} \right\rangle \quad (2.12)$$

Donde entre corchetes se muestran los aspectos de simetría del estado base, final y del operador de transición para radiación dipolar eléctrica. Aunque la teoría del multiplete atómico describe de manera precisa los espectros de absorción de rayos X para las capas 3d y 4d de las tierras raras, dado el carácter tan localizado de los orbitales f, esta teoría no describe de la misma manera los espectros 2p de los metales de transición. Esto se debe a que los efectos de los vecinos son muy grandes principalmente, y al carácter menos localizado de los orbitales 3d (en comparación con los f). Resulta que para modelar apropiadamente los espectros de absorción de rayos X 2p de los metales de transición uno debe incluir explícitamente tanto los efectos de simetría introducidos por los vecinos como interacción de configuraciones entre ellos. La teoría del multiplete con inclusión del campo cristalino aborda una parte de este problema, mientras que la teoría del multiplete con transferencia de carga aborda la parte relativa a la interacción de configuraciones con vecinos. Lo anterior en principio es válido para todos los compuestos de metales de transición, sin embargo, como veremos más adelante, nuestros difluoruros de metales de transición al ser el flúor tan electronegativo hace que las configuraciones relacionandas a la transferencia de carga del ligante al metal estén lo suficientemente separadas en energía de los términos que se desprenden del multiplete con campo cristalino. Luego entonces, la descripción de nuestros espectros no requiere la inclusión de estos efectos de transferencia de carga y se logra, como se verá más adelante un excelente acuerdo solo con incluir los aspectos de simetría del cristal, o si se quiere del campo ejercido por los iones fluoruro alrededor del sitio metálico. Por esta razón solo nos limitaremos a esbozar la teoría del multiplete atómico con

inclusión del campo cristalino.

---

## TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO.

La teoría del campo cristalino ha sido muy exitosa para describir la estructura electrónica de los compuestos de los metales de transición. Comienza considerando un átomo aislado rodeado por una distribución de cargas que semeja la molécula o sólido alrededor del metal de transición. Uno de los puntos fuertes de esta teoría es que se desarrolla en base a la simetría del sistema y por lo tanto hace uso completo de la teoría de grupos, lo cual hace una conexión directa con la teoría empleada para describir los multipletes atómicos. En la teoría del multiplete atómico con inclusión del campo cristalino, el hamiltoniano ( $H_{LFM}$ ) no es más que el hamiltoniano atómico ( $H$ , ecuación 2.7) más el campo electrostático ( $H_{CF}$ ) inducido por las cargas del ligante alrededor del metal de transición [2]:

$$H_{LFM} = H + H_{CF} = H - e\Phi(r) \quad (2.13)$$

donde el campo electrostático ( $H_{CF}$ ) es la carga del electrón ( $e$ ) multiplicada por un potencial ( $\Phi$ ) que describe los aniones alrededor del metal de transición. Este potencial se puede escribir como una expansión en series de los armónicos esféricos  $Y_{LM}$  :

$$\Phi(r) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L A_{LM} Y_{LM}(\Psi, \Phi) \quad (2.14)$$

El campo cristalino se considera una perturbación al sistema atómico. Cuando se calcula la energía del sistema se calculan los elementos de matriz. Para calcularlos se separan nuevamente en su parte radial y su parte angular. La parte radial da la fuerza de la interacción del campo cristalino. La parte angular puede escribirse en simetría  $Y_{LM}$  para el caso de simetría octaédrica como:

$$\Phi(r) = A_{00}Y_{00} + \sum_{M=-2}^2 r^2 A_{2M}Y_{2M} + \sum_{M=-4}^4 r^4 A_{4M}Y_{4M} \quad (2.15)$$

El primer término  $A_{00}Y_{00}$  es una constante que desplaza los estados atómicos y no es necesario incluirla en el cálculo si lo que se busca es solo la forma

del espectro. El cálculo de la forma del espectro en simetría atómica implicó el cálculo de las matrices en los estados inicial, final y las transiciones. El estado inicial está dado por el elemento de matriz  $\langle 3d^n | H | 3d^n \rangle$ , el cual para un valor de  $J$  particular en el estado inicial da  $\sum_J \langle J | 0 | J \rangle$ . Lo mismo ocurre para el elemento de matriz del estado final  $\langle 2p^5 3d^{n+1} | H | 2p^5 3d^{n+1} \rangle$ , donde  $\sum_{J'} \langle J' | 0 | J' \rangle$  se calcula para los valores de  $J'$  que satisfacen la regla de selección para el momento angular total (ecuación 2.6). Posteriormente, el cálculo del elemento de matriz de transición  $\langle 2p^5 3d^{n+1} | p | 3d^n \rangle$  implica el cálculo de todas las matrices que acoplan  $J$  y  $J'$ :  $\sum_{J', J} \langle J' | 1 | J \rangle$ . Por último, para calcular el espectro de absorción de rayos X en un campo cristalino cúbico, los elementos de matriz atómicos deben ser calculados considerando la simetría cristalina.

Término	$SO_3$	$O_h$
S	0	$A_1$
P	1	$T_1$
D	2	$E + T_2$
F	3	$A_2 + T_1 + T_2$
G	4	$A_1 + E + T_1 + T_2$

Cuadro 2.1: Conversión de elementos de simetría esférica ( $SO_3$ ) a octaédrica ( $O_h$ ).

$O_h$	$D_{4h}$
$A_1$	$A_1$
$A_2$	$B_1$
$T_1$	$E + A_2$
$T_2$	$E + B_2$
E	$A_1 + B_1$

Cuadro 2.2: Conversión de elementos de simetría octaédrica ( $O_h$ ) a tetragonal (plano cuadrado) ( $D_{4h}$ ).

En la tabla 2.1 se muestran las reglas de acuerdo a las cuales los elementos de simetría esférica ( $SO_3$ ) se transforman en simetría octaédrica ( $O_h$ ) para posteriormente transformarse a simetría  $D_{4h}$  (tabla 2.2). Así por ejemplo un orbital atómico  $s$  se "desdobla" en simetría  $D_{4h}$  como  $S \rightarrow A_1 \rightarrow A_1$ . Un orbital  $p$  se desdobla como  $P \rightarrow T_1 \rightarrow E + A_2$ . Un orbital atómico  $d$  se

desdobla según  $D \rightarrow E + T_2 \rightarrow A_1 + B_1 + E + B_2$ . Por su parte, el operador de transición con simetría  $P$  se desdobla como  $E + A_2$ ; en otras palabras el operador es descrito por dos operadores en diferentes direcciones. Lo anterior implica que la intensidad el espectro XAS de un catión con simetría  $D_{4h}$  presentará una dependencia angular. El hamiltoniano es siempre, como los orbitales  $s$ , de simetría  $A_1$ . Los orbitales atómicos de simetría  $G$  se desdoblan en el hamiltoniano  $D_{4h}$  como:  $G \rightarrow A_1 \rightarrow A_1$  [2]. Como vimos un estado de simetría  $E$  en simetría  $O_h$  se dedobla en un estado de simetría  $A_1$  en simetría  $D_{4h}$  (tabla 2.2. Los estados de simetría  $E$  en simetría  $O_h$  provienen de las simetrías atómicas  $D$  y  $G$ . Lo anterior implica que las series  $G \rightarrow E \rightarrow A_1$  y  $D \rightarrow E \rightarrow A_1$  deben incluirse en el hamiltoniano en simetría  $D_{4h}$  [2]. Estas tres últimas series de desdoblamiento en simetría  $D_{4h}$  se pueden expresar en notación de Butler [2] como  $4 \rightarrow 0 \rightarrow 0$ ,  $4 \rightarrow 2 \rightarrow 0$  y  $2 \rightarrow 2 \rightarrow 0$ . Por su lado, los parámetros radiales relacionados a ellas se indican como  $X_{400}$ ,  $X_{420}$  y  $X_{220}$ ; estos parámetros se conocen como del campo cristalino y se pueden relacionar con los parámetros equivalentes  $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$ [2]. La acción de estos parámetros sobre los orbitales  $3d$  se muestra en la tabla 2.3. A su vez existen tablas en la literatura donde uno puede encontrar la manera en que los términos  $X$  se relacionan con los términos  $D$  [2].

$\Gamma$	Energía expresada en términos $X$	en términos $D$	Orbitales
$b_1$	$1/\sqrt{30}X_{400} - 1/\sqrt{42}X_{420} - 2/\sqrt{7}X_{220}$	$6Dq+2Ds-1Dt$	$x^2 - y^2$
$a_1$	$1/\sqrt{30}X_{400} + 1/\sqrt{42}X_{420} + 2/\sqrt{7}X_{220}$	$6Dq-2Ds-6Dt$	$z^2$
$b_2$	$-2/3\sqrt{30}X_{400} + 4/3\sqrt{42}X_{420} - 2/\sqrt{7}X_{220}$	$-4Dq+2Ds-1Dt$	$xy$
$e$	$-2/3\sqrt{30}X_{400} - 2/3\sqrt{42}X_{420} + 1/\sqrt{70}X_{220}$	$-4Dq-1Ds+4Dt$	$xz, yz$

Cuadro 2.3: Energías de los orbitales  $3d$  en simetría  $D_{4h}$  expresadas en términos de los parámetros  $X_{400}$ ,  $X_{420}$ ,  $X_{220}$ ,  $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$ .

Como sabemos en un campo octaédrico los orbitales  $3d$  se desdoblan en orbitales tipo  $t_{2g}$  y  $e_g$ , mismos que en presencia de un campo tetragonal ( $D_{4h}$ ) también se desdoblan respectivamente como  $e_g$  y  $b_{2g}$  así como en  $a_{1g}$  y  $b_{1g}$ . Dependiendo de la distorsión, los orbitales con menor energía serán los  $e_g$  o el  $b_{2g}$ . La intensidad del campo cristalino (mediante los parámetros del mismo) hace que los niveles de energía  $3d$  que se obtienen de los diferentes términos para un configuración atómica se desdoblen. Este desdoblamiento de niveles de energía se da acorde a las reglas de simetría esbozadas en las tablas 2.1 y 2.2. Es importante recalcar que, durante este proceso de pasar de estados

en simetría  $SO_3$  a  $D_{4h}$  (o cualquier otra simetría), el número de estados se conserva. Lo anterior implica que a bajos campos cristalinos se reproduzcan los términos atómicos. De hecho se pueden construir diagramas en los cuales se grafican las energías de los diferentes términos espectroscópicos para cierta configuración como función de la intensidad del campo cristalino. Estos diagramas se les conoce como diagramas de Tanabe y Sugano. En estos diagramas, puede ocurrir que a altos valores del campo cristalino los niveles de energía se crucen entre si y las posiciones relativas entre ellos se inviertan [2]. Este cruzamiento e inversión de niveles de energía puede dar lugar a configuraciones de alto o bajo espín. Otro factor que interviene en este sentido es la energía de intercambio ( $J_{ex}$ ) (no nos referimos al momento angular total), misma que está presente siempre que existan dos electrones con espín paralelo. En simetría  $D_{4h}$  todas las configuraciones  $d^2 - d^8$  presentan la posibilidad de tener un espín bajo en su estado base; mientras que  $d^1$  y  $d^9$  solo presentan la posibilidad de tener configuraciones de alto espín en el estado base al tener solo un espín desapareado. En particular los estados base en simetría  $D_{4h}$  son importantes en casos en los que en simetría  $O_h$  los estados  $e_g$  están llenos a la mitad. Este es el caso de las configuraciones  $3d^4$  y  $3d^9$  que en simetría  $O_h$  son inestables y se relajan, por distorsión **Jahn-Teller**, a un estado base con simetría  $D_{4h}$ .

A grandes rasgos hemos revisado los fundamentos de un cálculo de los espectro XAS de las orilas  $L_{2,3}$  de los metales de transición en el marco del modelo de multipletes atómicos con inclusión del campo cristalino. Sin embargo es conveniente mencionar algunos detalles adicionales: en la práctica el valor de las integrales de Slater se reduce a un 80 % del valor obtenido por un cálculo Hartree-Fock, esto se hace para considerar cierto grado de correlación en el compuesto. Se ha mencionado que este valor empírico también toma en cuenta cierto grado de transferencia de carga del ligante. Otra cuestión que es importante aclarar es que los cálculos que en nuestro grupo se realizan de los espectros  $L_{2,3}$  de los metales de transición 3d son semi-empíricos, en el sentido que podemos variar los valores del campo cristalino hasta encontrar los que mejor ajustan a lo que se observa experimentalmente. Nuestros cálculos funcionan bien para sistemas muy iónicos, como los difluoruros, donde la energía de transferencia de carga ( $\Delta_{CT}$ ) es grande, de manera que el estado base puede no requiere estrictamente la inclusión de la configuración en la que un electrón del ligante (F) pasa al sitio metálico.

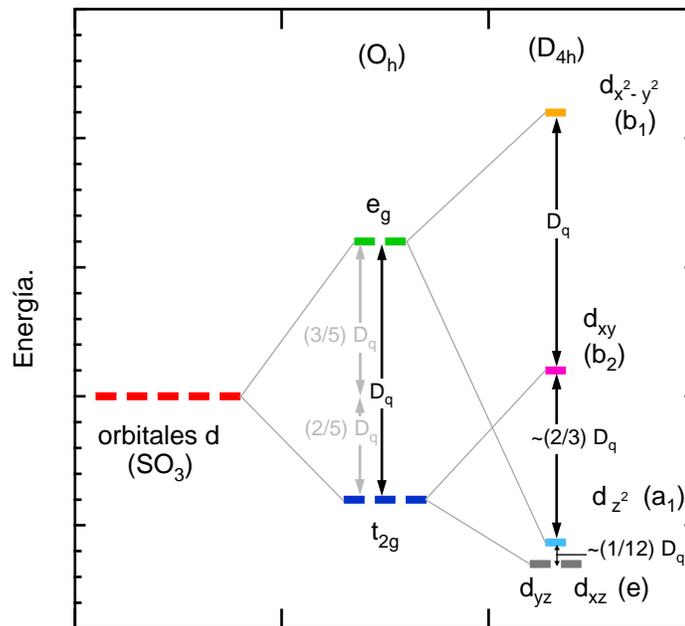


Figura 2.5: Desdoblamiento de los orbitales d en simetría  $O_h$  y subsecuente desdoblamiento a simetría  $D_{4h}$ . En esta última se muestra el caso en el que la energía de los orbitales  $e_g$  es la más baja, también se muestra una relación energética aproximada entre los orbitales en función del parámetro  $Dq$ . Figura adaptada de la referencia [6].

Nos quedan aún por revisar las espectroscopías de emisión de rayos X: NXES y RIXS, estas serán expuestas en la siguiente sección.

---

## EMISIÓN DE RAYOS-X

En esta sección revisaremos los principios de las espectroscopías de emisión de rayos X (XES), RXES (Resonant X-ray Emission Spectroscopy), RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering) y NXES (Normal X-ray Emission Spectroscopy). Históricamente la espectroscopía de emisión de rayos X (XES) comenzó alrededor de 1930 usando cañones de electrones para crear los huecos en las capas internas. En 1971 se reportó el primer experimento de emisión de rayos X usando como fuente radiación sincrotrónica. Esto fue un avance notable, pues considerando que los procesos de emisión son de segundo orden (procesos de dos fotones) y que para  $Z$  pequeños el decaimiento Auger domina, era primordial que se usaran fuentes de fotones con alto flujo de los mismos. Deberían pasar 15 años antes de que la técnica se extendiera a un público genérico. Este retraso en la extensión de la técnica obedece principalmente a que alrededor de 1960-1970 ESCA, AES y los incipientes estudios ARPES desplazaron XES como técnicas usadas para caracterizar la estructura electrónica de materiales avanzados. XES sin embargo, como veremos, provee varias ventajas que de la mano con el desarrollo de las fuentes de radiación más intensas, en particular de los dispositivos de inserción (onduladores), y los avances en detección (espectrómetros de rayos X) han contribuido a que tengan un renovado interés.

En las espectroscopías de emisión (XES) el primer requisito es la creación de un hueco en una capa interna. Este hueco pudo haber sido creado por bombardeo con electrones o por fotones en la región de los rayos X. Posteriormente un electrón de la capa de valencia o de un nivel de capa interna superior bajarán a llenar el hueco más interno. En el decaimiento radiativo, que es que nos interesa en este caso, se emitirá un fotón de rayos X con energía igual a la diferencia de niveles involucrados. Cuando la energía de los fotones incidentes es la misma que la de una orilla de absorción, se dice que la excitación es resonante y la consecuente emisión de rayos X (por el decaimiento del hueco) se denomina “emisión resonante de rayos X” (RXES) o dispersión Raman resonante de rayos X. Por otro lado, si la energía de los fotones incidentes es tal que se promueve el electrón de capa interna a el continuo de energía mucho más allá de las orillas de absorción se denomina emisión normal de rayos X (NXES), emisión de rayos X o fluorescencia de rayos X. Este proceso está representado en el diagrama del lado izquierdo de

la figura 2.2.

Tanto NXES como REXS son procesos ópticos de segundo orden (REXS además es coherente) donde los procesos de creación y relajación del hueco están coherentemente correlacionados por medio de la ecuación de Kramers-Heisenberg. Al ser procesos de segundo orden proveen más información que procesos de primer orden como XAS y XPS. El problema de XES y REXS es que por ser de segundo orden la intensidad de sus señales es más débil que la de XAS y XPS. Por ello es que se han beneficiado tanto de los anillos de tercera generación y el avance en detectores. Especialmente mediante REXS se puede extraer información muy valiosa relacionada directamente con un estado intermedio específico alcanzado mediante una excitación selectiva con los rayos X, pues en RXES el proceso XAS y XES están conectados y correlacionados. RXES se divide en dos categorías dependiendo de los niveles que participan en el proceso de emisión de rayos X. En el primer caso la transición ocurre de los estados de valencia al hueco en capa interna y en el estado final no queda ningún hueco de capa interna. Un ejemplo típico de este caso son los decaimientos radiativos de capas 3d a 2p en los metales de transición tras la excitación resonante de la capa 2p del metal a la 3d. Cuando se registra el espectro de emisión de rayos X, se obtienen una serie de señales con diferentes energías de fotones. Si estas se grafican como la resta de la energía de fotones incidentes menos la de los fotones emitidos, se dice que la escala es de corrimiento Raman. Las energías y sus estructuras corresponden a excitaciones electrónicas neutras como las d-d debidas al campo cristalino, excitaciones de transferencia de carga, etcetera. En este caso REXS se denomina RIXS, de Resonant Inelastic X-ray Scattering, pues la energía de pérdida o corrimiento Raman necesario para acceder esas excitaciones se puede entender como una colisión inelástica. Si la energía del estado final es la misma que la del estado inicial, se conoce como REXS, de Resonant Elastic X-ray Scattering. Esta técnica ha ganado recientemente notable importancia al ser capaz de observar ordenamientos de espín, orbital y de carga en materiales altamente correlacionados, películas delgadas y heteroestructuras de compuestos de metales de transición. La segunda categoría de espectros RXES corresponde al caso en el que el decaimiento radiativo ocurre de una capa interna a otra, de modo que en el estado final RXES existe un hueco en una capa interna. Un ejemplo de este caso son los decaimientos 3p a 1s que siguen las excitaciones 1s a 4p en metales de transición [2].

Usar fotones para producir los espectros de emisión tiene un número im-

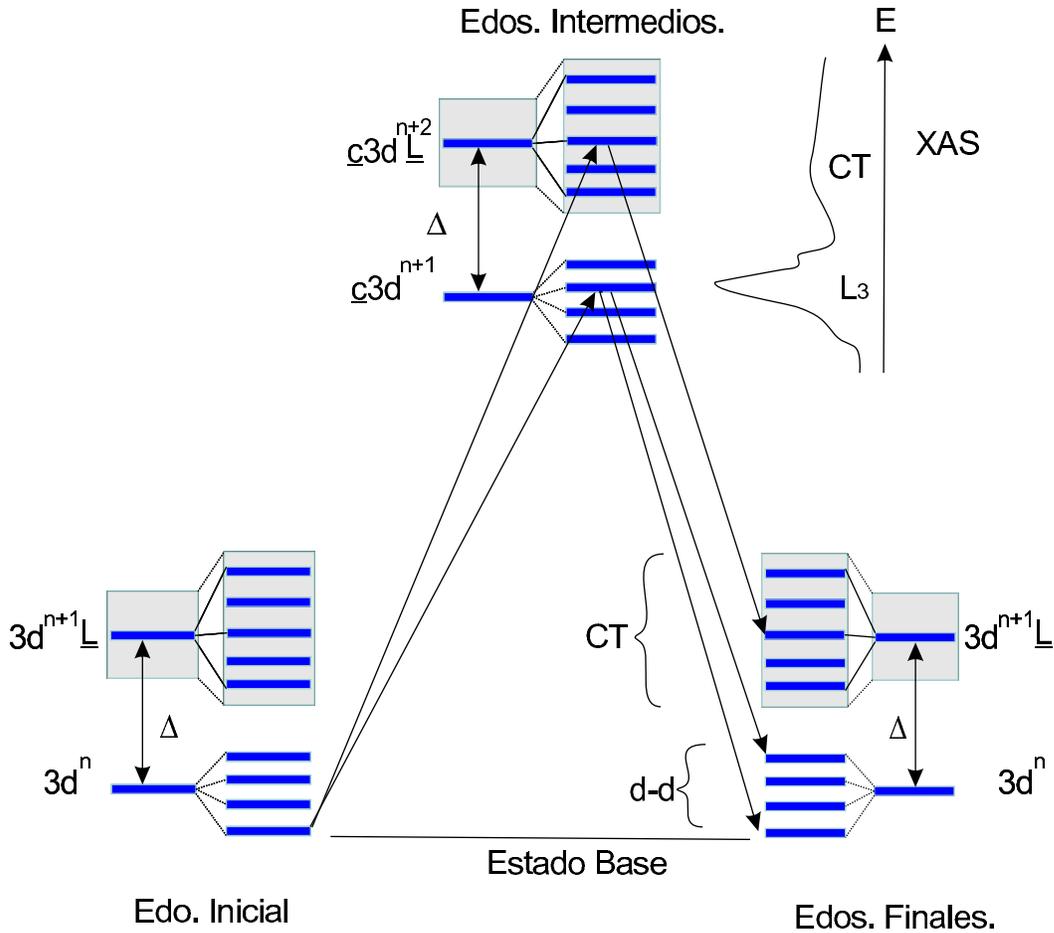


Figura 2.6: Estados base (inicial), intermedio y final conectados por el proceso de dispersión (elástica, REXS) inelástica de rayos X (RIXS).

portante de ventajas: la capacidad de seleccionar la energía de excitación, polarización de la radiación, daño reducido y supresión de radiación brehmsstralung (producida en los tubos de rayos X o en excitación por electrones). El usar fotones con energías seleccionadas de manera precisa tiene la gran ventaja de que uno puede excitar únicamente los huecos de un elemento particular en un umbral específico; con lo que se suprimen otros canales que aparecen cuando uno excita a energías superiores. Esto tiene que ver con las secciones eficaces de producción de los huecos que decaen rápidamente en un estrecho

intervalo alrededor de los umbrales. Desde el punto de vista de la polarización, el hecho de contar con radiación linealmente polarizada permite probar las simetrías de los diferentes orbitales y enlaces en muestras monocristalinas. En experimentos de absorción permite probar, con radiación circularmente polarizada las bandas con diferentes proyecciones de espín, esta técnica se conoce como dicroísmo circular magnético (MCD). En esta técnica se excitan de manera selectiva estados particulares de un multiplete atómico. En moléculas el uso de radiación linealmente polarizada define un eje preferencial en relación de las moléculas que determina una dirección de emisión, esta propiedad también ha sido utilizada para estudiar la orientación de moléculas adheridas a una superficie.

En la figura 2.6 se muestra del lado izquierdo el estado inicial de un metal de transición 3d con una configuración en el estado base  $3d^n$  separada por la energía de transferencia de carga  $\Delta_{CT}$  de la configuración  $3d^{n+1}\underline{L}$ , donde el electrón extra en la capa 3d viene del ligante que se queda con un hueco en su capa de valencia ( $\underline{L}$ ). El recuadro gris representa el ancho de la banda 2p del ligante. Las líneas azules representan los diferentes multipletes presentes en las configuraciones. Las flechas que van del estado inicial (base) al estado intermedio representan el proceso XAS. Se pueden registrar espectros XAS dependientes de temperatura donde el estado inicial no es necesariamente el estado base. En la parte superior derecha, al lado de los estado intermedios se muestra una representación de un espectro XAS alrededor de la orilla  $L_3$ . Las estructuras que se distinguen en el espectro XAS corresponden con las estructuras del multiplete en los estados excitados  $\underline{c}3d^{n+1}$  y  $\underline{c}3d^{n+2}$  separadas entre si por la energía de transferencia de carga; el electrón extra en las configuraciones proviene del hueco en la capa interna  $\underline{c}$ . La imagen XAS sugiere que las excitaciones de transferencia de carga se observan en XAS entre las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . El hueco  $\underline{c}$  al relajarse por decaimiento radiativo produce las excitaciones d-d y de transferencia de carga (CT) en el espectro de emisión resonante, todas estas excitaciones son neutras y corresponden al proceso RIXS excepto en la que el estado inicial y final son el mismo, esta última es una excitación resonante elástica (REXS). Ahora queda completamente claro que el estado final XAS es un estado intermedio RIXS o REXS y como es que XAS y XES están acoplados en estos procesos.

Desde el punto de vista teórico, Mahan y von Barth con Grossman usando métodos de la teoría de muchos cuerpos para metales ligeros abordaron la cuestión sobre si los espectros de emisión debían ser interpretados en términos de la densidad de estados calculados para el átomo central, o para un

átomo con un hueco en capa interna. La conclusión fue que para metales con electrones casi libres, las densidades de estados debían ser calculadas usando el estado final del proceso electrónico. Así los espectros de absorción debían ser calculados para el átomo con un hueco en capa interna y los de emisión para el sistema con el hueco lleno [7]. Esto no fue probado en detalle para sistemas más localizados como los metales de transición, ni para aislantes y compuestos iónicos; sin embargo esta regla es ampliamente usada aún para estos sistemas. Es necesario enfatizar que el estado final de un proceso de emisión de rayos X posee un hueco en capa de valencia. Con materiales metálicos o covalentes cuya unión es  $s - p$  en la valencia, la descripción en términos de bandas es muy satisfactoria, en parte debido a la deslocalización del hueco. En sistemas  $d$  o  $f$  donde el hueco está más bien localizado en un sitio, y en aislantes con un brecha amplia, el hueco podría afectar considerablemente el espectro observado.

Matemáticamente los procesos RXES (REXS y RIXS) se pueden describir con la ecuación de Kramers-Heisenberg [2, 8]:

$$\frac{d\sigma(\nu_1, \nu_2)}{d\Omega} \propto \sum_f \left| \sum_i \frac{\langle f|T_2|i\rangle \langle i|T_1|g\rangle}{h\nu_1 - (E_i - E_g) + i\Gamma_i/2} \right|^2 \delta[h(\nu_1 - \nu_2) - (E_f - E_g)] \quad (2.16)$$

donde  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son las frecuencias de los fotones incidentes y emitidos, respectivamente,  $\langle f|T_2|i\rangle$  y  $\langle i|T_1|g\rangle$  son las amplitudes de probabilidad de la matriz de transición dipolar eléctrica entre el estado base y estados en configuraciones excitadas y final ( $E_f$ ).  $E_g$ ,  $E_i$  y  $E_f$  son las energías asociadas a los estados correspondientes y  $i\Gamma_i/2$  es el ancho del hueco en capa interna en el estado intermedio (XAS) y en la mayoría de los casos se puede considerar como constante, independiente del índice  $i$  [2]. Esta ecuación 2.16 no se puede aplicar al proceso NXES, básicamente porque  $\nu_1$  está bastante alejada de la orilla de absorción de rayos X y el electrón, excitado desde la capa interna hasta el continuo, puede ser tratado independientemente de los otros electrones en los estados intermedios y finales. Si ponemos [2]:

$$|i\rangle = |\phi_\epsilon\rangle |i'\rangle, \quad E_i = E_{i'} + \epsilon, \quad (2.17)$$

$$|f\rangle = |\phi_\epsilon\rangle |f'\rangle, \quad E_f = E_{f'} + \epsilon, \quad (2.18)$$

en la ecuación 2.16 y obtenemos:

$$F(\nu_1, \nu_2) = \sum_{f'} \int d\epsilon \rho(\epsilon) t^2 \left| \sum_{i'} \frac{\langle f'|T_2|i'\rangle \langle i'|a_c|g\rangle}{h\nu_1 - E_{i'} - \epsilon + E_g + i\Gamma_{i'}/2} \right|^2 \times \quad (2.19)$$

$$\times \delta [h(\nu_1 - \nu_2) - E_{f'} - \epsilon + E_g]$$

donde  $d\sigma(\nu_1, \nu_2)/d\Omega = F(\nu_1, \nu_2)$ ,  $t$  ( $\approx$  constante) es la amplitud de la transición dipolar desde un estado en capa interna a un estado del fotoelectrón en el continuo,  $a_c$  es el operador de aniquilación del electrón de capa interna y  $\rho(\epsilon)$  es la densidad de estados (DOS) del fotoelectrón. Si se hace la integración sobre  $\epsilon$  y con  $\rho(\epsilon) \approx$  constante, se obtiene [2]:

$$F(\nu_1, \nu_2) = \rho t^2 \sum_{f'} \int d\epsilon \left| \sum_{i'} \frac{\langle f'|T_2|i'\rangle \langle i'|a_c|g\rangle}{E_{f'} - E_{i'} - h\nu_1 + i\Gamma_{i'}/2} \right|^2 \quad (2.20)$$

Experimentalmente se sabe que ni  $F(\nu_1, \nu_2)$  ni la forma espectral de NXES dependen de  $\nu_1$ . Si se supone que el sistema es bien descrito por la aproximación de un electrón, entonces la ecuación 2.20 se reduce a:

$$F(\nu_2) = \rho t^2 \sum_i^{occ} \frac{|\langle \phi_c | t | \phi_i \rangle|^2}{(h\nu_2 - \epsilon_i + \epsilon_c)^2 + (\Gamma_i/2)^2} \quad (2.21)$$

donde  $\langle \phi_c | t | \phi_i \rangle$  es el elemento de matriz de radiación de un electrón del proceso de emisión de rayos X. Si se supone  $|\langle \phi_c | t | \phi_i \rangle|^2 \approx$  constante y  $\Gamma_i$  es infinitamente pequeño, el espectro NXES es proporcional a la densidad de estados ocupados  $i$ . De hecho NXES da la densidad de estados parciales proyectados debido a las reglas de selección para radiación dipolar eléctrica ensanchadas por el tiempo de vida del estado intermedio. Si la energía  $h\nu_1$  decrece hasta el umbral de absorción,  $t$  no es más una constante, el electrón excitado se acopla con los demás electrones y  $F(h\nu_1, h\nu_2)$  dependerá fuertemente de  $h\nu_1$ , que no es otra cosa que REXS o RIXS.

Hemos revisado ya los fundamentos y las espectroscopías que nos permitan estudiar el enlace y las excitaciones neutras en nuestra familia de compuestos. También revisamos la manera en que los espectros obtenidos por estas técnicas son interpretados. Vimos que los espectros XAS mapean, por llamarlo de alguna manera, las densidades de estados desocupadas desde el punto de vista del metal y del ligante. Las interpretaciones de los espectros para transiciones 2p-3d en el metal y 1s-2p en el ligante requieren aproximaciones diferentes. En el primer caso la teoría del multipete atómico con inclusión del

campo ligante es apropiada mientras que en el segundo lo son las densidades de estados proyectadas en el sitio y resueltas en momento angular orbital. Los espectros NXES, vimos recientemente, corresponden con las DOS ocupadas proyectadas mientras que RIXS y REXS mapean excitaciones neutras. Veremos más adelante que usando la expresión de Kramers-Heisenberg, y porque los procesos XAS y RXES están acoplados, podemos calcular el perfil y las intensidades de las excitaciones neutras debidas al campo cristalino, estamos hablando de las excitaciones d-d. Estas excitaciones prohibidas por reglas de selección para radiación dipolar eléctrica se pueden observar mediante los procesos RIXS porque el proceso es de dos fotones: así en él, una transición 2p-3d (respetando las reglas de selección), pero si un electrón de valencia diferente baja a llenar el hueco, el electrón 3d producto de la primera transición quedará en un estado excitado. En la siguiente sección abordaremos el tema del cálculo de la estructura electrónica de materiales altamente correlacionados, como nuestros difluoruros, mediante la técnica LDA+U, posteriormente revisaremos el exitoso modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen para explicar las brechas de conductividad en los compuestos de los metales de transición.

---

## ESTUDIO DE MATERIALES ALTAMENTE CORRELACIONADOS.

En términos simples los materiales altamente correlacionados (SCM, Strongly Correlated Materials) son aquellos cuyas propiedades electrónicas y magnéticas no pueden ser descritas en términos de las teorías de un electrón como LDA (Local Density Approximation) o Hartree-Fock [9, 10, 11, 12, 13]. Los fenómenos que no se pueden describir con estos métodos son la superconductividad en óxidos(cupratos) [11, 14], la magneto resistencia colosal (manganitas) [10, 15], termoelectricidad y propiedades catalíticas (cobaltitas) [16, 17], las transiciones metal-aislante [12], la misma naturaleza aislante de algunos compuestos de transición y tierras raras [18], el fenómeno de fermiones pesados [19], etcetera. Los materiales que presentan estas complejas propiedades electrónicas y magnéticas acopladas en algunos casos tienen aplicaciones tecnológicas directas. Una característica común de los materiales altamente correlacionados, es que típicamente presentan orbitales d o f parcialmente llenos [9, 10, 12, 13]. La localización de las bandas d o f hace que los electrones interactúen fuertemente entre sí con una energía de Coulomb ( $U$ ) asociada mayor que el ancho de la misma banda d o f ( $w$ ). A esto se debe agregar la interacción con los demás electrones con carácter itinerante del mismo metal y el ligante. Este efecto conjunto de correlación localizado y deslocalizado impide la descripción de estos materiales en la aproximación de un electrón, en donde se considera que los electrones se mueven en un campo promedio inducido por los otros electrones. Se cree que son precisamente los fenómenos emergentes de la fuerte correlación electrónica los que por ejemplo dan lugar a las propiedades que estos materiales presentan [9, 10, 11, 12, 13]. De hecho, en los monóxidos de los metales de transición y muchos óxidos así como los difluoruros de los metales de transición el origen de la brecha de conductividad no es claro [18]. Como veremos más adelante el origen de la brecha aislante de estos materiales puede explicarse como consecuencia de la fuerte correlación electrónica que da origen a fluctuaciones de carga en estos materiales. Para resolver el problema de la apropiada descripción de ellos (SCM) desde el punto de vista teórico se han empleado los siguientes modelos: el modelo de Hubbard, el modelo s,d y el modelo periódico de Anderson [10]. Estos se han empleado por medio de los métodos LDA, LSDA, LDA+ $U$ , GGA (General Gradient Approximation) y variantes. Hoy sabemos que los métodos CPA (Coherent Potential Approximation), DMFT (Dynamic Mean

Field Theory) y sus variantes son los más apropiados [10, 13]. Tanto CPA como DMFT tienen en común que ignoran las correlaciones espaciales pero consideran fluctuaciones dinámicas en el sitio [10]. No es la intención de este trabajo hacer una descripción detallada de los modelos teóricos usados para describir la estructura electrónica de los SCM, misma que se encuentra en la literatura [10]. En este trabajo, en algún momento se comparan resultados experimentales con cálculos LDA+U, por ello nos limitaremos a describir brevemente este método y sus fundamentos.

### 2.0.1. Cálculos de Funcionales de la Densidad.

En esta parte se describe brevemente el fundamento del código empleado para calcular la estructura electrónica de los  $MF_2$  por medio del programa WIEN2k. Para ello revisamos el principio de la teoría de funcionales de la densidad así como también las aproximaciones de la densidad local y la inclusión del parámetro U de Hubbard a la misma.

En los cálculos de la estructura electrónica de sistemas de muchos cuerpos, los núcleos se consideran fijos (aproximación de Born-Oppenheimer) generando un potencial estático externo  $v(\mathbf{r}_i)$  en el que se mueven los electrones. La función de onda electrónica del estado fundamental  $\Psi_0$  de un sistema de muchos cuerpos con n-electrones contiene toda la información electrónica del sistema y satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\widehat{H}\Psi_0 = \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (2.22)$$

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.23)$$

donde el primer y tercer términos del Hamiltoniano ( $\widehat{H}$ ) corresponden a la energía cinética y la repulsión de Coulomb de los electrones; mientras que el segundo término ( $v(\mathbf{r}_i)$ ) es el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ .

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (**DFT**) tiene su origen en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [20]. Ellos demostraron que la energía del estado base de un sistema no degenerado, la función de onda, y todas las propiedades electrónicas están determinadas por la densidad de

probabilidad electrónica,  $\rho_0(x, y, z)$ , del estado fundamental. Se dice entonces que la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  es un funcional de  $\rho_0$ :

$$E_0 = E_v[\rho_0] \quad (2.24)$$

donde  $E_v$  enfatiza la dependencia de  $E_0$  en el potencial externo  $v_{\mathbf{r}}$  que difere para cada sistema y  $\rho$  no es otra cosa que la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en las proximidades del punto  $(x, y, z)$  según:

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.25)$$

de manera que DFT intenta calcular  $E_0$  y otras propiedades moleculares del estado base partiendo de la densidad electrónica del estado fundamental [21]. Como la energía  $E_0$  es un funcional de  $\rho$ , los demás observables también lo son. Si consideramos los valores promedio de los términos cinético ( $T$ ), de atracción nucleo-electrón ( $V_{Ne}$ ) y de Coulomb entre los electrones ( $V_{ee}$ ), podemos reescribir la expresión para  $E_0$  (2.24) como:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.26)$$

donde el primer término (integral) es  $\bar{V}_{Ne}$  es el único funcional conocido y definimos  $F[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ . Claramente el funcional  $F[\rho_0]$  es independiente del potencial externo. Dado que  $F[\rho_0]$  es desconocido desafortunadamente esta expresión no nos permite aún calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ . Sin embargo del trabajo de Hohenberg y Kohn sabemos que si conocemos la  $\rho_0$  es posible calcular todos los observables del sistema sin haber tenido que calcular la  $\psi_0$ . En 1965 Kohn y Sham desarrollaron un método para determinar  $\rho_0$  y  $E_0$  a partir de  $\rho_0$  [22]. Ellos consideraron un sistema de referencia de electrones no interactuantes que experimentan todos ellos un potencial  $v_s(\mathbf{r})_i$ . Este potencial, además es tal que la densidad electrónica del sistema de referencia en su estado fundamental ( $\rho_s(\mathbf{r})$ ) es igual a la correspondiente densidad electrónica del estado fundamental del sistema de interés ( $\rho_0(\mathbf{r})$ ) (recoredemos que una vez que la densidad electrónica del sistema de referencia está definida, también lo está el potencial  $v_s(\mathbf{r}_i)$  del mismo). Posteriormente Kohn y Sham definieron las siguientes expresiones:

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.27)$$

y

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho_0] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{1,2}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.28)$$

donde  $\Delta\bar{T}$  es la diferencia de la energía cinética media entre el estado fundamental del sistema de interés y el sistema de referencia de electrones no interactuantes; y en donde para ambos la densidad electrónica es la misma. Por otro lado en el segundo término de 2.28 es necesario el factor 1/2 para evitar contar la repulsión entre pares de electrones dos veces. Con 2.27 y 2.28 en 2.26 se obtiene:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{1,2}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.29)$$

y en donde se utilizó la siguiente definición para el funcional de la energía de correlación de intercambio  $E_{ci}[\rho]$ :

$$E_{ci}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.30)$$

En 2.29 los tres primeros términos del segundo miembro son relativamente fáciles de evaluar y contienen en conjunto la mayor parte de las contribuciones a la energía del estado fundamental. Por otro lado  $E_{ci}$  que no es fácil de evaluar es relativamente pequeño. De hecho la clave para efectuar con precisión un cálculo DFT requiere tener una buena aproximación para  $E_{ci}$ . Para determinar la densidad electrónica en el estado fundamental de la molécula echamos mano de la suposición inicial donde  $\rho_0 = \rho_s$  de manera que

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.31)$$

y en donde  $\theta_i^{KS}$  es la parte espacial de los espín orbitales de Kohn-Sham ( $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}\sigma_i$ ). Ahora con 2.31 y 2.23 la expresión 2.29 se convierte en:

$$\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{1,2}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.32)$$

Con el resultado anterior, en principio podemos obtener  $E_0$  a partir de  $\rho$  solo si conocemos los orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  y el funcional  $E_{ci}$ . Los orbitales KS se

obtienen usando el teorema variacional de Hohenberg-Kohn. Este nos dice que podemos obtener la energía del estado fundamental variando  $\rho$  hasta que se minimice  $E_v[\rho]$ . Equivalentemente, se pueden variar los orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  que determinan  $\rho$  mediante 2.31.

El potencial de correlación e intercambio  $v_{ci}$  se obtiene a partir de:

$$v_{ci} \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.33)$$

El problema ahora es que nos sabemos cual es el funcional correcto  $E_{ci}$ .

En la aproximación de densidad local **LDA**, el funcional de la energía de correlación-intercambio viene dado por:

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{ci}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

donde  $\epsilon_{ci}(\rho)$  es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica  $\rho$ . En la aproximación LDA los electrones con espín opuesto están apareados entre sí en el mismo orbital espacial de KS. En sólidos, especialmente con metales de transición los cálculos LDA no predicen apropiadamente las propiedades del material dando por ejemplo estados metálicos para aislantes. La inclusión del grado de libertad del espín en los orbitales KS  $\theta_{i\alpha}^{KS}$  y  $\theta_{i\beta}^{KS}$ , donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las orientaciones del espín, se denomina la aproximación LSDA. Aquí se tratan de manera separada las densidades electrónicas  $\rho^\alpha(\mathbf{r})$  y  $\rho^\beta(\mathbf{r})$  y lo mismo ocurre al resolver las ecuaciones de Kohn - Sham ???. El funcional  $E_{ci}$  se convierte entonces en un funcional de dos cantidades:

$$E_{ci}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{ci}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Obviamente no necesariamente  $\rho^\alpha$  será igual a  $\rho^\beta$ . Este tipo de cálculo mejora las propiedades electrónicas calculadas en compuestos de metales de transición y se ha encontrado útil para describir moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a disociación. Tanto LDA como LSDA están basadas en el modelo de un gas uniforme de electrones, que es apropiado para un sistema en el que  $\rho$  varía lentamente con la posición. El siguiente paso natural es incluir en los cálculos variaciones de  $\rho$  con la posición. Estos cálculos incluyen los gradientes de  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$  en el funcional  $E_{ci}$ :

$$E_{ci}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{ci}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla \rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

Conociendo  $E_{ci}$  el cálculo de  $v_{ci}$  se puede hacer por medio de 2.33. Antes de proseguir es conveniente subrayar que la energía de correlación de intercambio  $E_{ci}$  en (2.30) contiene la energía cinética de correlación ( $\Delta\bar{T}$ ), la energía de intercambio, la energía de correlación de Coulomb ( $\Delta\bar{V}_{ee}$ ) y una corrección de autointeracción (**SIC**). Esta última se incluye para garantizar que no se consideran durante los cálculos electrones interactuando consigo mismo en la expresión de repulsión electrostática de la nube de carga clásica (integral doble en 2.29) [21].

Ahora que contamos con las bases para entender como se hacen los cálculos DFT LDA y variantes pasemos a revisar la base del programa WIEN2k con el que el Dr. Pablo de la Mora hizo los cálculos LDA+U de nuestros difluoruros. WIEN2k es un software que hace cálculos de estructura electrónica de sólidos usando la teoría de funcionales de densidad (DFT). Está basado en método del potencial completo (FP) aumentado con ondas planas en combinación lineal ((L)APW) y orbitales locales (lo). Esto se abrevia como APW+lo/LAPW por sus siglas en inglés.

En el método APW la celda unitaria del cristal se divide en dos diferentes regiones. Una denominada “muffin-tin” (en alusión a la forma de las bandejas para hornear panqués) que consiste en esferas con radio  $R_\alpha$  centradas alrededor de los sitios atómicos  $\mathbf{r}_\alpha$  y otra región denominada intersticial ( $I$ ), que corresponde a los espacios entre los átomos de la celda unitaria. En la región “muffin-tin” (MT), la base de funciones consiste de funciones similares a las atómicas para tomar en cuenta los cambios rápidos de la función de onda en esta área. Por otro lado, en la región intersticial las funciones base son ondas planas dado que en esta región la función de onda cambia lentamente a cierta distancia de los sitios atómicos.

$$\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} L a_L^{\alpha\mathbf{K}} U_l^\alpha(r', \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}'), r' < R_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}), r \in I \end{cases} \quad (2.37)$$

donde  $L$  representa el momento angular  $l$  y su proyección  $m$ ,  $Y_L$  los armónicos esféricos,  $\Omega$  es el volúmen de la celda unitaria,  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$  es la posición dentro de la esfera  $\alpha$  con las coordenadas polares  $r'$  y  $\hat{\mathbf{r}}$ ,  $\mathbf{k}$  es un vector de onda en la zona irreducible de Brillouin,  $\mathbf{K}$  es un vector de la red

recíproca,  $u_l^\alpha$  es la solución numérica a la ecuación radial de Schrödinger a la energía  $\epsilon$ . Los coeficientes  $a_L^{\alpha\mathbf{K}}$  se escogen de tal manera que las funciones atómicas para todas las componentes  $L$  empaten en valor las ondas planas (PW) con  $\mathbf{K}$  en la frontera de la esfera MT. Los orbitales de Kohn-Sham son entonces expresados como una combinación lineal de APWs  $\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ . El método APW funciona bien para sistemas simples con pocos eigenvalores.

La base de funciones para LAPW está especialmente diseñada para describir la función de onda de todos los electrones en el potencial completo de un sólido periódico. En LAPW las funciones de onda para la región dentro de la esfera atómica y para la región intersticial son:

$$\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \int_L [a_L^{\alpha\mathbf{K}} u_l^\alpha(r') + b_L^{\alpha\mathbf{K}} \dot{u}_l^\alpha(r')] Y_L(\hat{r}'), r' < R_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}), r \in I \end{cases} \quad (2.38)$$

donde  $\dot{u}$  es la derivada de la solución  $u$  para la energía  $\epsilon$ , los coeficientes  $a_L^{\alpha\mathbf{K}}$  y  $b_L^{\beta\mathbf{K}}$  definen los pesos relativos de  $u$  y  $\dot{u}$  y son tales que hacen que estas y las ondas planas en la región intersticial se unan en valor y pendiente. LAPW tiene la ventaja de ser menos costosa computacionalmente por tener una base más flexible.

Los estado electrónicos en un sólido pueden ser clasificados en tres grupos: los de capa interna, los estados de valencia y los que están entre ambos (semi-core). Los estados de capa interna son básicamente atómicos y para obtener su densidad se utiliza la parte MT del potencial del cristal. Los estados de valencia, parcialmente deslocalizados, se obtienen por el método LAPW. Los estado “semi-core”, con el número cuántico principal menor en una unidad que los estados de valencia, requieren especial atención. Para tratar estos estados se propuso la inclusión de orbitales locales “lo”, que da origen al método APW + lo:

$$\phi_{lo}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \int_L (\hat{\mathbf{r}}'), r' < R_\alpha \\ 0, r \in I. \end{cases} \quad (2.39)$$

Aquí los orbitales locales (lo) son evaluados a la misma energía fija que las correspondientes APWs. Cuando se determinan los dos coeficientes se debe considerar que los orbitales locales valgan cero en la frontera de la esfera. Se ha encontrado que la eficiencia más alta se obtiene usando bases mixtas donde los números cuánticos  $l$  “físicamente importantes” son tratados por el APW+lo, mientras que los  $l$  superiores por LAPW. Este es el método por el que WIEN2k hace los cálculos de estructura electrónica de sólidos. Toda la sección referente al código WIEN2k y las aproximaciones y métodos que emplea están basadas en el trabajo de Schwarz *et al* [23].

Los métodos LSDA han probado ser exitosos para moléculas grandes y sólidos, especialmente LSDA tiene problemas para describir SCMs, donde usualmente obtiene estados metálicos para electrones localizados contrariamente a los hechos experimentales. Varias métodos han sido desarrollados para atacar este problema, en particular LDA+U ha mostrado ser capaz de reproducir con éxito la estructura electrónica de SCM's como los óxidos de MT.

En LDA+U se separan los electrones en dos grupos: por un lado los electrones localizados d (o f) para los cuales la interacción de Coulomb d-d debe ser tomada en cuenta por un término  $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$  ( $n_i$  son las ocupaciones en los orbitales d), y por otro lado los electrones deslocalizados s y p, los cuales son descritos usando el método LDA. Como vemos en principio el espíritu del método LDA+U empata con la aproximación MT. Consideremos un catión con un número fluctuante de electrones d. Si se supone que la energía de Coulomb de las interacciones d-d como función del número total de electrones d  $N = \sum n_i$  dada por LDA es una buena aproximación (pero no las energías orbitales), entonces la fórmula para esta aproximación es  $E = UN(N - 1)/2$  [24]. Si sustraemos esta expresión del funcional para la energía total LDA y añadimos un término tipo Hubbard encontramos el siguiente funcional:

$$E = E_{LDA} - UN(N - 1)/2 + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.40)$$

Las energías orbitales  $\epsilon_i$  son las derivadas de 2.40 con respecto a las ocupaciones orbitales  $n_i$ :

$$\epsilon_i = \delta E \delta n_i = \epsilon_{LDA} + U \left( \frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.41)$$

Esta formula simple desplaza la energía orbital LDA en  $-U/2$  para los orbitales ocupados ( $n_i = 1$ ) y en  $+U/2$  los desocupados ( $n_i = 0$ ). Una expresión similar es encontrada para el potencial ( $V_i(r) = \delta E / \delta n_i(r)$ ) donde la variación se considera no solo sobre la densidad de carga total  $n(r)$ , sino sobre la densidad de carga de un  $i$ -ésimo orbital  $n_i(r)$ ):

$$V_i(r) = V_{LDA}(r) + U \left( \frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.42)$$

El potencial LDA+U 2.42 da las bandas superiores e inferiores de Hubbard con separación en energía igual al la repulsión de Coulomb  $U$ , lo que lo hace ser apropiada para reproducir cualitativamente de manera correcta la física de los aislantes tipo Mott-Hubbard. Para hacer el cálculo de los niveles de energía en este esquema aún se necesitan definir el conjunto de orbitales base y tomar en cuenta apropiadamente las interacciones de Coulomb directas y de intercambio dentro de una capa  $d$  (o  $f$ ) parcialmente llena. En este sentido se identifican las regiones donde las características atómicas del sistema dominan. Estas son las esferas atómicas; dentro de estas uno puede expandir en una base localizada y ortonormal. Usando funciones de Green y el formalismo de de la matriz de densidad  $n^\sigma$ , el funcional LDA+U generalizado está definido como:

$$E^{LDA+U}[\rho^\sigma(r), n^\sigma] = E^{LSDA}[\rho^\sigma(r)] + E^U[n^\sigma] - E_{cd}[n^\sigma] \quad (2.43)$$

donde  $\rho^\sigma(r)$  es la densidad de carga para los electrones con espín  $\sigma$  y  $E^{LSDA}[\rho^\sigma(r)]$  es el funcional LSDA [2.35]. En 2.43 se han incluido los efectos de la polarización de los orbitales mediante el segundo y tercer términos:

$$E^U[\{\sigma\}] = \frac{1}{2} \sum_{m,\sigma} \left\{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} \right. \\ \left. - (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \right\} \quad (2.44)$$

donde  $V_{ee}$  son las interacciones de Coulomb apantalladas entre los electrones  $n, l$ . Y el último término en la ecuación 2.43 corrige por contar doblemente (cd):

$$E_{dc}[n^\sigma] = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J[N\uparrow(N\uparrow-1) + N\downarrow(N\downarrow-1)] \quad (2.45)$$

donde  $N = N\uparrow + N\downarrow$ . U y J son los parámetros de Coulomb e intercambio apantallados.

Adicionalmente al potencial LSDA, agregamos un potencial efectivo para una partícula en el Hamiltoniano efectivo de una partícula:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{LSDA} + \sum_{mm'} |inlm\sigma\rangle V_{mm'}^\sigma \langle inlm'\sigma| \quad (2.46)$$

$$V_{mm'}^\sigma = \sum_{\{m\}} [\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{m', m'''}^{-\sigma} - (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{m'' m'''}^\sigma] - U \left( N - \frac{1}{2} \right) + J \left( N^\sigma - \frac{1}{2} \right) \quad (2.47)$$

La determinación de los  $V_{ee}$ s se hace en el espíritu de LDA+U: suponiendo que dentro de las esferas atómicas las interacciones anteriores conservan su naturaleza atómica. De manera que los elementos de matriz  $V_{ee}$  se pueden calcular en términos de armónicos esféricos complejos y las integrales de Slater  $F^k$  [24]. Para electrones d se necesitan  $F^0$ ,  $F^2$  y  $F^4$ , mismas que pueden conectarse con los parámetros U y J obtenidos del cálculo LSDA mediante  $U = F^0$  y  $J = (F^2 + F^4)/14$ , mientras que el cociente  $F^2/F^4 \approx 0,625$  es en buena medida constante para los elementos 3d. El Hamiltoniano 2.46 contiene un potencial 2.47 que depende de los orbitales en la forma de un operador de proyección. Esto implica que LDA+U es un método que depende de la elección de la base de orbitales localizados. Sin embargo se ha encontrado que los resultados no son sensibles a la forma particular de los orbitales. Toda la discusión anterior sobre el método LDA+U está basada en la revisión de Anisimov *et al* sobre dicho método [24].

### 2.0.2. Modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen.

Del estudio sistemático de espectros XPS de niveles 2p de metales de transición en diversos compuestos sólidos fue claro que las líneas 2p presentaban satélites a altas energías de amarre (con la excepción de Zn). La intensidad

del satélite decrecía al ir de Cu a Mn y se pensaba que aparecía como consecuencia de procesos tipo “shake-up”, hoy está bien establecido que aparece como consecuencia de la transferencia de carga (CT) de estados 2p del ligante a orbitales 3d (LMCT). El sustento teórico ha sido hecho empleando el modelo de impurezas de Anderson y usándolo el método de clusters por varios grupos. Destacan los trabajos de Kotani y Okada [25, 26, 27], Bocquet[28] y Sawatzky y colaboradores [29, 30] entre otros.

En 1985 Zaanen, Sawatzky y Allen después de sistematizar los resultados experimentales, propusieron un diagrama, conocido como el diagrama de Zaanen-Sawatzky-Allen [18]. Este explica de manera elegante los dos tipos de aislantes conocidos a la fecha en los metales de transición: los aislantes de transferencia de carga (CT) y del tipo Mott-Hubbard (MH), también los compuestos conductores cuyas bandas desocupadas son tipo  $p$  o  $d$ . En este esquema los parámetros relevantes son la repulsión interelectrónica entre los electrones 3d  $U_{dd}$  (Coulomb), el parámetro de transferencia de carga  $\Delta_{CT}$ , los anchos de las bandas ( $W$ )  $p$  del ligante y ( $w$ )  $3d$  del metal. Consecuentemente en los últimos 25 años diversos grupos han tratado de determinar experimentalmente el valor de estos parámetros sin mucho éxito, pues en todos los casos se requieren modelos teóricos para ajustar a los resultados experimentales. En la Figura 2.7 se muestra una adaptación del diagrama ZSA [18]. En el eje de las abscisas tenemos el parámetro de transferencia de carga ( $\Delta_{CT}$ ) y en el de las ordenadas la repulsión de Coulomb ( $U_{dd}$ ). La línea a 45 grados corresponde a la denominada región intermedia donde ambos parámetros son iguales en magnitud. En el caso en el que  $\Delta_{CT}$  es mayor que  $U_{dd}$  tenemos que el aislante es el aislante tipo Mott-Hubbard. En el caso en el que  $U_{dd}$  es mayor que  $\Delta_{CT}$  estamos en el régimen de los aislantes de transferencia de carga. En el primer caso la brecha es proporcional a  $U_{dd}$  y en el segundo la brecha es proporcional a  $\Delta_{CT}$  (ver figuras: 2.9 y 2.10). Como bien señalaron Hubbard [2, 32] y Mott[33], la correlación electrónica entre los electrones 3d es responsable de que los compuestos de los metales de transición sean aislantes, ya que la energía de repulsión  $U_{dd}$  corresponde a la energía asociada a la fluctuación de carga  $3d_i^n 3d_j^n \leftrightarrow 3d_i^{n-1} 3d_j^{n+1}$ . Aquí los índices  $i$  y  $j$  representan diferentes sitios de metales de transición. Un esquema muy simplificado de esta fluctuación de carga entre los sitios  $i$  y  $j$  en una red cristalina se muestra en el lado derecho de la Figura 2.8. En esta Figura (2.8), adaptada del trabajo de Zaanen y Sawatzky [31], los círculos amarillos representan iones ligante mientras que los círculos oscuros pequeños corres-

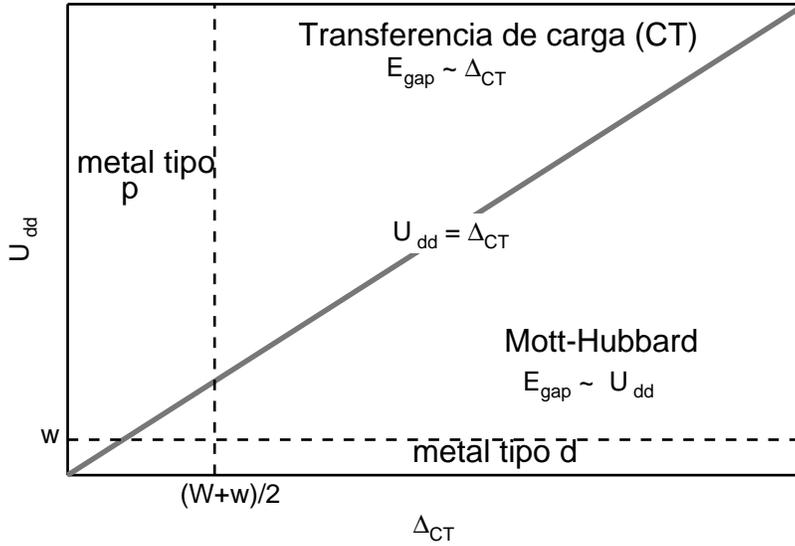


Figura 2.7: Diagrama Zaanen-Sawatzky-Allen.

ponden a sitios de metales de transición con una configuración  $d^n$ . La flecha representa un electrón de un sitio  $d^n$  “brincando” a otro sitio  $d^n$  dos sitios aparte generando las fluctuaciones de carga correspondientes. En este esquema la banda formada por los estados  $d^{n-1}$  se conoce como la banda inferior de Hubbard (LHB) mientras que la banda asociada a los estados  $d^{n+1}$  a la banda superior de Hubbard (UHB).

Aunque el esquema propuesto por Mott [33] y Hubbard [32] funcionaba bien para describir la naturaleza aislante de los compuestos de metales de transición, especialmente los óxidos de Cr a Fe, parecía fallar para los miembros superiores de la serie 3d; en especial en Ni y Cu. Subsecuentes estudios demostraron que en estos aislantes la brecha no era tipo d-d (LHB-UHB) sino que obedecía a fluctuaciones de carga del tipo  $3d_j^n \leftrightarrow 3d_j^{n+1}\underline{L}$ . Aquí  $\underline{L}$  representa la creación de un hueco en la banda  $p$  del ligante por la transferencia de un electrón al sitio  $j$  con la nueva configuración  $d^{n+1}$ . Este tipo de excitación de carga está representado en el lado izquierdo de la Fig.2.8, se conoce como transferencia de carga y tiene asociada la energía  $\Delta_{CT}$ . De aquí que estos aislantes se denominen aislantes de transferencia de carga. Entonces tenemos dos tipos de aislantes: los llamados de tipo Hubbard-Mott cuando la energía de Coulomb  $U_{dd} < \Delta_{CT}$  y los de transferencia de carga

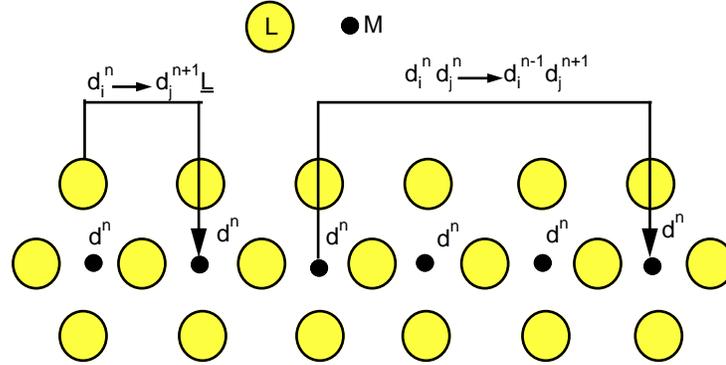


Figura 2.8: Fluctuaciones de carga que dan lugar a los aislantes de transferencia de carga (lado izquierdo) y el tipo Mott-Hubbard (lado derecho).

cuando  $\Delta_{CT} < U_{dd}$ . En los primeros la DOS ocupada alrededor del nivel de Fermi es predominantemente TM d mientras que en los segundos la DOS es mayoritariamente L 2p. Una representación de esto se muestra en la Figura 2.9.

Ahora, si a las fluctuaciones de carga descritas añadimos los anchos de la bandas ( $w$ ) 3d del metal y ( $W$ ) 2p del ligante tendremos un esquema como el que se muestra en la Figura 2.10. En esta Figura (2.10) si estamos en el régimen de aislante Mott-Hubbard, tendremos que si la energía de Coulomb de los electrones 3d es menor que el ancho de la banda 3d ( $U_{dd} < w$ ) el aislante de Mott se convierte en metal tipo d. Esta transición de fase metal-aislante se conoce como de Mott-Hubbard [12]. Por otro lado, si en el aislante de transferencia de carga la energía asociada a tal fluctuación de carga es menor que el ancho total de las bandas  $p$  y  $d$  al centro de la misma ( $\Delta_{CT} < (W + w)/2$ ) tendremos un metal tipo p. Ambas transiciones aislante Mott-Hubbard a metal d, y aislante de transferencia de carga a metal p, están representadas por las líneas punteadas paralelas a los ejes en la figura 2.10.

Vimos que considerar la correlación electrónica en los compuestos de los metales de transición es fundamental para entender el origen de la brecha aislante y que esta puede ser de dos tipos: Mott-Hubbard y de Transferencia de Carga. El éxito del modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen radica en que orga-

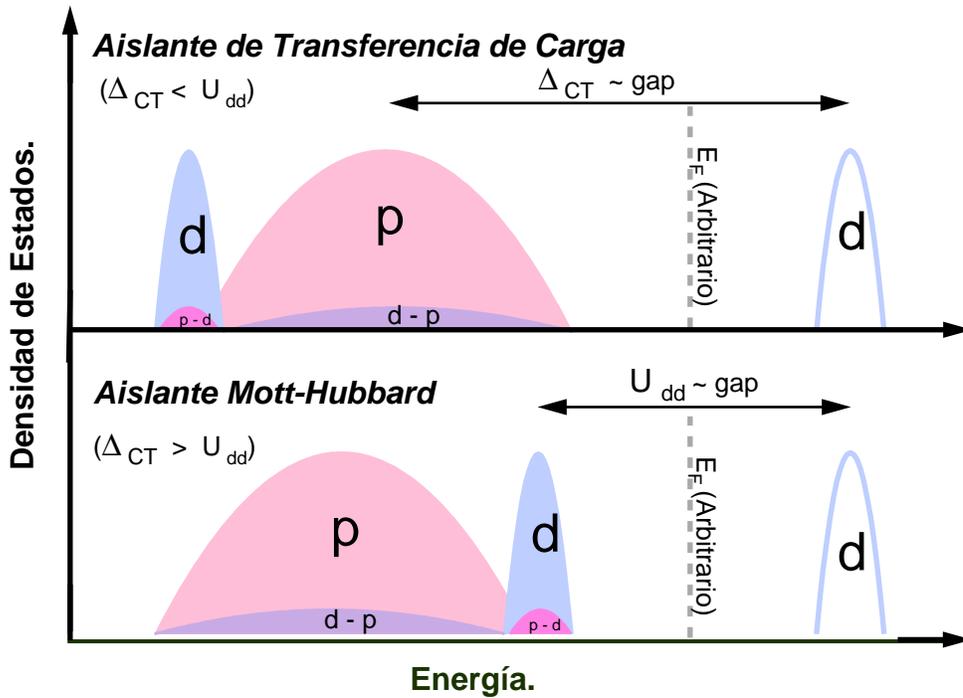


Figura 2.9: Densidades de estados cerca de las bandas de valencia y conducción para un aislante de transferencia de carga (panel superior) y de un aislante Mott-Hubbard (panel inferior). Las parábolas marcadas como d y p corresponden con densidades de estados M3d y L2p (L = ligando) respectivamente. El ancho de las parábolas representa los anchos relativos de las bandas implicadas y no es a escala. Las parábolas sombreadas representan estados ocupados y las blancas estados desocupados M3d. Las etiquetas p-d y d-p representan hibridación entre los estados implicados.  $E_F$  es el nivel de Fermi.

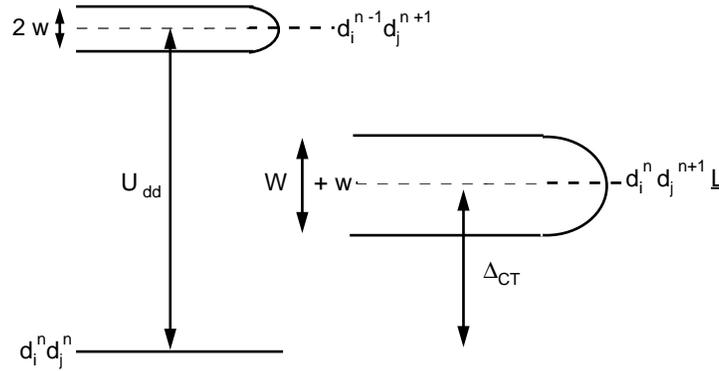


Figura 2.10: Niveles de energía para un aislante del tipo Mott-Hubbard (lado izquierdo) y uno de Transferencia de Carga (lado derecho). Se incluye el efecto del ancho de la banda del ligante ( $W$ ) y del metal ( $w$ ). La figura completa representa un aislante de transferencia de carga ( $\Delta_{CT} < U_{dd}$ ).

niza y explica de manera elegante y efectiva los compuestos de los metales de transición de acuerdo a sus propiedades electrónicas, este modelo incluye la correlación electrónica de los electrones 3d y las excitaciones de transferencia de carga ligante-metal. Es en cierto sentido híbrido pues considera aspectos atómicos (multiplete) y de bandas al considerar el ancho de banda del ligante de manera explícita. Los cálculos LDA+U incluyen en buena medida los efectos de correlación electrónica abriendo la brecha de conductividad. Tenemos ya todos los elementos para comprender e interpretar los espectros XAS, NXES y RIXS. Antes de pasar a discutir los resultados y su interpretación debemos exponer los aspectos experimentales de este trabajo, cuestión que se aborda en el siguiente capítulo.

# Capítulo 3

## Experimentos

En esta sección se describe el funcionamiento de un anillo de almacenamiento para producción de radiación sincrotrónica y en particular los parámetros que caracterizan al anillo “Advanced Light Source” (ALS)[34]. Este anillo de almacenamiento es un sincrotrón de tercera generación, esto quiere decir que fue construido para producción de radiación sincrotrónica y que presenta secciones rectas con dispositivos de inserción: onduladores y serpenteadores. La diferencia entre ellos se aclarará más adelante. La línea 8.0.1 del ALS es una línea con ondulador, por ello se presentarán brevemente el principio de operación y las características de la radiación producida por estos dispositivos. Para extraer la radiación útil de estos dispositivos y realizar los experimentos en las estaciones de trabajo se requiere de una “línea” o “beamline”. Estas están compuestas básicamente por tubos de acero inoxidable libre de oxígeno hechos especialmente para estar en ultra-alto vacío, por elementos de vacío y ópticos. Los segundos permiten acoplar los requerimientos de vacío en el anillo de almacenamiento ( $\approx 10^{-12}$  Torr) con los de la estación de trabajo (de presión ambiental a alto vacío). Típicamente son: válvulas manuales y neumáticas, sellos de cobre libre de oxígeno, bombas de vacío (mecánicas, iónicas, turbo-moleculares, de sublimación, etcetera) y medidores de presión. Por otro lado, los elementos ópticos presentes son: bloqueadores del haz enfriados con agua, espejos (planos, elípticos,...) de afocamiento y reafocamiento (horizontales y verticales), rejillas o aperturas así como rejillas de difracción incorporadas en monocromadores. Finalmente la estación de trabajo (donde se hacen los experimentos) también tiene típicamente sus elementos ópticos y de vacío. Adicionalmente cuentan con una sección de preparación o almacenamiento de muestras y la región de

interacción con la radiación incidente; es en la estación de trabajo donde se encuentran los sistemas de detección para medir, en nuestro caso, los rayos X o los electrones emitidos por la muestra tras su interacción con radiación ionizante.

Es un principio de la electrodinámica que las partículas cargadas emiten radiación electromagnética cuando son aceleradas. Este principio se explota en los anillos de almacenamiento, usualmente se usan electrones aunque también se podían usar positrones. Radiación sincrotrónica es radiación electromagnética producida por electrones que se mueven a velocidades comparables a las de la luz sobre una trayectoria curva de radio grande (desde metros hasta decenas de metros). Sus virtudes son que es intensa, continua y sintonizable cubriendo desde el IR hasta los rayos X. Antes de reconocer sus virtudes, esta radiación se concibió como un problema que limitaba la energía que podían alcanzar las partículas en los aceleradores. Se observó por primera vez en los laboratorios de General Electric en 1946. La descripción teórica del fenómeno fue hecha por Schwinger, Socolov y Ternov. En un principio, los espectroscopistas estuvieron usando la radiación generada de manera parasítica. Sin embargo pronto el potencial se volvió evidente y se impulsó la construcción de aceleradores dedicados a la producción de luz[35, 36]. Estos sincrotrones se conocen como de segunda generación, notablemente el sincrotrón de la Universidad de Wisconsin, conocido como “Aladdin” fue uno de los primeros en su tipo y el precedente de otros más avanzados. Actualmente este sincrotrón sigue funcionando y ha sido adaptado para tener dispositivos de inserción. Establecidos los sincrotrones de primera generación, los científicos fueron más lejos: explotando el hecho de que las trayectorias curvas hacían emitir radiación a los electrones relativistas, construyeron arreglos de imanes con polos magnéticos alternados para hacer a los electrones oscilar de manera continua, y por tanto emitir radiación. La radiación resultó ser bastante más intensa y con apertura angular bastante menor a la producida por los imanes de doblado, además de presentar propiedades de coherencia similar a la de los láseres (ver figura 3.3). A estos arreglos de imanes con estructura magnética periódica se les llamó onduladores y fueron colocados en secciones rectas de los anillos, de ahí que se les conozca como dispositivos de inserción. Las fuentes de luz diseñadas para albergar estos dispositivos se conocen como de tercera generación. Las fuentes de luz de 4a generación son los llamados láseres de electrones libres. Actualmente hay varios en construcción y solo hay dos en operación en el mundo: FLASH en Alemania y SLAC en Estados Unidos;

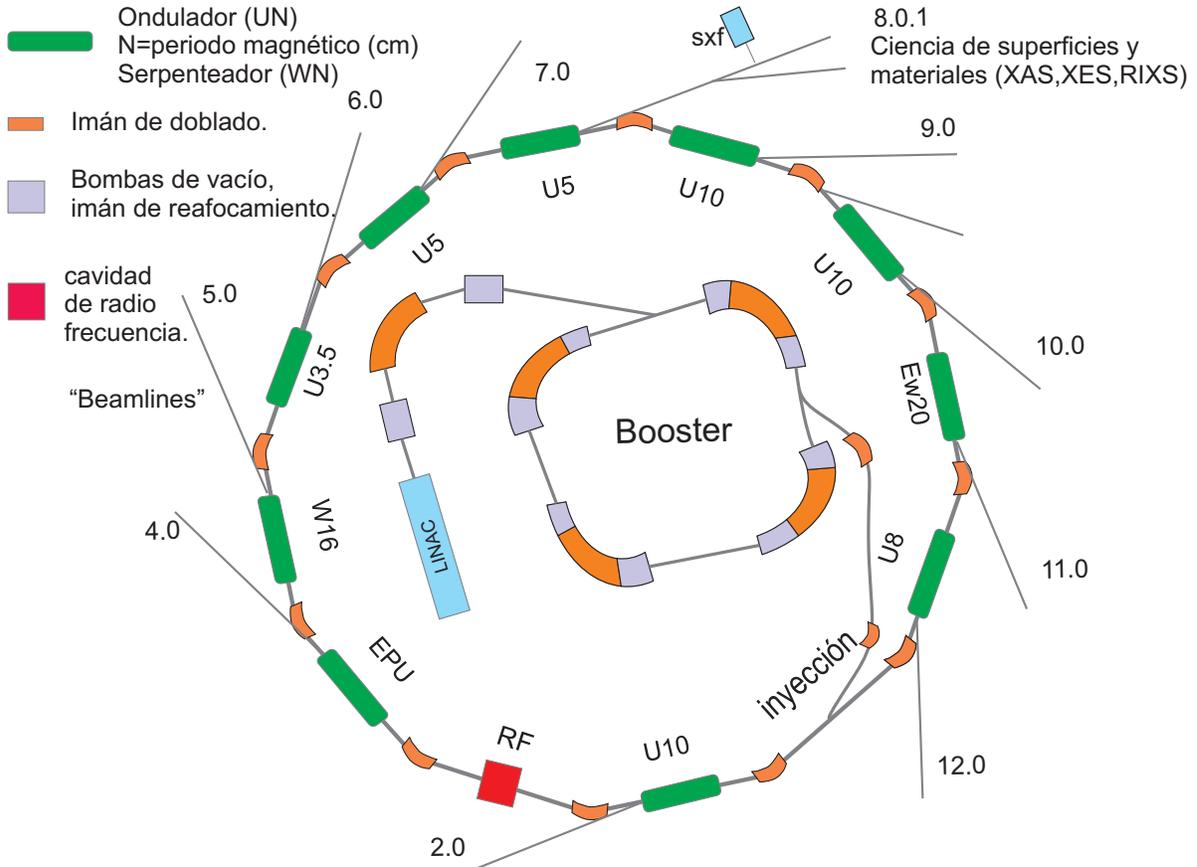


Figura 3.1: Anillo de almacenamiento “Advanced Light Source”.

el primero optimizado para la región VUV y el segundo para rayos X duros. Estas fuentes de luz son onduladores bastante más largos, el ondulador de SLAC por ejemplo mide 100 metros de longitud. Son las fuentes de luz más intensas en el mundo y permiten hacer, además de ciencia nueva en todas las áreas del quehacer científico, estudios con resolución temporal del orden de femtosegundos en estas regiones del espectro electromagnético. Después de esta breve introducción sobre la radiación sincrotrónica, pasemos a revisar el principio de operación del anillo ALS.

## ANILLO DE ALMACENAMIENTO ALS.

ALS es un anillo de tercera generación optimizado para la región de los rayos X blandos [34]. En ALS los electrones son acelerados hasta tener una energía ( $E$ ) de 1.9 GeV. Existe una relación entre la energía del anillo  $E$  y la distribución espectral de emisión. La energía  $E$  es usualmente definida en función del parámetro  $\gamma$  [35, 36]:

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{E}{0,511MeV} \quad (3.1)$$

donde  $m$  es la masa del electrón en reposo y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Así, para un electrón  $\gamma=1957$  E(GeV). En la actualidad es común encontrar factores  $1500 \leq \gamma \leq 12000$  que corresponden a  $0,8 \leq E(GeV) \leq 6$  [35]. Con esta información podemos deducir que  $\gamma$  en ALS tiene un valor de 3720.

Antes de que los electrones alcancen esta energía (1.9 GeV) hay una serie de pasos intermedios, mismos que se esbozaran a continuación [34]. Primero se genera una corriente de electrones que es acelerada en un acelerador lineal (LINAC) a velocidades cercanas a la de la luz (ver figura 3.1). En ALS el LINAC mide 4 metros de largo y esta formado por los siguientes constituyentes principales: pistola de electrones, el formador de paquetes de electrones o “buncher”, y propiamente el LINAC. La pistola de electrones genera los electrones por medio de emisión térmica de un  $cm^3$  de aluminato de bario (cátodo). Posicionada frente al ánodo se encuentra la compuerta, que es una malla de cobre a un potencial muy positivo. Más adelante de esta malla se encuentra el ánodo. Cada 500 MHz se aplica un voltaje muy fuerte sobre la compuerta que provoca que los electrones del cátodo vuelen y se aceleren hacia el ánodo. Como es una malla estos pasan a través de ella y a medida que se acercan al ánodo aumentan su aceleración. El ánodo tiene forma de toroide para que los paquetes de electrones, que llegan con frecuencia de 500 MHz pasen a través de su centro. Después de pasar por el ánodo los electrones se dirigen hacia el formador de paquetes de electrones. El formador de paquetes de electrones es una cavidad de microondas. La cavidad de microondas genera un campo electromagnético intenso que interactúa con los paquetes de electrones acelerándolos o retardándolos. La aceleración (positiva o negativa) depende de la posición relativa de los paquetes de electrones a los máximos del campo eléctrico de la microonda. La velocidad que alcan-

zan los electrones al salir del formador de paquetes es 0.6 la velocidad de la luz. El LINAC, es una extensión del formador de paquetes pero con mayor potencia que hace paquetes de electrones más compactos. Cuando los electrones salen del LINAC tienen una velocidad cercana a la de la luz. Debido a limitaciones espaciales fue necesario incluir en el diseño de ALS un pequeño sincrotrón dentro del anillo principal. Este recibe los paquetes de electrones del LINAC y por medio de una cavidad de radio frecuencia (RF), que es en realidad otro generador de microondas pero de mayor potencia, que está sincronizado a la frecuencia de los paquetes de electrones los acelera cada vez que pasan hasta que alcanzan velocidades de 99.999994 % de la velocidad de la luz. Así, en menos de un segundo los electrones orbitan 1300000 veces (viajando 98 000 km) dentro del pequeño sincrotrón denominado “booster” (ver figura 3.1). Cuando los electrones alcanzan una energía de 1.5 GeV son inyectados al anillo principal. Los paquetes de electrones viajan dentro de un tubo de aluminio que está siempre a ultra alto vacío (UHV) para evitar que gases residuales interactúen con los paquetes de electrones. A pesar de esto gases residuales y colisiones con las paredes del anillo hacen disminuir de manera exponencial el número de electrones dentro del mismo. ALS cuenta actualmente con un sistema denominado top-off que constantemente compensa las pérdidas de electrones para mantener la corriente en 500 mA. En el anillo principal, que en ALS tiene un perímetro de 196.8 m, los paquetes de electrones que se estiman entre 256 y 320 (con dimensiones rms de 301  $\mu\text{m}$  horizontal x 10  $\mu\text{m}$  vertical) están separados entre sí en tiempo 2 ns (ver figura 3.2). La inherente estructura temporal de la radiación emitida (determinada tanto por el tamaño del paquete de electrones como por la separación entre ellos) permite hacer experimentos resueltos en tiempo. El anillo tiene 12 secciones planas en las que están colocados 11 dispositivos de inserción (onduladores o serpenteadores). El enfocamiento de los paquetes de electrones en el centro de la órbita requiere el uso de imanes cuadrupolares y octupolares de enfocamiento, y en ALS se cuentan por cientos. Una cavidad de radiofrecuencia de 499.642 MHz es responsable de sincronizar la aplicación de un pulso electromagnético que acelera (o retrasa) los electrones para que estos mantengan su energía en 1.9 GeV (RF en figura 3.1), la cual disminuye por emisión de radiación. El cambio de trayectoria del paquete de electrones se logra por medio de imanes de doblado colocados en las 12 secciones curvas del anillo que miden aproximadamente 10 metros. Estos imanes de doblado producen radiación sincrotrónica que cubre el espectro de radiación desde el IR hasta los rayos X blandos o duros. A lo largo del anillo en todos los

puntos donde están imanes de doblado se colocan líneas por las que se extrae radiación útil hacia las estaciones de trabajo. La radiación proveniente de los imanes de doblado semeja autos con las luces encendidas dando una vuelta en una curva. En 11 de las 12 secciones rectas del anillo que miden aproximadamente 10 metros, están colocados dispositivos de inserción (onduladores y serpenteadores), en la figura 3.1 solo se muestran 10. Aunque ALS tiene 11 dispositivos de inserción y 12 secciones curvas, y en principio uno pensaría que tiene 23 “líneas”, en realidad tiene 45 líneas, de las cuales 16 son de dispositivo de inserción (ondulador o serpenteador), 21 son de imán de doblado y 8 de super-imán de doblado. Lo que ocurre es que de una misma fuente de luz (ondulador, imán, etc..) se puede extraer radiación para varias líneas, se debe mencionar que no funcionan todas las ramas de la línea al mismo tiempo. Más adelante mencionaremos el caso particular de la línea 8.0.1, que fue donde nuestros experimentos fueron conducidos. Esta es una línea con ondulador (ver figura 3.1), por ello centraremos nuestra discusión en el principio de operación y las características de la radiación emitida por un ondulador.

---

## ONDULADOR.

Como vimos anteriormente, en las secciones rectas del anillo se colocan dispositivos de inserción, estos pueden ser *onduladores* o *serpenteadores*. La diferencia básica entre ellos es la magnitud del campo magnético al que trabajan, esto quedará claro a medida que avancemos en esta sección. Los dispositivos de inserción son estructuras magnéticas periódicas (ver figura 3.2) que usualmente se hacen de imanes permanentes[35, 36]. En ellas el campo magnético vertical varía de manera cosenoidal a lo largo del eje del dispositivo:

$$B(z) = B_0 \cos(2\pi z/\lambda_u) \quad 0 \leq z \leq N\lambda_u \quad (3.2)$$

donde  $B_0$  es la amplitud máxima del campo magnético, aquí  $z$  es la distancia a lo largo del eje del dispositivo,  $\lambda_u$  el periodo magnético y  $N$  el número de periodos. Al pasar la nube de electrones en medio de los arreglos de imanes, por influencia del campo magnético seguirán una trayectoria cosenoidal en el plano horizontal. Como los electrones en el anillo de almacenamiento se mueven a velocidades relativistas, cuando pasan por los dispositivos de in-

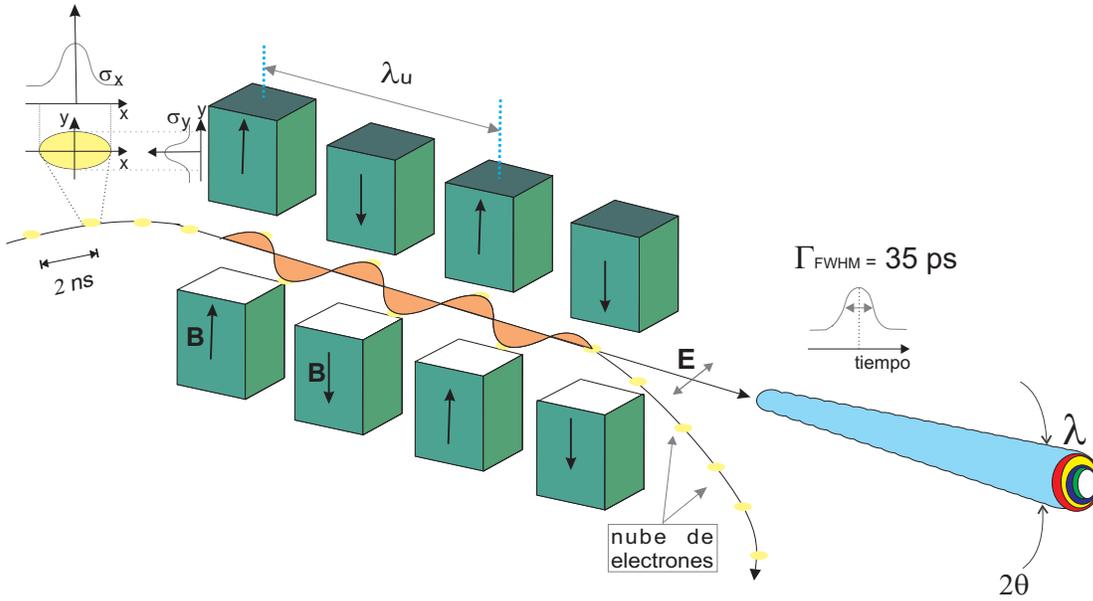


Figura 3.2: Ondulador.

serción emiten radiación sincrotrónica en los máximos y en los mínimos de la trayectoria cosenoidal.

El *parámetro de deflexión*  $K$  es muy importante, es adimensional y caracteriza los dispositivos de inserción dándonos una medida del campo magnético en ellos [35, 36]

$$K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi mc} = 0,934\lambda_u[cm]B_0[T] \quad (3.3)$$

donde  $e$ ,  $m$  y  $c$  son la carga del electrón, su masa y la velocidad de la luz respectivamente. A su vez se define la pendiente máxima de la trayectoria del electrón como:

$$\delta = \frac{K}{\gamma} \quad (3.4)$$

Cualquiera de los dos parámetros  $K$  o  $\delta$  se puede utilizar para distinguir entre onduladores y serpenteadores [35, 36]. Para  $K \leq 1$  ( $\delta \leq \gamma^{-1}$ ), la radiación proveniente del dispositivo de inserción experimenta una fuerte interferencia cosntructiva. Esto debido a que el movimiento oscilatorio de los electrones está confinado en el cono de apertura  $\gamma^{-1}$ , lo cual implica que

la radiación emitida por estos dispositivos tenga un apertura angular aún menor a  $\gamma^{-1}$ . De hecho una buena aproximación es  $\theta_{cen} \approx 1/\gamma N^{1/2}$ , aunque de manera más precisa puede considerarse para la emisión de un electrón [35, 36]:

$$\theta_{cen} = \frac{\sqrt{1 + K^2/2}}{\gamma\sqrt{N}} \quad (3.5)$$

en donde  $K$  es el parámetro de deflexión (3.3),  $\gamma$  es el cociente de la energía del electrón a su energía en reposo (3.1) y  $N$  es el número de periodos magnéticos (ver figura 3.2) tal que la longitud del dispositivo de inserción es  $L = N\lambda_u$ . Por otro lado, después de pasar por el monocromador, el ancho espectral de la radiación dentro del cono central 3.5 viene dado por [35, 36]:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_n = \frac{1}{nN} \quad (3.6)$$

donde vemos que el ancho espectral del estrecho cono de radiación 3.5 depende del armónico del ondulator ( $n$ ) y del número de periodos magnéticos del ondulator ( $N \approx 100$ ).

Como se mencionó anteriormente,  $K$  nos ayuda a distinguir si un dispositivo de inserción es un ondulator o un serpenteador, si  $K \leq 1$  ( $\delta \leq \gamma^{-1}$ ) tenemos un ondulator, y si ( $K \gg 1$ ) se tiene un serpenteador[35, 36]. Esencialmente la diferencia entre ambos radica en la magnitud del campo magnético aplicado. Un campo magnético moderado hace que las oscilaciones de los electrones sean pequeñas resultando en un cono de emisión de apertura angular pequeño también. Lo anterior combinado con un paquete de electrones confinado espacialmente se traduce en radiación con reducida divergencia angular y un relativamente estrecho intervalo espectral, similar a las propiedades asociadas con láseres. De hecho los ondulators emiten radiación en el modo fundamental ( $n = 1$ ) para el que fueron diseñados y sus armónicos impares ( $n = 3, 5, 7, \dots$ ) en la dirección de propagación del haz de electrones[35, 36]. Por otro lado en los serpenteadores, (en el límite de campos magnéticos intensos) las oscilaciones de los electrones son mayores, lo cual produce un mayor poder radiado, un ensanchamiento en el cono de emisión y la ausencia de coherencia[35, 36]. De hecho lo que ocurre es que emite en un mayor número de armónicos que se superponen haciendo que el espectro de radiación del serpenteador se parezca más al del imán de doblado aunque

con mayor flujo y desplazado hacia los rayos X duros. Lo anterior se puede apreciar esquemáticamente en la Figura 3.3. El hecho de que los onduladores emitan solo en los armónicos impares en la dirección de propagación permite extender el intervalo de emisión para un ondulador dado[35, 36].

Para un electrón relativista en un ondulador, la longitud de onda de la radiación emitida experimenta un a contracción Doppler. Esta contracción Doppler es dependiente de la velocidad del electrón y del ángulo de observación ( $\theta$ ), obteniéndose la longitud de onda más corta en el eje de la trayectoria. La expresión que describe esta contracción en la longitud de onda es[35, 36]:

$$\lambda_n = \frac{\lambda_u}{2n\gamma^2} \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2 \right) \quad (3.7)$$

en donde todos los parámetros son conocidos, aunque insistimos en que el ángulo  $\theta$  es el ángulo de observación respecto al eje de la trayectoria. Esta ecuación 3.7 se conoce como la *ecuación del ondulador*. De ella podemos observar que hay dos maneras de sintonizar la longitud de onda (o la energía) de los fotones para un determinado armónico  $n$ : variando  $K$  o variando  $\gamma$ . Es preferible variar  $K$ , ya que el variar  $\gamma$  afecta a todas las otras líneas en el anillo; mientras que  $K$  afecta el ondulador en cuestión. Variar  $K$  implica variar el campo magnético del ondulador (ver ecuación 3.3), lo cual supone un problema si los imanes son permanentes. En la práctica lo que se hace es variar el “gap” o separación entre los arreglos de imanes colocados por encima y por debajo del plano de la órbita (ver figura 3.2). Entonces para incrementar la longitud de onda,  $\lambda_n$ , (disminuir  $h\nu$ ) de la radiación emitida se reduce el “gap” y si se quiere acortar la longitud de onda (incrementar  $h\nu$ ) se aumenta la separación entre los arreglo de imanes. Uno no debe preocuparse por estos detalles cuando está seleccionando la energía de fotones que desea, pues todo está automatizado. La ecuación del ondulador en unidades prácticas para  $\lambda_n$  y su correspondiente Energía,  $E_n = hc/\lambda_n$  vienen dadas por[35, 36]:

$$\lambda_n[nm] = \frac{1,306\lambda_u[cm] \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2 \right)}{E_e^2[GeV]} \quad (3.8)$$

y

$$E[keV] = \frac{0,9496E_e^2[GeV]}{\lambda_u[cm] \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2 \right)} \quad (3.9)$$

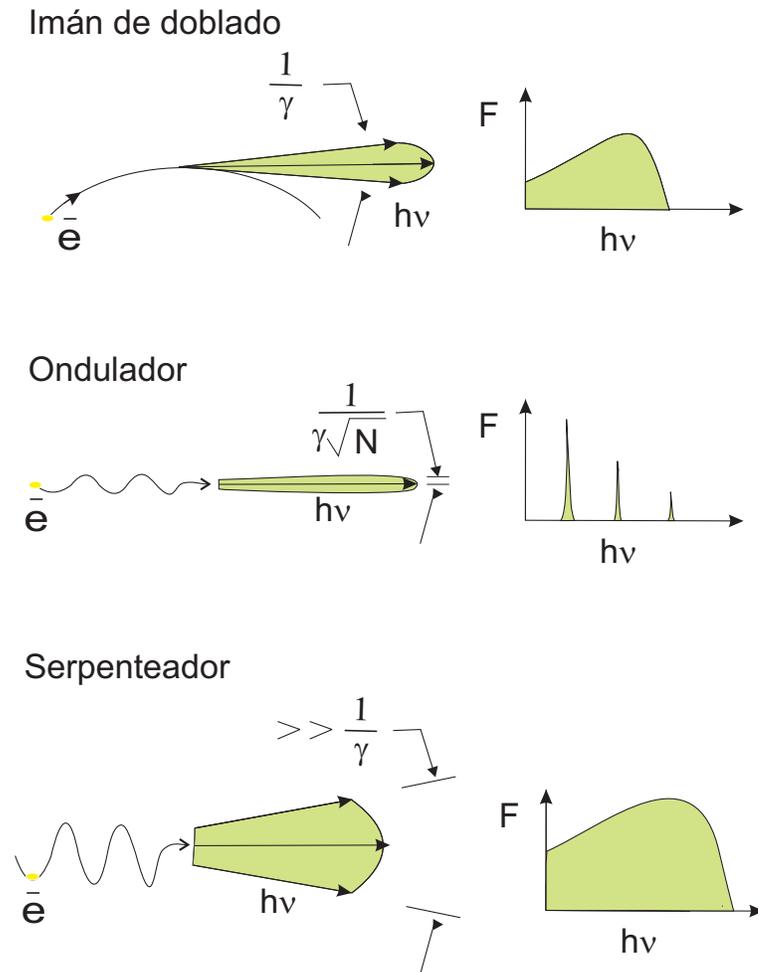


Figura 3.3: panel superior: patrón de emisión de radiación producida por imán de doblado, panel intermedio: patrón de emisión de radiación producida por ondulator, y panel inferior: patrón de emisión de radiación producida por serpenteador. Imágenes adaptadas de la referencia [35, 36]

donde el período magnético  $\lambda_u$  y la energía de los electrones  $E_e$  debe darse en  $[cm]$  y  $[GeV]$  respectivamente para obtener  $\lambda_n$  en  $[nm]$  y  $E$  en  $[keV]$ .

Con todo lo anterior en mente podemos ahora hablar de los parámetros que caracterizan al ondulator U5 de la línea 8.0.1. Este ondulator, tiene un período magnético de 5 cm, tiene 89 períodos magnéticos, puede cubrir el intervalo de energía de fotones nominalmente de 65 eV a 1400 eV, aunque en la práctica hasta 1200 eV, el “gap” se puede variar de 1.4 a 4.5 cm con campos magnéticos entre 0.85 y 1.0 Teslas[35, 42]. A un nivel más detallado, para  $K = 1$  y  $n = 1$  emite a 457 eV (2.71 nm), se puede sintonizar para  $n=1$  entre 2.0 ( $\approx 620$ ) y 5.4 ( $\approx 230$ ) nm (eV), mientras que para  $n=3$  entre 0.68 ( $\approx 1820$ ) y 1.8 ( $\approx 688$ ) nm (eV), sin embargo, el que el ondulator pueda enviar fotones de esas energías, en especial la de 1820 eV, no necesariamente se alcanza por otras limitaciones experimentales como el flujo y las condiciones impuestas por la óptica y el espacio sobre el que se construye la línea. La apertura angular total del cono central para  $K = 1$  es de 70  $\mu rad$ , la potencia en las mismas condiciones está estimada en 2.3 W, con un flujo de fotones de  $3,1 \times 10^{16}$  fotones/s, brillo espectral de  $2,3 \times 10^{19} [(fotones/s)/mm^2 \cdot mrad^2 \cdot (0,1 \% BW)]$  mientras que la potencia total estimada para  $K = 1$  en todos los armónicos y en todos los ángulos de observación es de 187 W.

En la figura 3.4 se muestra una comparación del brillo espectral y el intervalo de energía que cubren los diferentes onduladores en ALS [34]. Podemos ver que el ondulator de la línea 8.0.1 (U5) es el más brillante entre 80 y 1000 eV. Por último, es importante mencionar que la polarización de la radiación emitida por los onduladores es lineal en el plano del anillo. Se puede producir también radiación circularmente polarizada con cierto tipo de onduladores denominados helicoidales o cruzados[35]. En estos arreglos magnéticos se colocan imanes dipolares rotados con respecto al juego anterior en un ángulo establecido[35].

En esta sección hemos revisado el principio de operación del anillo ALS y del ondulator. También se han dado los parámetros característicos para ambos, en el caso del ondulator se establecieron las diferencias entre la radiación emitida por este y la de los imanes de doblado y serpenteador. Con lo anterior estamos listos para pasar a discutir los componentes de la línea en la que se hicieron nuestros experimentos. Antes de ello, y porque tanto la “línea”, en el monocromador, como nuestro espectrómetro de rayos X

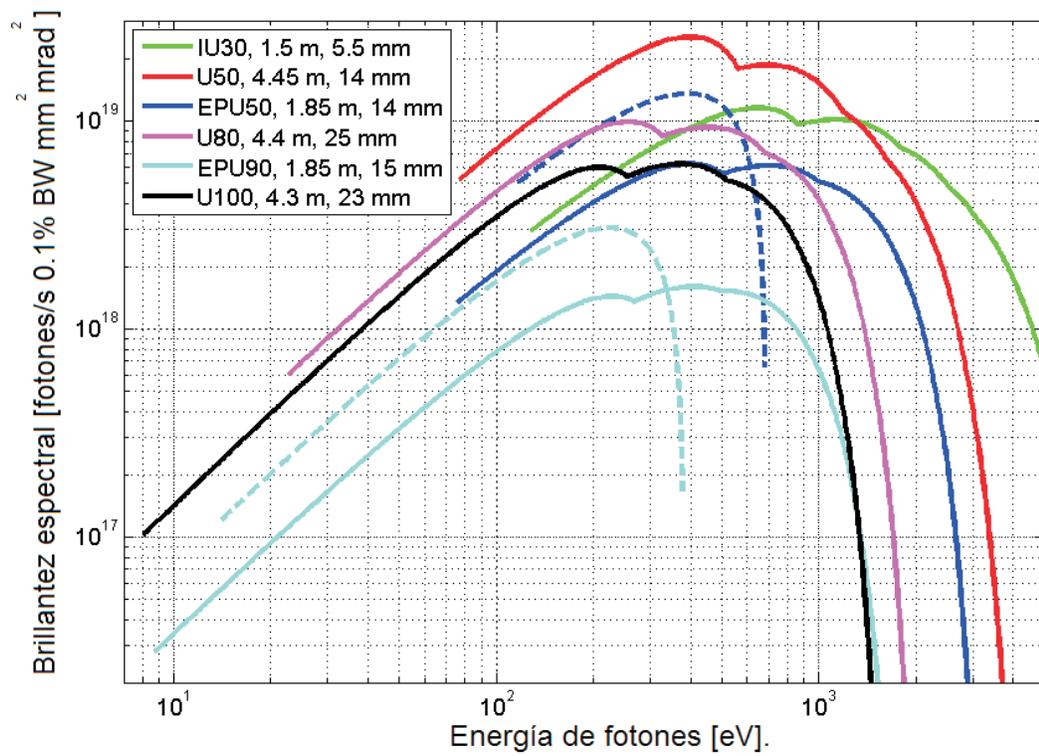


Figura 3.4: Brillantez espectral para los diferentes onduladores del anillo ALS [34].

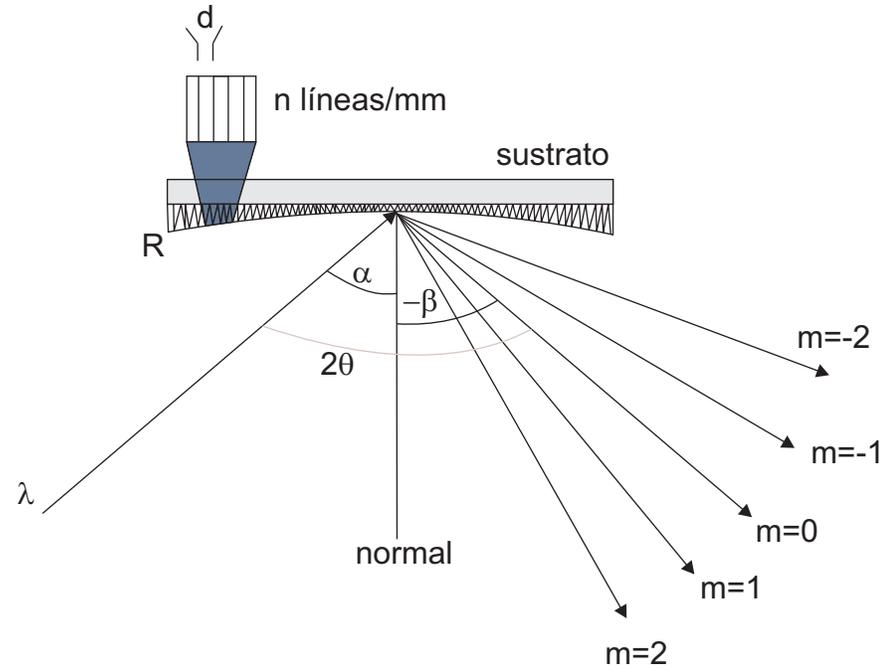


Figura 3.5: Rejilla de difracción cóncava de  $n$  líneas/mm, se muestran los distintos órdenes de difracción así como el ángulo (constante) incluido  $2\theta = \alpha - \beta$ .

contienen rejillas de difracción, es conveniente hacer una revisión sobre ellas.

---

## REJILLAS DE DIFRACCIÓN Y CÍRCULO DE ROWLAND.

Las rejillas de difracción son ampliamente empleadas en espectroscopía para seleccionar e identificar la longitud de onda (o la energía de los fotones) [37]. Una rejilla de difracción consiste en una serie paralela de surcos (rayado) sobre un material metálico o vidriado (sustrato), ver figura 3.5. La separación ( $d$ ) entre estos surcos es realmente pequeña, del orden de  $1\mu\text{m}$ . Típicamente las rejillas están formadas por tres componentes [38]: un sustrato, una capa de resina y usualmente una capa de material reflectivo (metal, típicamente aluminio, oro o platino). La capa metálica más externa provee alta reflectividad al mismo tiempo que protege el rayado (surcos) que se hace sobre la resina mientras que el sustrato (vidrio) de estructura a la superficie. Las rejillas de

difracción se clasifican por su patrón de rayado como clásicas o como del tipo VLS, en el primer caso el espaciado “ $d$ ” entre los surcos es constante y en el segundo variable (Varied Lined Space). El rayado de los surcos se puede hacer por medios mecánicos o interferométricos (rejillas holográficas)[38]. Por la forma de curvatura de su sustrato se clasifican en cóncavas (esféricas, toroidales, elipsoides y paraboloides) o planas. En el último caso es indispensable utilizar espejos de reafocamiento, mientras que las rejillas cóncavas en principio afocan y dispersan la luz al hacerse el rayado de los surcos sobre un espejo cóncavo. Las rejillas de difracción cóncavas fueron ideadas por Henry Rowland más de 100 años atrás y su impacto fue mayúsculo pues, al proveer las propiedades de afocamiento a la rejilla permitían en principio ahorrar el uso de espejos de reafocamiento, los cuales, especialmente en la región del VUV y rayos-x blandos (donde la reflectividad de los materiales es baja) disminuyen la salida de fotones en uno o dos órdenes de magnitud[38]. Para contrarrestar este efecto, en estas regiones del espectro se utiliza incidencia rasante. Dentro de las rejillas cóncavas las esféricas son las más comunes, y junto con las toroides pueden definirse tanto por su radio como por su curvatura. El radio del sustrato en el plano principal de dispersión se denomina radio tangencial ( $R$ ), mientras que el que está paralelo a los surcos en el centro de la rejilla se le conoce como radio sagital ( $r$ ). De modo equivalente podemos definir la curvatura tangencial ( $1/R$ ) y la curvatura sagital ( $1/r$ ). Para un sustrato esférico  $R = r$ , así para una rejilla plana  $R = \infty$  [38].

La ecuación de la rejilla de difracción es[37, 38]:

$$m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta) \quad (3.10)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los ángulos de incidencia y reflexión que se miden con respecto a la normal a la superficie de la rejilla,  $d$  como vimos es el espacio entre cada surco de la rejilla,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo difractado, y  $m = 0, 1, 2, \dots, n$  es el orden de la difracción. Todos los elementos anteriores pueden identificarse en la figura 3.5. En esta ecuación 3.10 y figura (3.5) podemos ver que el orden cero ( $m=0$ ) aparece en la misma dirección que la reflexión en un espejo ( $\alpha = -\beta$ ). Por otro lado, en la misma figura 3.5, el ángulo  $2\theta = \alpha - \beta$  se conoce como el ángulo incluido constante, este ángulo es muy importante en el diseño de los monocromadores con rejilla esférica [38, 39, 40], y se mantiene constante al barrer la energía de los fotones. Para incidencia normal [37]:

$$m\lambda = d\text{sen}\beta \quad (3.11)$$

misma que al ser derivada y reorganizar nos permite obtener la ecuación para la dispersión angular de la rejilla[37]:

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d\text{cos}\beta} \quad (3.12)$$

de donde podemos ver que la dispersión angular es grande cuando tenemos un orden  $m$  grande, una constante de rejilla  $d$  pequeña y/o un ángulo de difracción  $\beta$  grande. Por otro lado, el criterio de Rayleigh establece que dos líneas, una con longitud de onda  $\lambda$  y otra con longitud de onda  $\lambda + \Delta\lambda$  están resueltas cuando el máximo de una de ellas está exactamente en el primer mínimo de la otra [37, 38]. Siguiendo esta definición a partir de la teoría de difracción se puede demostrar que el poder de resolución para una rejilla viene dado por [37, 38]:

$$RP = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN \quad (3.13)$$

donde  $N$  es el número total de surcos iluminados. Así el poder de resolución cuantifica la capacidad de una rejilla para separar dos longitudes de onda cercanas, y podemos ver que mientras más pequeña es la separación entre estas ( $\Delta\lambda$ ) mayor es el poder de resolución. La expresión 3.13 es completamente válida para una rejilla plana y es una excelente aproximación para una rejilla cóncava. De las ecuaciones anteriores 3.12 y 3.13 podemos ver que cuando se requiere alta dispersión y resolución debemos buscar el orden  $m$  más alto posible y valores de  $\beta$  cercanos a  $90^\circ$

Como mencionamos anteriormente, las rejillas cóncavas fueron inventadas por Henry Rowland, él mismo, allá por 1883 descubrió que si ponía la fuente de luz sobre un círculo de diámetro igual al radio de curvatura ( $R$ ) tangencial (horizontal) de la rejilla cóncava, y que, si este pasaba a través de del centro (polo) de la rejilla se dispersaría el espectro de la luz incidente sobre el círculo. Adicionalmente el espectro formado estaba enfocado y libre de coma en todas las longitudes de onda; aunque por otro lado tenía aberración esférica pequeña y astigmatismo usualmente severo. Este círculo se conoce como el círculo de Rowland [38]. Originalmente los espectrómetros que utilizaban el círculo de Rowland empleaban una placa fotográfica curva colocada sobre el perímetro del mismo para registrar el espectro completo. Al estar fijo a la rejilla, este círculo se mueve con ella ya sea que esta se rote o se traslade.

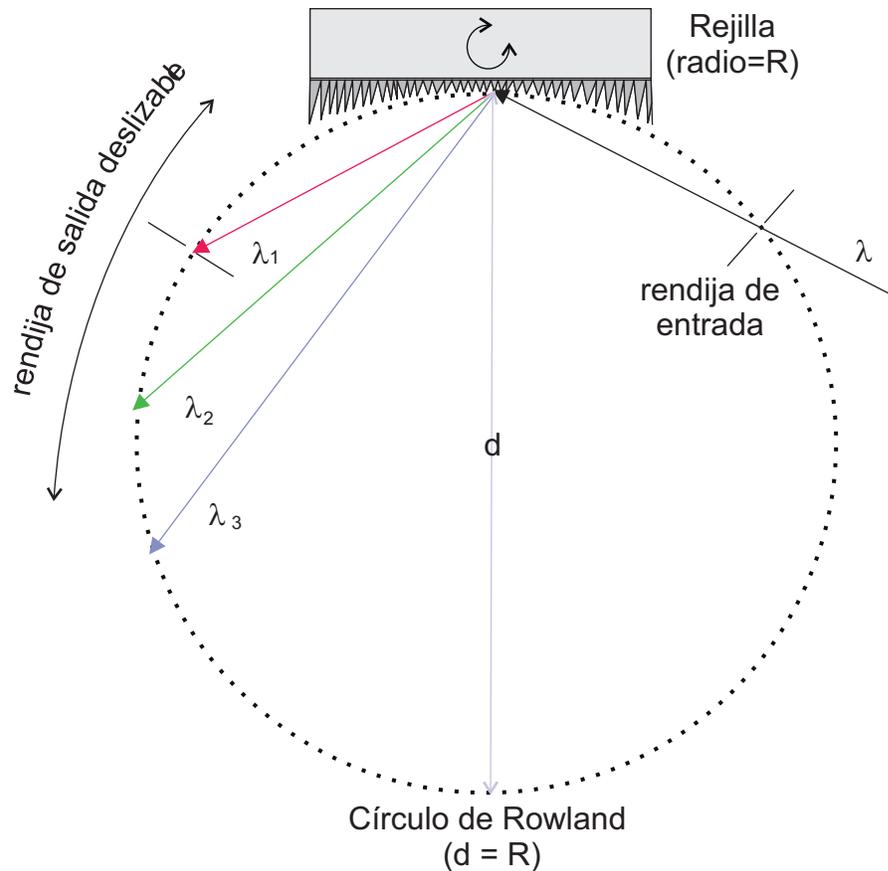


Figura 3.6: Círculo de Rowland, su diámetro es igual al radio de curvatura ( $R$ ) tangencial de la rejilla y pasa por el centro de la misma. Luz de diferentes longitudes de onda se muestran difractadas en diferentes puntos sobre el círculo de Rowland. Tanto la rendija de entrada como la de salida están sobre el perímetro del mismo, la rendija de entrada está fija mientras que la de salida se puede desplazar. Si se fija la de salida, un detector que viaje a lo largo del círculo de Rowland podría registrar espectros de emisión.

---

## LÍNEA 8.0.1 DEL ANILLO DE ALMACENAMIENTO ADVANCED LIGHT SOURCE.

En esta sección se presenta el dispositivo experimental empleado y los principios de operación de los diferentes componentes de la línea 8.0.1 y la estación de trabajo SXF (Soft X-Ray Fluorescence). La espectroscopía de emisión en la región del ultravioleta de vacío - rayos X blandos (VUV-SXR) es en buena parte posible gracias a la existencia de las fuentes de luz de tercera generación con onduladores y serpenteadores cuyos flujos de fotones son superiores a los de imanes de doblado y contribuyen a incrementar notablemente el número de huecos que decaen por emisión de rayos X.

En la línea 8.0.1 [41, 42], como vimos, los fotones son producidos por un ondulador U5 que tiene 89 polos magnéticos con un periodo de 5 cm que cubre el intervalo de radiación de 80 eV a 1200 eV[41, 42]. Después de salir del ondulador, ver figura 3.7 los fotones llegan al HBDA (Horizontal Beam Defining Aperture), este consiste de dos paletas cubiertas con material fosforescente enfriadas por agua que bloquean las “alas” del haz de luz definiendo el tamaño horizontal del cono central que pasa hacia la estación SXF. Después del HBDA los fotones llegan a el espejo M1 (VFM), este espejo envía los fotones hacia la rendija de entrada (EnS) y el tanque del monocromador (SGM). La inclinación del espejo M1(VFM) se controla con ayuda de un piezoeléctrico y se utiliza en un sistema de retroalimentación para mantener el flujo de fotones constante a lo largo de una corrida, el procedimiento será esbozado posteriormente.

El monocromador está en una configuración de Rowland, en este tipo de arreglo la energía de los fotones es dispersada y enfocada por una rejilla cóncava sobre el círculo de Rowland. Lo cual determina la posición de las rendijas de entrada (EnS) y salida(ExS) para una energía de fotones dada. De hecho, en la línea aunque la rendija de entrada(EnS) se puede mover, esto solo se hace durante el proceso de calibración de la línea y es la rendija de salida (ExS) la que se mueve cuando se selecciona la energía de los fotones. Como aún recibe mucha radiación, la rendija de entrada es también enfriada por agua, funciona como un filtro al mismo tiempo que ayuda a incrementar la resolución del monocromador. En nuestro dispositivo experimental la

## Línea 8.0.1

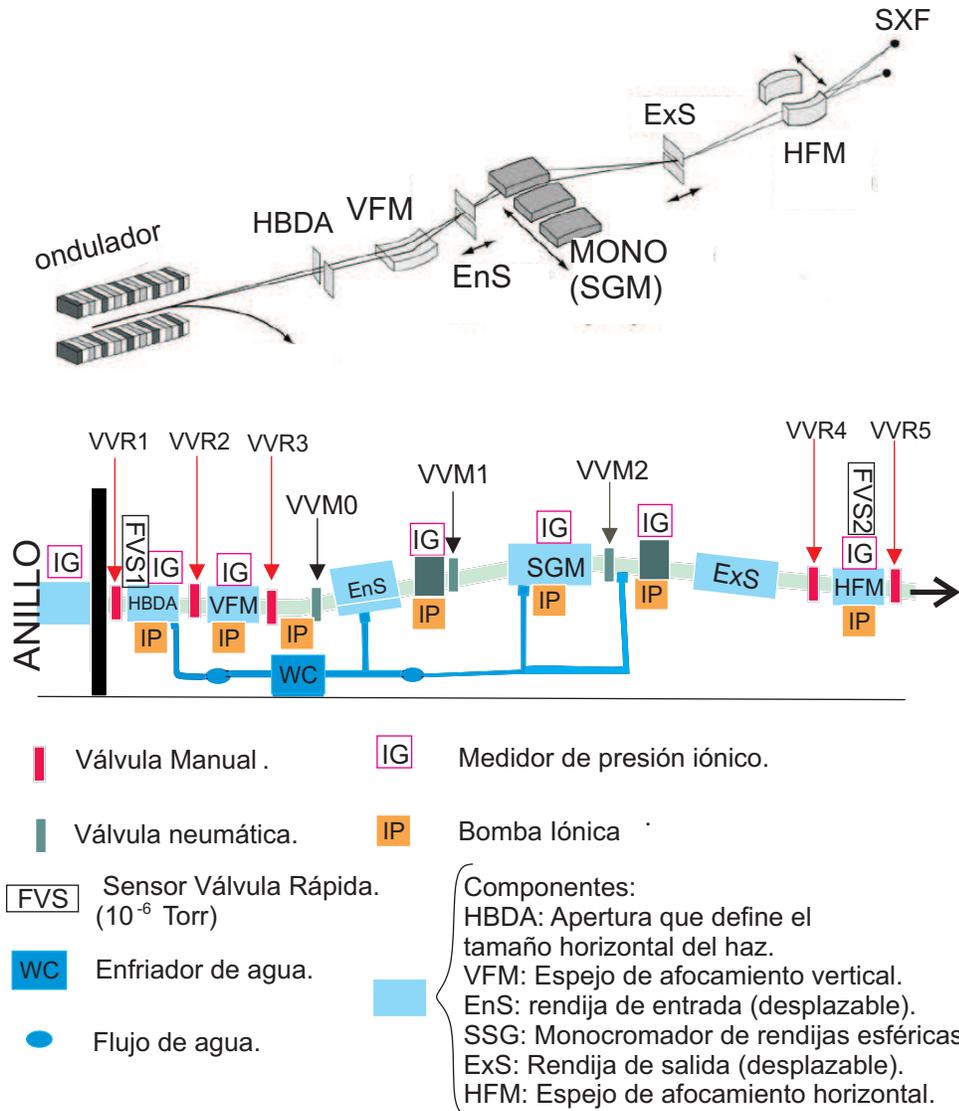


Figura 3.7: Panel superior: diagrama de la línea 8.0.1; panel inferior: diagrama detallado de la línea 8.0.1.

apertura de esta rendija de entrada (EnS) se controla manualmente y el flujo de fotones que envía es lineal en el intervalo comprendido entre 25 y 100  $\mu\text{m}$ ; por abajo de 25  $\mu\text{m}$  el flujo es prácticamente cero mientras que ir arriba de 100  $\mu\text{m}$  no da ganancia alguna mientras que pone en riesgo el juego de resortes que controlan el “flexure”. Una vez que los fotones llegan al tanque del monocromador (MONO-SGM), tres rejillas de difracción dentro de él seleccionan los fotones y los envían hacia la rendija de salida (ExS). Estas tres rejillas están colocadas paralelamente sobre una cama orientada perpendicularmente a la dirección de propagación de la radiación incidente y la incidencia de esta sobre ellas es rasante, ver panel superior de la figura 3.7. Las rejillas se seleccionan desplazando la cama de manera lateral por medio de una perilla rotatoria. Estas rejillas están etiquetadas como HEG, MEG y LEG (de Low, Medium y High Energy Grating) y cubren entre ellas el intervalo completo de energía de fotones de la línea. Así la LEG cubre el intervalo de 70-200 eV, la MEG por su parte abarca de 180-500 eV, mientras que la HEG cubre el intervalo de 450-1200 eV. En la figura 3.8 se muestran las energías de fotones que cubre la línea por medio de las rejillas y los armónicos del ondulator indicados. La intensidad de las curvas se midió registrando la corriente en una malla de oro, de manera que las curvas son proporcionales al flujo de fotones, como se puede ver, este flujo depende de la apertura de las rendijas de entrada y de salida.

Las rejillas son holográficas y esféricas con un radio  $R = 70\text{m}$  y con, densidades de rayado de 150 (LEG), 380 (MEG), y 925 (HEG) líneas/mm. Los recubrimientos son de oro (LEG) y platino (MEG Y LEG) [42]. Estas rejillas también están enfriadas por agua. El barrido en la energía de los fotones se hace rotando la rejilla en cuestión sobre el eje perpendicular a la dirección de propagación de la radiación incidente manteniendo el ángulo interno ( $2\theta$ ) constante. Las condiciones óptimas de afocamiento se logran moviendo las posiciones de las rendijas de entrada y salida, sin embargo usualmente la que se mueve es la rendija de salida (ExS). Esta posición es calculada por un programa que emplea los parámetros de la rendija y hace uso de la ecuación de la rejilla de difracción y la condición de Rowland. Posteriormente el programa le indica a un motor donde poner la rendija de salida. La apertura y posición de la rendija se controlan desde una PC en la estación de toma de datos. Después de la rendija de salida los fotones alcanzan un espejo de reafocamiento horizontal (HFM en figura 3.7) que enfoca los fotones en la estación SXF. El espejo es de silica recubierto con oro, después de este proceso el haz tiene forma de bastón y sus magnitudes son 100  $\mu\text{m}$  horizontal x 1000

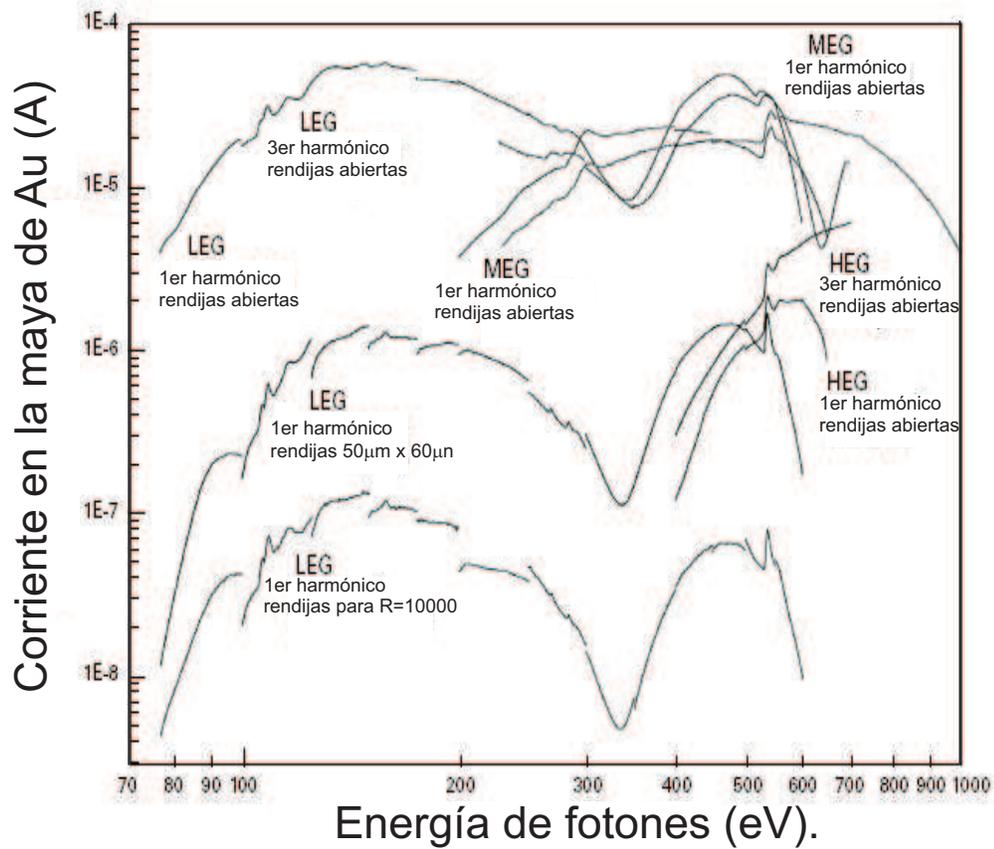


Figura 3.8: Flujo de fotones medido por una maya de oro para las energías de fotones cubiertas en la línea 8.0.1 por las rejillas de baja (LEG), media (MEG) y alta energía de fotones (HEG). Están indicados también los armónicos del ondulator que cubren el intervalo completo de emisión para la línea. Se muestra también cómo la apertura de las rendijas de entrada y de salida afecta el flujo de fotones y la resolución [41].

$\mu\text{m}$  vertical. A continuación del espejo de enfocamiento horizontal se encuentra una malla de oro que sirve para monitorear el flujo de fotones hacia la estación SXF, con esta malla es que se normalizan los espectros de absorción y se estima el flujo de fotones incidiendo sobre la muestra. Se estima que el flujo de fotones es de  $10^{13}$  fotones por segundo en un área de  $100 \times 100 \text{ pm}$  a un poder de resolución (RP) de 10 000 aunque flujos mayores pueden ser alcanzados a resoluciones reducidas [41].

En la práctica, las orillas  $L_{2,3}$  de los metales de transición se miden utilizando el ondulator en el 3er armónico con la rejilla HEG. Las orillas K de F y O se pueden medir tanto con la la MEG y el primer armónico del ondulator como con la HEG en en el tercer armónico. La decisión depende del compromiso entre flujo de fotones y resolución. En mi experiencia no hay gran diferencia para ambas a orillas usando una u otra rejilla, básicamente por que las bandas de los ligantes son anchas y no se ven afectadas por la resolución del monocromador; aunque el flujo es notablemente menor usando la HEG en el tercer armónico del ondulator. Para la orilla K de N se recomienda emplear la MEG en el primer armónico y para la orilla K de Si, la LEG en el 1er armónico también.

Hemos discutido en esta sección las partes de la línea 8.0.1 donde hicimos nuestros experimentos. Pasemos ahora a revisar la estación SXF (Soft X-Ray Fluorescence). Antes de ello, datos interesantes, la línea 8.0.1 actualmente alberga 4 estaciones de trabajo fijas: SXF, RIXS húmedo, bio-NEXAFS y nano-NEXAFS; de las cuales solo la SXF está abierta a usuarios. No solo eso, con la versatilidad de tener un puerto abierto, actualmente se conducen en la línea experimentos con otras estaciones de trabajo que permiten estudiar átomos y moléculas en fase vapor, experimentos resueltos en tiempo, dispersión elástica de rayos-X, experimentos en líquidos e interfaces, etcetera..., en total en la línea 8.0.1 se conducen experimentos en 12 diferentes estaciones de trabajo[41].

---

## ESTACIÓN SXF

La estación SXF (Soft X-ray Fluorescence) fue diseñada para estudiar los estados electrónicos desocupados y principalmente los ocupados de sólidos de

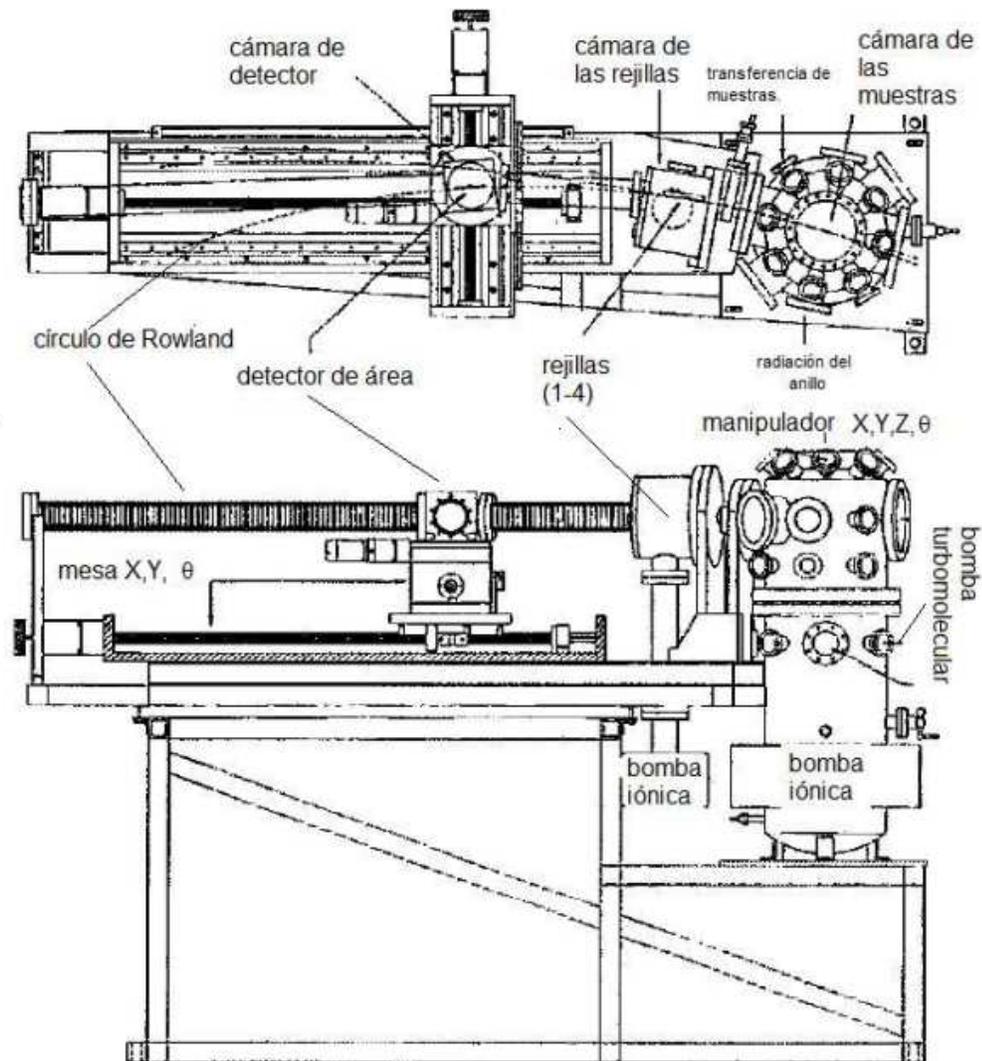


Figura 3.9: Panel superior: vista superior de la estación SXF; panel inferior: vista frontal de la estación SXF. Los componentes principales están indicados.

metales de transición y compuestos de silicio principalmente. Para probar los estados desocupados se utiliza la técnica XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) en sus modos TEY (Total Electron Yield) y TFY (Total Fluorescence Yield). Sin embargo el mayor atractivo de la estación SXF es que permite estudiar los estados electrónicos ocupados de los sólidos. Esta estación está formada por una cámara que funciona en ultra alto vacío (UHV). El ultra alto vacío se logra con ayuda de bombas mecánicas, turbomoleculares, iónicas e incluso una de sublimación debajo de la cámara principal (no se muestra en la figura 3.9). La cámara posee “puertos” donde uno puede colocar por ejemplo una pistola de iones para erosionar la superficie del sólido. Tiene un manipulador de muestras que permite desplazar la muestra en las direcciones X, Y, Z así como rotar el ángulo de incidencia de la radiación sobre el eje Z. Este manipulador de muestras tiene acoplados un sistema de enfriamiento ( $T \approx 20\text{ K}$ ) y uno de calentamiento ( $T \approx 100^\circ\text{C}$ ). Cada plato puede portar comodamente hasta 10 muestras de un área de  $9\text{ mm}^2$  cada una. Por otro lado, un “garage” puede albergar hasta 5 platos para intercambiar las muestras de manera relativamente rápida. Si analizamos la figura 3.9 vemos que del lado izquierdo de la cámara principal se encuentra un brazo que alberga una cámara con 4 rejillas cóncavas de difracción que se pueden seleccionar rotando la cámara; también podemos ver que sobre el círculo de Rowland dibujado se encuentra el detector de área. Este brazo está separado de la cámara principal por medio de una válvula manual, el detector requiere un ambiente de ultra alto vacío por los altos voltajes a los que trabaja ( $\approx 2500\text{ V}$ ). Entre la válvula manual y la muestra en la cámara principal está colocada una rejilla de entrada, la rejilla está también sobre el círculo de Rowland. La apertura de esta rejilla, y por lo tanto la resolución del espectrómetro de rayos X se puede controlar con ayuda de un piezoeléctrico. El detector de área por otro lado, está montado sobre una mesa de precisión con movimiento sobre los ejes X y Y así como el ángulo  $\theta$  sobre el eje Z (perpendicular al plano del laboratorio). El detector se puede mover sobre la mesa en la trayectoria del círculo de Rowland con ayuda de motores controlados por una PC y por medio de un fuelle (bellow). Claramente los fotones son emitidos en todas las direcciones; sólo aproximadamente 1% de los huecos decaen por emisión de rayos X, lo cual combinado con el reducido ángulo sólido de la rendija de entrada, hace que la detección sea limitada incluso usando la alta intensidad de los anillos de almacenamiento de 3a generación (dispositivo de inserción). Por lo anterior el tiempo de adquisición de datos puede tomar desde decenas de minutos hasta un par de horas por espectro.

Para terminar esta sección mencionaremos que las cuatro rejillas cubren en su conjunto el intervalo de energías de 40-1000 eV. En todas su rayado está hecho en oro sobre un sustrato de silica. La rejilla 1 tiene un radio  $R = 5m$ , una densidad de 600  $l/mm$  y cubre el intervalo de 40-110 eV. La rejilla 2 tiene también un radio  $R = 5m$ , una densidad de 1500  $l/mm$  cubriendo el intervalo desde 90-270 eV. La rejilla 3 al igual que la 4 tienen un radio  $R = 10m$ , pero mientras la 3 tiene un a densidad de 600  $l/mm$  y cubre el intervalo de energía de 250-680 eV, la rejilla 4 tiene 1500  $l/mm$  y cubre el intervalo de 400-1000 eV.

Ya con la idea del funcionamiento de la línea y la estación SXF pasemos a revisar el principio de operación del detector de área que hace posible cuantificar los fotones emitidos por la muestra.

---

## DETECTOR DE RAYOS X.

En aplicaciones científicas existen dos tipos de detectores de área comúnmente utilizados [43, 44] para detectar fotones, los llamados CCD (de charged coupled device) y los llamados MCP (de multi-channel plate). Especialmente en detección de rayos X, estos detectores se colocan tangencialmente al círculo de Rowland, en la posición de la rendija de salida. En esta dirección tangencial o de dispersión se registra el espectro con la mayor resolución posible, en nuestro caso los espectros XES tienen 1024 elementos o pixeles para resolver un espectro. En la dirección transversal la imagen (alargada, curva y con astigmatismo) es segmentada en 32 elementos o espectros individuales que posteriormente son trasladados, sumados y ajustados para compensar por la curvatura y construir el espectro final de intensidad contra energía de fotones [7]. En esta sección brevemente se presentará el principio de operación del segundo tipo por ser el empleado en nuestro experimento.

En la Figura 3.10, se muestra un esquema con las partes esenciales (B,C), dimensiones (B) y principio de operación (A) de un detector de área tipo MCP

Un detector típico de rayos X es un arreglo bidimensional de fotomultiplicadores. Su dimensión es del orden de  $cm^2$  y está formado por un arreglo de

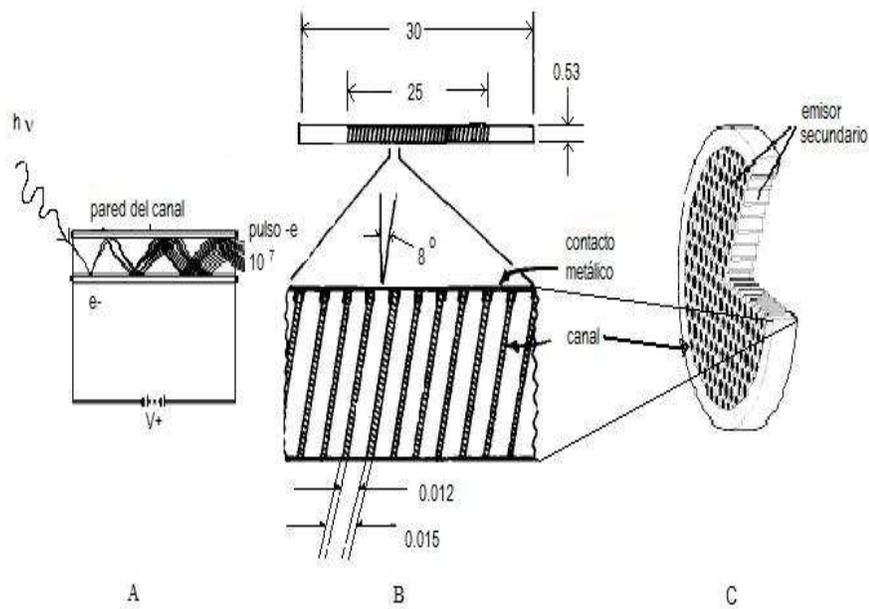


Figura 3.10: Partes y principio de operación de un detector de área tipo MCP

millones de canales que funcionan como fotomultiplicadores independientes. Estos canales tienen un diámetro interno ( $D$ ) del orden de  $5\text{-}25\ \mu\text{m}$  y cuya longitud ( $L$ ) del orden de  $,5\ \text{mm}$ . Los MCPs pueden tener forma rectangular o circular con una relación  $L/D$  comprendida de  $40 : 1$  a  $120 : 1$  [43, 44, 45]. Claramente el diámetro de los canales es un factor importante en la resolución espacial del detector. Cada canal está hecho de material cerámico tratado especialmente, vidrio con plomo reducido, para generar una superficie con propiedades como segunda emisión y de alta resistencia, que cuando son puestos en presencia de una diferencia de potencial (en nuestro caso  $3500\ \text{V}$ ) aceleran los electrones generados hasta el final del tubo. Otro voltaje, en nuestro caso de  $-800\ \text{V}$ , es aplicado cerca a la superficie del detector para evitar que fotoelectrones generados se retrodispersen. Esta segunda emisión se debe esencialmente al efecto fotoeléctrico, así cuando un fotón de rayos X alcanza la pared del detector esta produce un fotoelectrón que al ser acelerado por la diferencia de potencial generará un pulso de aproximadamente  $10^7$  electrones. Idealmente uno espera que estos detectores de área produzcan un pulso por cada fotón que los alcanza, en la práctica estas ganancias (o eficiencia cuántica) son del orden de  $10\text{-}20\ \%$ . Para incrementar la ganancia estos detectores están orientados con ángulos entre  $8$  y  $20$  grados de inclinación, evitando que un fotón con incidencia normal pase a través de ellos sin interactuar con sus paredes. Adicionalmente, para maximizar su eficiencia las paredes de los canales fotomultiplicadores se recubren con  $MgF_2$  o  $CsI$ , materiales que incrementan además la ganancia para energías en la región del VUV-SXR. El pulso de electrones así generado hace después contacto con un ánodo de Cr, o Ni que se deposita por evaporación y se procesa digital o análogamente para construir el espectro. Aunque estos detectores tienen un muy bajo nivel de ruido ( $1\ \text{evento}\ \text{cm}^2/\text{s}$ ), es muy importante que para prolongar su vida estos detectores trabajen en una presión base mejor a  $5 \times 10^{-6}$  Torr.

---

## DIFERENCIA ENTRE ESPECTROS DE ABSORCIÓN TEY Y TFY.

En el capítulo inicial, vimos que el proceso de absorción de rayos X en la materia ocurre cuando se hacen pasar estos rayos a través de ella. Vimos que los cambios en la sección eficaz de absorción (o proporcionalmente la sección eficaz de fotoionización) se deben a la presencia de orillas de absorción

donde la energía de los fotones incidentes es igual a la energía de amarre del electrón ligado a esa orilla particular. Explicamos la manera en que se describen teóricamente tanto los espectros de absorción (XAS) para las orillas  $L_{2,3}$  de los metales de transición como los de las orillas K de los ligantes, en nuestro caso flúor. Vimos que dadas las reglas de selección para radiación dipolar eléctrica, estas transiciones prueban respectivamente los estados desocupados 3d del metal de transición y por otro lado los de carácter 2p de flúor; y que estos estados desocupados son representativos de la densidad de estados desocupados en el sitio que absorbe (metal o flúor). La descripción de los espectros XAS de los primeros, dado su carácter localizado, es lograda por medio de cálculos de multiplete atómico con inclusiones de efectos de campo-ligante y de transferencia de carga. Mientras que, los estados 2p del ligante, al ser más deslocalizados requieren una descripción en términos de la teoría de bandas, usualmente por medio de cálculos DFT. En esta sección abordaremos la descripción experimental y práctica del proceso de absorción de rayos X, hablaremos de los modos en los que se puede registrar un espectro XAS y en particular la información que proporcionan los espectros adquiridos en los modos de rendimiento electrónico total y de rendimiento fluorescente total (TEY y TFY respectivamente por sus siglas en inglés).

Experimentalmente los espectros XAS en materiales pueden tomarse en modos de transmisión, por medios dispersivos, o en los llamados modos de rendimiento (TFY, PFY, TEY, PEY, IY que serán revisados más adelante). El problema de los modos de transmisión y dispersivo es que, al estar involucrado en la medición el espesor ( $dl$ ) de la muestra, la transmisión de los fotones a través de ella también se ve afectada por la homogeneidad de la misma. Por otra parte, los modos de rendimiento cuantifican los productos de la relajación del hueco generado en la capa interna del sitio; estos productos pueden ser fotones totales o parciales (TFY, PFY), electrones totales o parciales e incluso rendimiento de iones (IY). En el caso de los rendimientos de iones, solo mencionaremos que corresponden a iones producidos después del decaimiento Auger de electrones que dejan iones positivos en la superficie, mismos que pueden llegar a desprenderse. En el caso del decaimiento Auger, electrones de capas superiores en el átomo bajan a ocupar el hueco en capa interna liberando el exceso de energía por emisión de un electrón con una energía característica, a su vez el nuevo hueco generado en la capa superior puede relajarse por emisión de otro electrón Auger. Por otro lado, un proceso similar ocurre en el caso del decaimiento fluorescente, con la salvedad de

que en este caso el exceso de energía es llevada por un fotón producido. Se sabe que ambos canales de relajación compiten entre sí y que la relajación Auger domina para la capa K ( $L_3$ ) en elementos ligeros y que al aumentar  $Z$  el proceso fluorescente es el más importante [46]. Esto fue medido por Krause[46], una comparación de los rendimientos Auger y Fluorescente para las orillas K y  $L_{2,3}$  de los elementos químicos se muestra en la figura 2.4.

Es claro pues que tanto la capa K de flúor como las capas  $L_{2,3}$  de los metales decaen predominantemente por procesos Auger. Ahora, retomando nuestra discusión en relación a los espectros XAS, podemos conectar la naturaleza de los procesos de decaimiento con las modos TEY y TFY de registrar un espectro XAS. En cualquier caso, fotones o electrones, se considera que por cada fotón de rayos X absorbido con energía igual o superior a la de la orilla de absorción en cuestión hay una producción proporcional de fotones o electrones. Estos pueden ser medidos para energías particulares de fotones, de manera que variando la energía de los fotones incidentes de manera continua y contando el número de eventos (fotones o electrones) por determinado tiempo de adquisición se puede construir el espectro XAS correspondiente ya sea TEY, TFY o ambos. La diferencia entre los modos de conteo totales (TEY, TFY) y parciales (PEY, PFY) reside en que en los primeros no se discrimina la energía de los fotones (FY) ni la de los electrones (EY). Esto porque, en modo TFY por ejemplo un “channeltron” (CEM de Channel Electron Multiplier) cuenta el número total de electrones que llegan a su superficie en determinado ángulo sólido sin identificar con que energía arriban a ella; mientras que en el modo parcial fluorescente, un espectrómetro permite monitorear solo fotones de determinada energía provenientes de la muestra. Esto se logra por medio de una(s) rejilla(s) de difracción que dispersa(n) los fotones emitidos por la muestra sobre un detector de área. Algo similar ocurre en los modos de rendimientos de electrones total (TEY) y parcial (PEY). En el modo TEY no se discrimina la energía de los electrones Auger (que a su vez pueden generar otros electrones Auger o fotoelectrones con distintas energías cinéticas) mientras que en el modo PFY esto se hace con ayuda de un analizador electrostático, el cual solo deja pasar al contador los electrones de la energía cinética que se le indique. Por su parte, el modo TEY se mide registrando con un amperímetro (picómetro) el número de electrones que fluyen desde la tierra física hasta la muestra tras la eyección de un electrón como producto del relajamiento del hueco o la fotoionización. Un esquema que busca ilustrar lo anterior pero acorde a nuestra estación de trabajo se muestra

en la figura 3.11. Podemos ver un haz de radiación linealmente polarizada y monocromática  $\lambda_1$  incidiendo por un instante sobre una muestra adherida sobre cinta de carbón en el plato del portamuestras, amplificado y con vista lateral en la parte inferior de dicha figura. Los fotones provenientes de la muestra son emitidos en todas las direcciones, algunos de ellos ( $\lambda_2'$ ) alcanzan el cono del CEM, mientras que otros menos ( $\lambda_2$ ) logran pasar por la rendija de entrada al detector de la estación SXF. Ambas señales fluorescentes se pueden incrementar si uno acerca la muestra a la entrada al detector SXF o al CEM. Por otro lado, en esta estación no se pueden medir espectros PEY.

El hecho de que en un caso se detecten partículas cargadas y en el otro fotones, aunque en principio son proporcionales al mismo proceso de creación del hueco y corresponden a transiciones a estados desocupados del metal o del flúor, uno debe tener cuidado pues miden estados diferentes. En el caso de los electrones, al estar cargados interactúan más fuertemente con los demás átomos del sólido, eventualmente se recombinan y generan otros huecos en otros átomos y así sucesivamente. En otras palabras su camino libre medio es reducido. En la figura 3.12 se muestra un gráfico del camino libre medio del electrón en nanómetros como función de su energía cinética por encima del nivel de Fermi, vaya, no es la energía a la que se mueven los electrones en las bandas ni de conducción ni de valencia, sino la energía cinética que tienen tras desligarse del sistema. Debemos mencionar que esta curva se construyó a partir de mediciones en gran variedad de materiales y se considera su validez como universal [35]. Es claro que para energías cinéticas entre 10 y de cientos eV, el camino libre medio está alrededor de un nanómetro, mientras que para mayores ( $> 1000\text{eV}$ ) y menores ( $< 10\text{eV}$ ) energías cinéticas el camino medio libre se incrementa unos cuantos nanómetros llegando a decenas de nanómetros hacia bajas energías cinéticas. Si de manera simple solo consideramos que las energías de amarre de los electrones de la capa 2p de los metales Cr-Zn y la del flúor (690 eV) están comprendidas  $\approx 530 - 1100$  eV, y que la mayor parte de los electrones producidos tendrán energías del orden de decenas y hasta centenas de eV, queda claro que estamos en la región donde su camino libre medio es de decenas de nanómetros en el mejor de los casos. Adicionalmente, la celda unitaria de los difluoruros tiene en su dirección más larga  $\approx 0,5$  nm; podemos entender entonces porque se dice que TEY es una técnica superficial. Por otro lado, los fotones provenientes del decaimiento

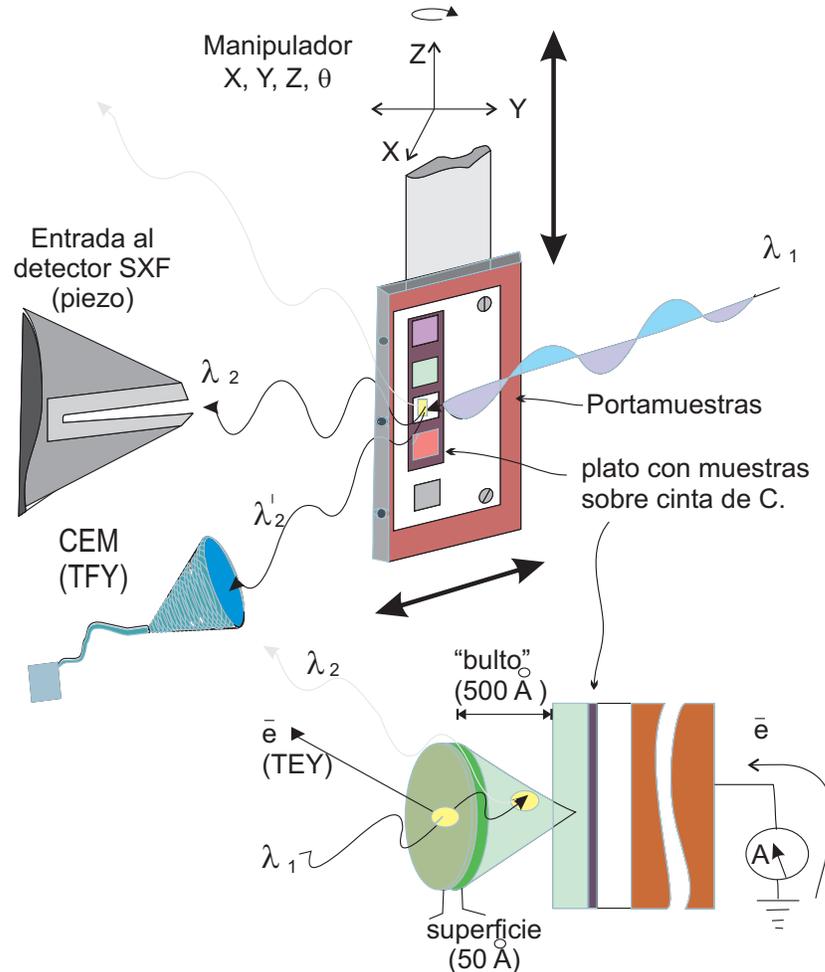


Figura 3.11: Esquema experimental típico(arriba): Fotones de longitud de onda  $\lambda_1$  inciden sobre una muestra colocada sobre una cinta de Carbón en el plato del portamuestras. Los fotones reemitidos por la muestra permiten registrar un espectro TFY con ayuda del CEM al variar la energía de los fotones incidentes ( $\lambda_1$ ), o, para una energía fija permiten registrar un espectro de emisión con el detector SXF. Parte inferior: Un espectro XAS-TFY registra por medio de un CEM los fotones provenientes del "bulto", mientras que un espectro XAS-TEY registra la corriente necesaria, con ayuda de un amperímetro, para neutralizar la muestra posteriormente a la fotoionización de la misma. TEY prueba los estados electrónicos desocupados en la superficie de la muestra.

fluorescente también interactúan con la muestra, y pueden ser reabsorbidos y generar nuevos huecos que a su vez decaeran generando más fotones; sin embargo al no estar cargados tiene un camino libre medio mayor capaz de penetrar hasta lo que se conoce como el “bulto” del material en cuestión, esta profundidad de penetración puede llegar a ser del orden de micras. Así TEY mide la densidad parcial( resulta en momento angular orbital) de estados desocupados proyectados en el sitio (elemento) y en la superficie del sólido mientras que TFY mide la correspondiente en el “bulto”. Ambas proporcionan pues información complementaria, pero uno no debe olvidar la diferencia. De hecho, en monocristales o en algunos compuestos laminados como los superconductores basados en fierro y cobre, es posible quitar las capas superiores del compuesto y estudiar la superficie fresca. En estos casos, el espectro TFY es prácticamente idéntico al TEY, e incluso puede verse insitu como se deteriora la superficie en presiones de ultra-alto vacío, básicamente debido a oxidación. De hecho hay quienes se dedican únicamente a estudiar las superficies por esta y otras técnicas. La relevancia de las superficies está relacionada a procesos catalíticos de toda índole (combustión, oxidación, transferencias de carga,...) que se busca entender a su nivel más básico. Por otro lado, es también en las superficies donde ocurren interesantes propiedades emergentes como es el caso de los recientemente descubiertos aislantes topológicos, los cuales se comportan como aislantes en el bulto pero son conductores en la superficie, o como en el caso de las interfaces donde puede ocurrir que en la interfaz de dos aislantes las propiedades de transporte electrónico sean las de un metal o superconductor. Por último solo resta mencionar que los espectros TEY son muy similares a los que se obtienen usando la técnica EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), con la diferencia de que en EELS la fuente de excitación son electrones de altas energías [2].

Hasta este punto se han descrito los fundamentos y la parte técnica de nuestros experimentos, así con algunos comentarios relevantes a la técnica y en particular de esta sección tenemos clara la diferencia entre los espectros TEY y TFY. Estamos listos para revisar conocimiento empírico que he extraído de mi estancia en la línea 8.0.1 del anillo ALS, la intención de la siguiente sección es proporcionar herramientas y experiencias que faciliten el acercamiento a la línea 8.0.1 y a las tomas de datos de estudiantes o científicos mexicanos interesados.

En la siguiente sección se describen los aspectos típicos relativos al hacer

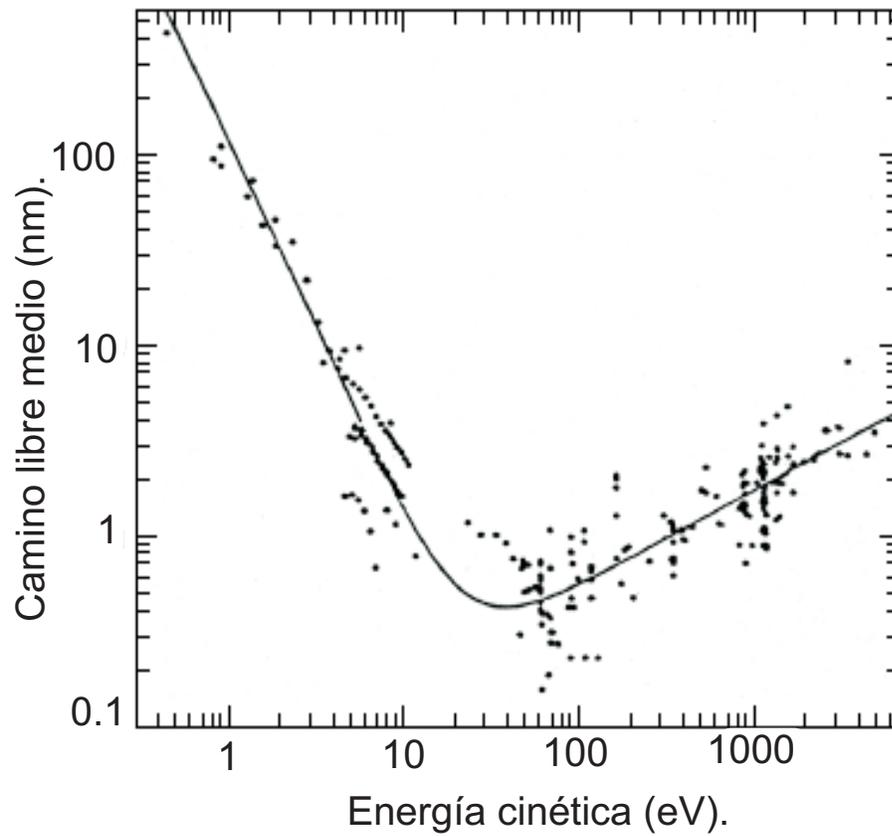


Figura 3.12: Curva universal del camino libre medio para las energías cinéticas (arriba del nivel de Fermi) de electrones en diferentes metales(Figura adaptada de [35]).

un experimento de absorción y emisión de rayos X en la estación SXF de la línea 8.0.1 en el anillo de almacenamiento ALS.

---

## PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

La estación SXF presenta una enorme versatilidad al permitir estudiar muestras policristalinas como polvos, nanopartículas, pastillas, sólidos monocristalinos, películas poliméricas, láminas e incluso en condiciones especiales gases [41]. En el caso de los sólidos es posible hacer también mediciones dependientes en temperatura, la temperatura mínima que se obtiene es del orden de 22 K por medio de He líquido y en cota superior de alrededor de 150 °C determinada por el punto de fusión de Indio que se encuentra en el manipulador dentro de la cámara principal.

Antes de iniciar el experimento se debe tener claro si se hará un experimento con dependencia en temperatura, esto para seleccionar el plato donde se montará la muestra, si ese es el caso debe uno escoger el plato de Cu, y al momento de introducir la muestra a la cámara uno no debe olvidar atornillar por la parte de atrás del plato para que haga contacto con el cuerpo del manipulador. Si la muestra es un polvo este se adhiere ya sea a una superficie de cinta de carbón o a una superficie de indio metálico. El procedimiento debe hacerse lo más limpio posible siempre buscando proteger de contaminación otras muestras. después de presionar contra el carbón o el indio el polvo uno debe golpear con un objeto solidamente el plato buscando desprender la mayor cantidad de polvo posible. Esto ayudará en el tiempo de bombeo así como prevendrá contaminación por polvos cargados de la superficie del CEM dentro de la cámara SXF. El plato de cobre es de acero inoxidable puede albergar de 8-10 muestras diferentes con un área de unos  $5\text{mm}^2$  cada una. Este plato con las muestras se por medio de dos tornillos se fija a un plato de portamuestras de cobre y todo momento uno debe tener en cuenta la forma del haz, así como la posición relativa que las muestras llevarán con respecto a este dentro de la cámara SXF. Es común añadir a las orillas de la muestra un líquido con fósforo para ayudar a ubicar visualmente el haz de rayos X dentro de la cámara. Todo el tiempo uno debe observar las medidas de seguridad marcadas por la química y tamaño de las partículas así como las normas y protocolos establecidos por el laboratorio, se recomienda siempre usar goggles, guantes de latex u otro material autorizado y de preferencia

bata. Es altamente recomendable siempre lavarse las manos con abundante agua después de cargar las muestras. Una vez que el portamuestras está listo se procede a “ventear” el garage, para ello siempre se checa que la válvula manual entre el llamado garage y la estación SXF esté cerrada. Hecho esto se procede a apagar el medidor iónico de presión del garage, posteriormente se apaga la bomba de respaldo o se cierra su válvula manual, hecho esto se apaga la bomba turbomolecular y uno espera alrededor de 5 minutos para que su velocidad disminuya. Mientras esto ocurre uno se cerciora que la manguera para el flujo de nitrógeno está alimentada y conectada a la posición de venteo de la bomba turbomolecular. Algunas veces se puede escuchar la desaceleración de la bomba turbo y un sonido agudo que hace al pasar por su “resonancia”, en este momento se abre la válvula de venteo de la turbo y se deja pasar un poco de nitrógeno, se espera un poco a que la bomba siga desacelerándose, el proceso se repite intermitentemente hasta que el medidor de presión de convección marca alrededor de 100 mTorr, este es el momento de ventear completamente. Una vez a presión atmosférica se puede abrir e introducir la muestra. El proceso de bombeo es inverso, se cierra el garage, el flujo de  $N_2$ , se abre la válvula manual o se enciende la bomba de respaldo, se espera a que la presión sea menor que  $10^{-4}$  Torr (el lector del medidor de convección marcará ceros) y se enciende la bomba turbo. Después de 20 minutos se podrá encender el medidor iónico para monitorear la presión, usualmente tarda entre 1 y 2.5 horas el bombeo. El proceso de venteo debe realizarse de preferencia sin que haya toma de datos, en caso de que esto no pueda ser observado es preferible hacerlo durante toma de espectros de emisión en relación a la toma de espectros XAS. Cuando la presión en el garage es del orden de  $10^{-7}$  Torr se puede abrir la válvula manual entre el “garage” y la cámara SXF, en casos de mucha premura el límite inferior es en  $5 \times 10^{-6}$  torr. Al momento de abrir la válvula entre garage y cámara principal es conveniente que la válvula manual al espectrómetro SXF esté cerrada, la válvula entre la cámara y el tubo hacia el anillo también debe estar cerrada, durante este proceso uno debe siempre de observar la presión en los medidores localizados hacia arriba (up-stream), más cerca de anillo. Siempre se busca proteger el anillo ante cualquier tipo de errores y siempre es conveniente pensar al menos dos veces lo que se va a hacer pues los errores pueden tener consecuencias muy serias.

---

## ADQUIRIENDO ESPECTROS XAS Y XES.

A continuación se describe un procedimiento común para adquirir espectros XAS Y XES. Primero se presentará el procedimiento para adquirir espectros XAS para finalizar con la adquisición de espectros XES.

El primer paso consiste en verificar que las conexiones de los picómetros (registrar el TEY y el flujo) y “chaneltrón” (CEM) para medir el TFY estén en orden. Los valores del voltaje tanto del chaneltrón como la ganancia de los picómetros cambia todo el tiempo, el primero en función de su eficiencia y los segundos en función del flujo de fotones. Toda vez que se tienen claras las orillas de absorción de los elementos constituyentes de las muestras a estudiar y se han establecido las prioridades se procede a optimizar la línea. Es recomendable, dentro de lo posible, planear las mediciones de los diferentes elementos que estén cubiertos por la misma rejilla del monocromador. La optimización de la línea puede hacerse mientras se alcanza el alto vacío en el garage. El tener una referencia de las presiones de los diferentes medidores a lo largo de la línea es deseable. Primero se selecciona la rejilla del monocromador con la que se va a trabajar. A la par que se mueve manualmente la rejilla del monocromador se presiona un botón en la pantalla de la computadora de la línea que corresponde a la rejilla de interés. Si corresponden el recuadro de la rejilla se torna verde, caso contrario la leyenda mismatch aparece. Para la HEG (orillas  $L_{2,3}$  de los metales de transición y K de flúor y oxígeno a alta resolución) se debe seleccionar adicionalmente el tercer armónico; para la MEG para energías por abajo de la orilla K de nitrógeno se escoge el primer armónico y para energías arriba de la K de oxígeno se escoge el 3er armónico; finalmente, la LEG típicamente permite medir orilla K de silicio, dado caso se selecciona el 1er armónico. Es importante también seleccionar el botón que indica que la compensación está activada, esta compensación se refiere al hecho de que las rejillas están colocadas en relación al círculo de Rowland y que dependiendo de la energía del monocromador que se seleccione la posición de la rendija de salida se moverá buscando a la posición calculada por el programa para la posición de dispersión sobre el círculo de Rowland de la energía seleccionada. El siguiente paso consiste en optimizar el flujo. El flujo de fotones está relacionado a la energía de los fotones y el ondulator, a la optimización del espejo M1 (que envía los fotones del ondulator a la rejilla) y a la apertura de las rendijas de entrada y de salida. Una vez seleccionada la energía de fotones se optimiza el gap del ondulator, esto es, fijada la posición

de la rejilla para cierta energía de fotones se monitorea el flujo de fotones midiendo la corriente producida por fotoionización en una malla de oro colocada frente a la estación SXF, este proceso consiste en variar alrededor de la posición nominal del ondulator el gap del ondulator. Durante el proceso de optimización del gap en la pantalla aparece un gráfico de energía contra flujo, con el puntero se selecciona el máximo del flujo que corresponderá a una posición nueva del gap asociada a la energía nominal que se desea seleccionar en el monocromador. Este proceso usualmente se hace con las rendijas de entrada por salida en 40x40 o 50x50  $\mu$ metros. El flujo se monitorea por un sistema de retroalimentación (feedback) con detección en fase (lock-in), este sistema introduce una señal con determinada frecuencia y fases al piezoeléctrico del espejo M1, las pequeñas variaciones en intensidad producidas por el movimiento del espejo M1 se reflejan en pequeñas variaciones de flujo que producen consecuentes variaciones en la fotocorriente producida, el detector en fase compara variaciones en ambas partes y si el flujo es menor moverá el voltaje en una dirección o en otra buscando siempre maximizarlo. El proceso de optimización del “gap” del ondulator (ID energy alignment) se repite cada vez que se cambia la rejilla o se cambia la energía de fotones en una misma rejilla en un intervalo de aproximadamente 100 eV). Ya tenemos la muestra en la cámara, las conexiones establecidas, la energía de fotones seleccionada y el gap del ondulator optimizado, ahora podemos optimizar la apertura de las rendijas haciendo un espectro de prueba. No debemos olvidarnos de abrir la válvula neumática entre el anillo y la cámara, antes de hacer esto uno debe cerciorarse que la válvula manual al “garage” esta cerrada. A la hora de tomar espectros siempre se busca el mejor compromiso entre una señal intensa con la mayor resolución posible. En la línea 8.0.1 la respuesta de la rendija de entrada es lineal para aperturas entre 25 a 100 micrómetros, por abajo de 25 el flujo es nulo y por arriba de 100 no se observa ningun efecto. La rendija de salida puede abrirse completamente hasta 300 micrómetros, aquí la resolución será pobre pero el flujo será máximo. El espectro de absorción se construye variando la energía de los fotones incidentes y registrando la corriente (o fotones) producida por la muestra. El software permite tomar el espectro con diferentes pasos, hacer multiples barridos y diferentes tiempos de conteo por puntos. Una vez adquirido un espectro de absorción es deseable tomar espectros de emisión resonante y normales. Desde el punto de vista del monocromador es conveniente para optimizar el espectrómetro SXF situarse en una resonancia intensa, por ejemplo  $L_3$  en los metales de transición. Como el proceso de emisión es poco eficiente las rendijas de entrada y salida

usualmente se abren, durante el proceso de optimización a valores típicos de ellas son  $100 \times 150 \mu\text{m}$ . Cuando se toman datos nuevamente se busca un compromiso entre el tiempo del que se dispone, la apertura de las rendijas y la mayor resolución posible. En las resonancias valores típicos son  $100 \times 80 \mu\text{m}$ , y en emisión normal ambas completamente abiertas. Técnicamente se requiere encender el detector MCP aplicando los voltajes correspondientes, seleccionar la rejilla del espectrómetro acorde con la energía que se quiere detectar, indicarle al software (SXFdaq) la energía que buscamos detectar para que este mueva el detector a lo largo del círculo de Rowland hasta la posición donde se enfocaran los fotones de energía deseada. La rendija de entrada del espectrómetro consiste de un piezoeléctrico, el valor del voltaje cambia con el tiempo debido a las propiedades intrínsecas del mismo. Típicamente se busca que la señal producida por el detector leída por un voltímetro no sea mayor a 2.2 volts cuando los picos de emisión son muy localizados (silicio y algunas resonancias o elásticos de metales de transición), aunque para bandas anchas se puede llegar hasta 4 volts (O y N en orilla K). Usualmente, definidas las aperturas de las rendijas de entrada y salida, la señal del detector se controla cerrando o abriendo la rendija del espectrómetro, lo cual en nuestra configuración corresponde a disminuir o incrementar el voltaje del piezoeléctrico. Para tomar excelentes espectros aparte de jugar con la apertura de las diferentes rendijas y la posición del detector, a veces es conveniente introducir un ángulo y “defocus”. El primero consiste en girar sobre el polo del detector y sobre el círculo de Rowland el ángulo del mismo, usualmente ángulos negativos incrementan la resolución pero reducen la escala mientras que ángulos positivos amplían la escala y empeoran la resolución. El “defocus” consiste en mover el detector hacia adelante o hacia atrás de la tangente del círculo de Rowland, para encontrar el punto óptimo para cierta energía de fotones uno debe tomar varios espectros por lo que las más de las veces el defocus se toma como cero. También es posible tomar espectros en segundo orden de radiación emitida, lo cual incrementa notablemente la resolución de las estructuras, aunque la escala se hace más pequeña. Por ejemplo si algo emite a 800 eV (1er orden), ponemos el detector en 400 eV (2o orden), pero se debe tener en cuenta que el segundo orden puede traslaparse con el primer orden u otros ordenes de emisión de otros elementos. Finalmente, uno no debe olvidarse de ajustar la curvatura (fitting) del espectrómetro para obtener datos confiables que corrigen la curvatura del detector que afecta notablemente el perfil de las estructuras de los picos, esto se hace con una función incorporada en el software. Como se mencionó anteriormente, dependiendo del flujo

de fotones y la intensidad inherente al proceso el tiempo de adquisición para un espectro con aceptable estadística, puede variar desde decenas de minutos hasta un par de horas para espectros fuera de resonancia o de emisión normal en metales de transición (MT).

Hemos revisado los fundamentos teóricos y experimentales de nuestro trabajo, estamos listos ahora para pasar a revisar nuestros resultados experimentales.

## Capítulo 4

# Evidencia de la transición de aislantes tipo Mott-Hubbard a aislantes de transferencia de carga observada por emisión de rayos X en los $MF_2$ .

Varias similitudes pueden establecerse entre los monóxidos y los difluoruros de los metales de transición (MT) superiores (Cr-Cu). En ambas familias a medida que uno progresa a lo largo de la serie 3d encontramos las mismas variaciones en las tendencias periódicas. Siendo O y F los ligantes más electronegativos sus compuestos con los metales de transición son los más iónicos, en ellos los ligantes se encuentran con un ambiente casi octaédrico (monóxidos-cúbicos, difluoruros-rutilo). En ambas familias ordenamiento antiferromagnético (AF) aparece por debajo de las respectivas temperaturas de Néel, y la naturaleza aislante de ambos no puede ser explicada sin considerar una fuerte correlación electrónica [2, 18, 26, 28, 31, 47, 48, 49]. De hecho, el diagrama propuesto por Zaanen-Sawatzky y Allen [18], que organiza de modo natural y elegante los compuestos de MT, fué obtenido tras numerosos estudios sistemáticos sobre las líneas de emisión y satélites en los espectros de fotoelectrones (XPS) 2p y 3s [26, 28, 31, 47, 49] así como de espectros de absorción 2p en los metales (ver [2] y sus referencias). Como vimos en la sección 2.0.2, en este modelo los compuestos de los MT pueden ser clasificados como metales (tipo  $d$  si  $U < w$  o tipo  $p$  si  $\Delta_{CT} < W/2$ ),

aislantes tipo Mott-Hubbard ( $w < U < \Delta_{CT}$ ) o aislantes de transferencia de carga ( $W/2 < \Delta_{CT} < U_{dd}$ ). Donde  $U$  es la energía de correlación electrónica entre dos electrones  $d$ ,  $\Delta_{CT}$  es la energía de transferencia de carga,  $W$  es el ancho de banda del ligante y  $w$  es el ancho de banda del orbital  $3d$  [18].

Los  $MF_2$  han sido estudiados de manera marginal comparado con los monóxidos correspondientes. Existen en la literatura varios trabajos que explican los espectros de fotoelectrones  $2p$  o  $3s$  usando variaciones del modelo de transferencia de carga [2, 26, 31, 47, 49]. De estos trabajos se ha obtenido información valiosa sobre la naturaleza aislante de estos compuestos, sin embargo aún no existe consenso en cuanto al origen de su brecha. Lo anterior es especialmente cierto para los miembros superiores de la serie (de Co a Cu). Por ejemplo, de acuerdo con los parámetros de Okada y Kotani [26]  $NiF_2$  debería ser un aislante de transferencia de carga, mientras que para Park *et al* [49] y Zaanen y Sawatzky [31] es un aislante tipo Mott-Hubbard. Esta situación nos hace recordar el arquetípico caso de  $NiO$  donde por muchos años no quedaba claro el origen de la brecha [48].

La estructura de valencia de los difluoruros ha sido estudiada de manera dominante mediante espectroscopía de fotoelectrones usando fotones con energía en el ultravioleta (UPS) [50, 51] o rayos X (XPS) [52, 47], energía de excitación resonante (RPES) [53, 54, 55] y fotoemisión angularmente resuelta (ARPES) [56]. El problema con ellos es que, para determinar las PDOS en las capas de valencia se requieren modelos teóricos y para ARPES esta se limita a tener monocristales. De estos trabajos hoy sabemos que para los difluoruros de  $Cr$  a  $Fe$  la parte superior de la banda de valencia tiene mayoritariamente carácter  $3d$  del metal [52]. Situación que es revertida en  $ZnF_2$  [51] donde la parte superior de la capa de valencia es mayoritariamente  $F 2p$ . Por otro lado, para los difluoruros de  $Co$  a  $Cu$  la asignación no es tan directa [52]. Aquí es donde XES juega un papel central en nuestro trabajo. Pues es capaz de resolver las PDOS ocupadas alrededor del nivel de Fermi tanto desde la perspectiva del ligante como del metal. Dando la clave para identificar los aislantes como M-H o CT [2, 18, 31] (ver Figura 2.9). Aunque los espectros de emisión  $F K_\alpha$  de la serie  $MF_2$  han sido estudiados previamente [57, 58, 59, 60], el origen del satélite a altas energías y su conexión con la estructura de bandas no ha sido aclarado de manera satisfactoria.

En esta sección se presentan evidencias experimentales donde por primera

---

vez se observa la transición de aislantes tipo Mott-Hubbard (MH) a aislantes de Transferencia de Carga (CT) usando XES en una familia de compuestos, en este caso ( $MF_2$ ). Esta transición es evidente a medida que los espectros de emisión de las líneas F  $K\alpha$  y M  $L\alpha$  (M=Cr-Zn) se cruzan. Posteriormente, combinando XAS y XES en la orilla K de F demostramos que nuestro análisis es correcto. También demostramos que nuestro procedimiento puede extenderse a otros sistemas incluidos los óxidos de metales de transición.

Antes de discutir nuestros resultados debemos mencionar las condiciones en que realizamos esta parte de nuestros experimentos. Los difluoruros estudiados fueron todos policristales frescos comprados de Sigma-Aldrich con pureza mayor al 99,9%. Los experimentos fueron realizados en la estación SXF de la línea 8.0.1 del anillo ALS. Los experimentos se hicieron a temperatura ambiente con la radiación linealmente polarizada incidiendo a  $45^\circ$  con respecto a la superficie de las muestras. Los espectros XAS se registraron en el modo TEY. Los espectros NXES se obtuvieron en condición fuera de resonancia con energías de excitación de 600, 660, 730, 800, 968.9 y 1094.1 eV para las orillas  $L_{2,3}$  de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn respectivamente. La energía de excitación de los espectros NXES de F K fue en todos los casos 700 eV. Todos los espectros XAS y NXES para la orilla K de flúor se registraron en la misma corrida experimental, mientras que los de los metales en corridas separadas. La resolución para los espectros XAS y NXES fue 0.2 y 0.7 eV respectivamente.

En la Figura 4.1 se muestran en líneas sólidas los espectros F  $K\alpha$  y en líneas punteadas los espectros M (M=Cr-Zn)  $L\alpha$  para los diferentes difluoruros. Todos los espectros de emisión de los diferentes difluoruros en la orilla F  $K\alpha$  fueron adquiridos en muestras frescas y en una misma corrida experimental. Los espectros M  $L\alpha$  se adquirieron en corridas diferentes. Las intensidades de los espectros fueron normalizadas para tener la misma intensidad. El nivel de Fermi fue escogido arbitrariamente como el borde superior del satélite en el espectro F  $K\alpha$  de  $CrF_2$ , mismo que corresponde a la densidad de estados ocupados de F 2p de mayor energía. Posteriormente este valor de energía de fotones fue sustraído a todos los miembros de la serie. Las barras sólidas representan la posición del satélite a altas energías presente en los espectros F  $K\alpha$ . El origen de este satélite es aún debatido y se ha atribuido al llenado de huecos dobles en las capas K y L [57, 59] de F. Como veremos más adelante, de acuerdo a nuestra interpretación este satélite en realidad corresponde a los estados de F 2p hibridizados con estados M 3d (del tipo  $3d^{n-1}$ ). Estos

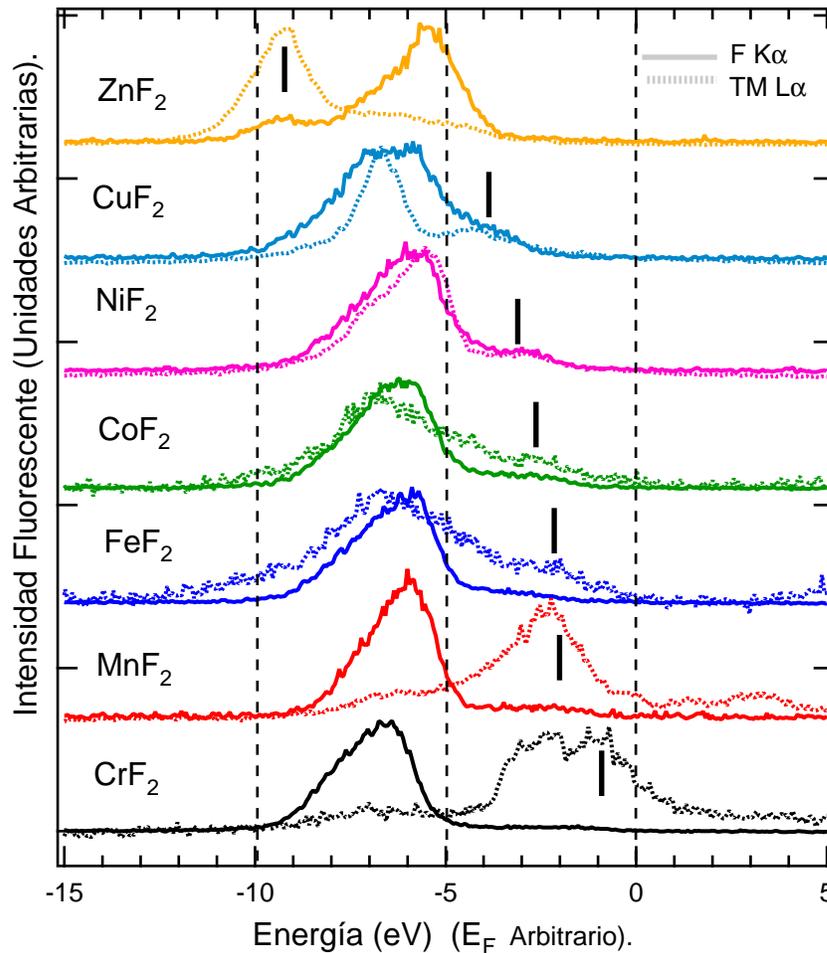


Figura 4.1: Transición de aislante tipo M-H (Cr-Cu) a aislante C-T (Zn) en los  $MF_2$ . La línea punteada representa los espectros  $M L\alpha$  mientras que las líneas sólidas los  $F K\alpha$ , las barras verticales la posición de las LHB's. El nivel de Fermi es arbitrario.

estados se conocen como la banda inferior de Hubbard (LHB por sus siglas en inglés). Retomando, el alineamiento entre los estados ocupados  $F2p$  ( $F K\alpha$ ) y  $M3d$  ( $M L\alpha$ ) consistió en hacer coincidir los bordes inferior y superior de los espectros de emisión tanto del F como de los diferentes M. Este proceso de alineamiento parte del hecho que esperamos cierto grado de hibridación (co-

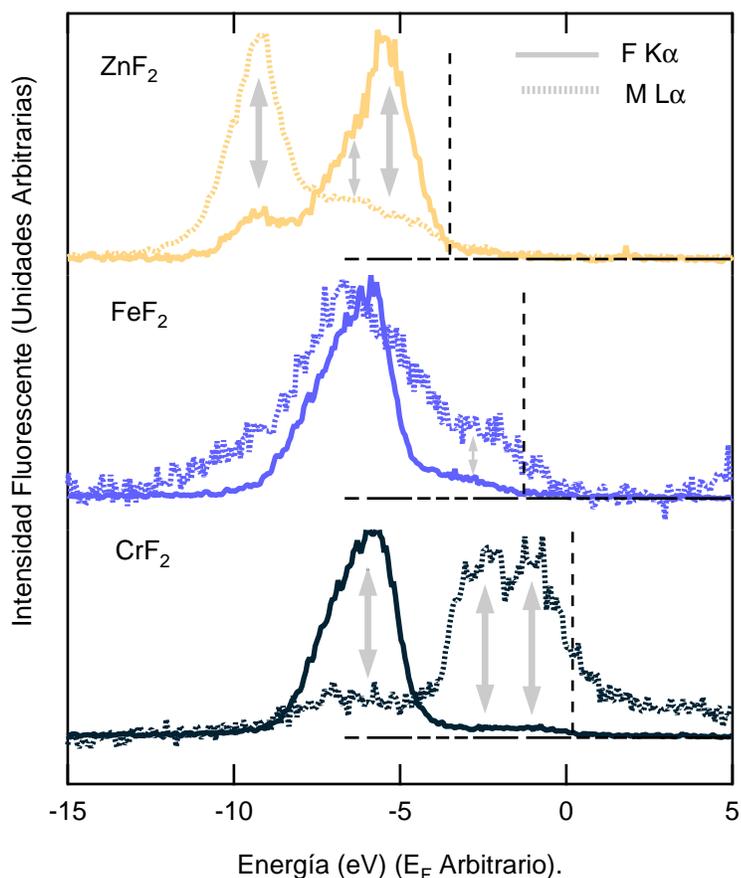


Figura 4.2: Visión ampliada de los espectros  $ML\alpha$  y  $FK\alpha$  para los difluoruros de Cr, Fe y Zn. Las flechas indican la correspondencia entre hombros y picos en los espectros.

valencia) entre los orbitales  $F2p$  y  $M3d$  (ver Fig.2.9). Tres condiciones fueron cumplidas de manera simultánea al hacer estos alineamientos: 1) las orillas de los espectros XES  $F K\alpha$  se alinearon a las orillas de los espectros XES  $M L\alpha$ , 2) picos en los espectros de F se alinearon con satélites en los espectros de los metales y 3) picos en los espectros de los metales se alinearon con satélites en los espectros de F. Los satélites en los espectros de F pueden ser observados más claramente en la Figura 4.2. En las Figuras 4.1 y 4.2 también podemos observar como la posición del satélite atribuido a hibridación de F

2p con la LHB se mueve hacia el pico central F 2p a medida que avanzamos del difluoruro de Cr al de Cu, para completamente desaparecer y pasar al otro lado de la banda F 2p en el caso del  $ZnF_2$ . Este cambio sistemático en los satélites de la línea F  $K\alpha$  también ocurre con el máximo en energía de los estados 3d de los metales ( $ML\alpha$ ), que corresponden con la banda inferior de Hubbard (LHB). Esta LHB está del lado derecho para los aislantes tipo Mott-Hubbard ( $CrF_2$  a  $CuF_2$ ) pero pasa hacia bajas energías respecto de la línea principal de F  $K\alpha$ , como se observa más claramente en la parte superior de la Figura 4.2. La consistencia en la evolución sistemática entre los satélites en la línea F  $K\alpha$  y la estructura de M  $L\alpha$  asociada a la LHB confirman que estas se deben a hibridación TM3d-F2p. Esto es consistente con el esquema de la Figura 2.9.

Por otro lado, los estados desocupados de  $F2p$  han sido estudiados por medio de XAS [57, 60, 61]. La interpretación de dichos espectros ha sido hecha usando esquemas de orbitales moleculares [61, 57, 62, 63]. Todos los trabajos coinciden en que existe una fuerte hibridación entre los estados F2p y 3d de los metales en la banda desocupada. Sin embargo, el esquema de Orbitales Moleculares (OM) no es capaz de explicar el por qué de los corrimientos relativos entre las orillas de absorción en dichos espectros. Así que para obtener un panorama completo alrededor del nivel de Fermi, y entonces poder deducir  $U_{dd}$  y  $\Delta_{CT}$ , combinamos mediciones F K XAS con XES en la Figura 4.3. Aquí, del lado derecho en líneas punteadas tenemos los espectros F K XAS (Estados desocupados F 2p) y del lado izquierdo los F  $K\alpha$  (estados ocupados F 2p). Las barras verticales sólidas representan la posición de las LHB's mientras que las barras a verticales punteadas las bandas superiores de Hubbard (UHB's). El centro de la banda ocupada F2p está indicado por las flechas respectivas. También podemos observar otros parámetros,  $\Delta_{it}$  y la brecha 3d-4s, mismos que serán discutidos más adelante. De combinar los espectros XAS y XES en esta Figura 4.3 dedujimos los valores para  $U_{dd}$  y  $\Delta_{CT}$ , estos se muestran en la Figura 4.4. En esta misma figura también se incluyen los valores deducidos para  $\Delta_{CT}$  en los óxidos correspondientes. Es claro que todos los difluoruros de Cr a Cu son aislantes de tipo Mott-Hubbard ( $U_{dd} < \Delta_{CT}$ ). En la figura no incluimos  $ZnF_2$ , el cual de hecho es un aislante de transferencia de carga en el sentido de que el límite superior de la banda de valencia está formado por estados F 2p y el agregar un electrón extra al sistema implica que este iría a estados Zn 4s,4p. Como veremos más adelante cuando discutamos las diferentes brechas en los difluoruros, nuestros hallazgos experimentales están en paralelo con la predicción hecha por

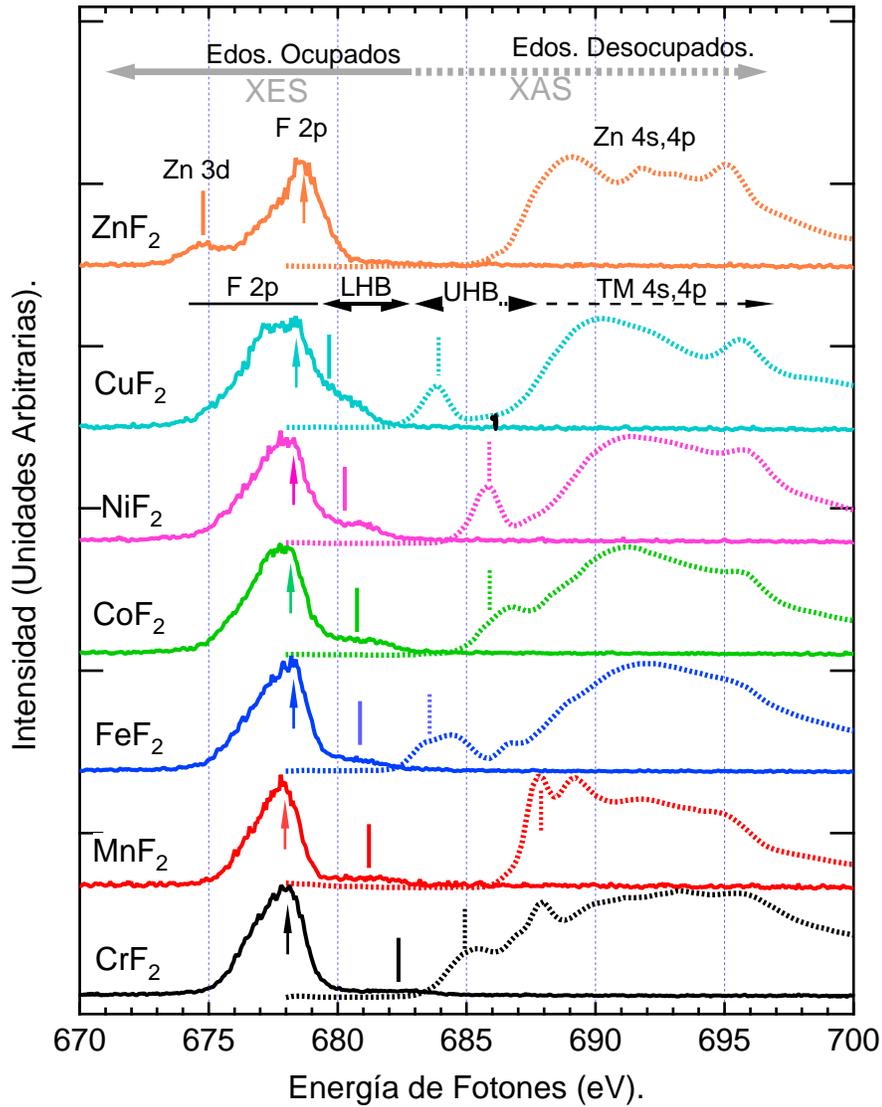


Figura 4.3: Espectros  $F K$  XAS y  $F K_{\alpha}$  XES para los  $MF_2$

Zaanan y Sawatzky[31]. Para extraer los valores de  $\Delta_{CT}$  en los óxidos sumamos 3 eV al valor experimental de  $\Delta_{CT}$  de los difluoruros. Este valor fue sugerido por Zaanan y Sawatzky [31] para tomar en cuenta la diferencia en

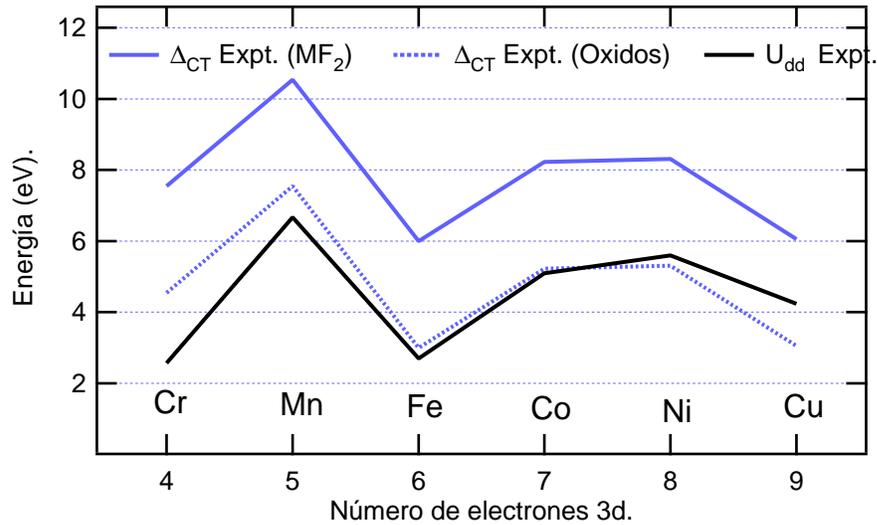


Figura 4.4: Valores experimentales para  $U_{dd}$  (línea negra sólida) y  $\Delta_{CT}$  (línea azul sólida) en los  $MF_2$ . También se muestra el valor deducido para  $\Delta_{CT}$  en los óxidos correspondientes

electronegatividad entre los dos ligandos. Podemos usar la misma  $U_{dd}$  determinada experimentalmente de los difluoruros para comparar con la  $\Delta_{CT}$  para los óxidos. Esto porque se ha observado que  $U_{dd}$  se mantiene relativamente constante en diferentes sistemas con el mismo catión [31]. Con esto en mente, queda claro que para los óxidos de Cr, Mn y Fe tenemos aislantes tipo Mott-Hubbard ( $U_{dd} < \Delta_{CT}$ ), luego vemos que en Co ( $U_{dd} \approx \Delta_{CT}$ ), mientras que por último los óxidos de Ni y Cu son claramente aislantes de transferencia de carga ( $U_{dd} > \Delta_{CT}$ ). Esto es sorprendente y valida nuestra interpretación sobre la estructura electrónica de los difluoruros en el sentido de que con nuestros resultados sobre los difluoruros pudimos describir de manera correcta lo que se conoce para los óxidos: Cr-Fe aislantes M-H, óxido de Co en la región intermedia del diagrama de Zaanen-Sawatzky-Allen [18] con NiO y CuO típicos aislantes de transferencia de carga. Con ello demostramos que nuestra interpretación sobre los satélites y estructuras en los espectros de emisión y absorción de flúor son correctos, correspondiendo a las bandas inferior (LHB) y superior (UHB) de Hubbard respectivamente. A su vez de-

mostramos que nuestros alineamientos de los espectros de emisión M  $L\alpha$  y F  $K\alpha$  son consistentes y correctos. Entonces queda claro que el combinar espectroscopías XAS y XES en diferentes sistemas permite resolver las PDOS y observar las transiciones de fase de aislantes tipo M-H a aislantes C-T sin necesidad de echar mano de la teoría.

### 4.0.3. Correlación electrónica y brechas en los $MF_2$ .

Hasta ahora se ha presentado evidencia directa de la transición de aislantes tipo M-H a C-T. También vimos que las estructuras alrededor del nivel de Fermi en los espectros XAS y XES de F existe hibridación entre la banda  $F2p$  y la  $M3d$ . Más adelante veremos que las estructuras a bajas energías de los espectros de absorción de la orilla  $K$  de flúor reflejan la estructura de multiplete de los metales en las orillas de absorción  $L_{2,3}$ . No hemos discutido aún el origen ni la magnitud de las brechas de conductividad en esta familia de compuestos. En esta sección se discute el origen y evolución de la brecha de conductividad en nuestra familia de compuestos.

En la Figura 4.5 se muestra un esquema con resultados para los  $MF_2$  obtenidos usando el modelo de transferencia de carga de Zaanen y Sawatzky [31] con parámetros deducidos para los difluoruros. El ordenamiento de los difluoruros es el mismo que el empleado en las gráficas previas. En la parte superior de la misma Fig. 4.5 se muestran las etiquetas de las bandas relevantes de acuerdo al modelo. Ahí se pueden apreciar de izquierda a derecha la banda  $F2p$  ( $d^n \underline{L}$ ) con un ancho de banda  $W = 4 eV$ , la banda inferior de Hubbard (LHB asociada con estados M  $|d^{n-1} \rangle$ ), la banda superior de Hubbard (UHB asociada con estados M  $|d^{n+1} \rangle$ ) y la banda de conducción  $M4s$ . Las flechas horizontales representan la separación en energía (brechas) entre las mismas bandas, estas son:  $\Delta_{CT}$  (brecha de transferencia de carga),  $U_{dd}$  (brecha  $d-d$ ),  $\Delta_{it}$  (brecha itinerante  $F2p-M4s$ ) y la brecha  $M3d-M4s$ . En la misma figura el nivel de Fermi se definió arbitrariamente como el límite superior de la banda  $F2p$ . El propósito de esta figura es comparar los resultados aquí presentados con los experimentales mostrados en la Fig.4.3. Primero procederemos a analizar los estados ocupados de  $F2p$ , posteriormente los desocupados  $F2p$  y finalizaremos con una discusión sobre la magnitud y origen de las brechas relevantes. La gráfica fue construida tomando primero los valores de  $U_{dd}$  deducidos del trabajo de Zaanen y Sawatzky para los difluoruros [31]. Esto fija las posiciones de las bandas UHB y LHB. El siguiente paso consistió en estimar los valores  $\Delta_{CT}$  ( $F2p$ -UHB) para los difluoruros del



mismo trabajo e incluirlos en la figura. El tercer paso fué tomar la brecha itinerante ( $F2p-M4s$ ) reportada en el trabajo de Zaanen y Sawatzky [31] para  $NiF_2$  y aplicarla a todos los difluoruros. Esto define entonces la separación relativa entre las LHB's y la banda  $M4s$ . Con esto las posiciones relativas de todas las bandas quedan definidas, sin embargo, para fines demostrativos se refirieron todas las bandas al nivel superior de la banda  $F2p$ . En otras palabras, el nivel de Fermi fué definido.

En relación a los estados ocupados podemos ver que su posición relativa en energía se mantiene constante, en acuerdo con lo que se observa en la línea de emisión principal en los espectros de emisión. El ancho de la banda  $F2p$  estimado en el cálculo para ser  $W = 4 eV$  corresponde bastante bien con el observado experimentalmente. Pasemos ahora a revisar la relación entre la banda de emisión  $F2p$  con el satélite a altas energías. Como vimos en el análisis anterior, este satélite está asociado a hibridación de la banda  $F2p$  con estados  $M3d$ . En el modelo de Zaanen y Sawatzky estos estados  $M3d$  corresponden a los estados de la banda inferior de Hubbard (LHB) asociada a estados  $d^{n-1}$ . La posición en energía relativa a la banda  $F2p$  para los diferentes metales en los correspondientes difluoruros sigue una tendencia general. En la Fig.4.5 se puede ver que al ir de  $Cr$  a  $Cu$  la separación entre las LHB's y las bandas  $F2p$  disminuye. Cuando comparamos este comportamiento con el observado experimentalmente (ver Fig.4.3) podemos constatar la tendencia observada, salvo en dos casos. En el primero llama la atención que la LHB de  $Fe$  está desplazada hacia altas energías relativo a su predecesor  $Mn$  cuando experimentalmente el corrimiento es en la otra dirección. Esta discrepancia tiene que ver con la manera en que se construye la gráfica, y hace suponer que  $\Delta_{CT}$  para  $FeF_2$  está sobreestimada. Esto se puede ver en la misma Figura 4.5: si hacemos el ejercicio de mantener la misma  $U_{dd}$  pero disminuimos alrededor de  $2 eV$  el valor de  $\Delta_{CT}$ . Con ello la tendencia sería estrechamente parecida a la observación experimental, pues como veremos más adelante está sobreestimación de  $\Delta_{CT}$  en  $FeF_2$ , al estar correlacionada con  $U_{dd}$  también afecta la posición relativa de la UHB. La segunda pequeña discrepancia corresponde a los difluoruros de  $Ni$  y  $Cu$ . Experimentalmente se observa que el satélite a altas energías, mismo que ahora podemos etiquetar como LHB, en  $Ni$  está más separado de la banda  $F2p$  que el correspondiente de  $Cu$ . La teoría predice que la LHB va ligeramente más adentro en la banda  $F2p$  de  $Ni$  que en la de  $Cu$ , contrario a lo que el experimento arroja. En este caso probablemente la  $U_{dd}$  en  $Ni$  esté subestimada ligeramente.

Comparemos ahora con los resultados experimentales para los estados desocupados. Aquí podemos ver que la teoría predice apropiadamente la dirección de los corrimientos en las orillas de absorción. La única discrepancia aparece ahora en el difluoruro de *Co*: experimentalmente la orilla de absorción del  $CoF_2$  está corrida hacia altas energías en comparación con la de  $FeF_2$ , mientras que, en la teoría la orilla en  $CoF_2$  está corrida en la dirección opuesta. Uno podrá argumentar entonces que la teoría está subestimando la repulsión interelectrónica de los electrones  $3d$  ( $U_{dd}$ ). Sin embargo, como se mencionó cuando se discutió la comparación con los estados ocupados, si uno considera que la transferencia de carga en el  $FeF_2$  fué sobreestimada las posiciones tanto de la LHB de  $FeF_2$  como la UHB de  $CoF_2$  seguirían la tendencia experimental.

En la Figura 4.6 se muestra una comparación de las magnitudes teórica (cuadrados huecos) y experimental (triángulos huecos) de las brechas  $U_{dd}$ ,  $\Delta_{CT}$  y  $M3d - 4s$  para los difluoruros de *Cr* a *Cu* ( $d^4 - d^9$ ). En el panel superior se muestra la comparación para la  $U_{dd}$ . Los valores experimentales se determinaron como la diferencia en energía entre la posición de la LHB (satélite a altas energías) y la UHB (primer estructura de multiplete en los espectros XAS). El satélite de emisión a altas energías y el multiplete de más baja energía en los espectros de absorción están representadas en la Figura 4.3, respectivamente, por las líneas verticales sólidas y de guiones. Es claro que la teoría sigue el mismo patrón que el observado experimentalmente, aunque de manera consistente están ligeramente por debajo de los valores experimentales. En relación a la brecha  $\Delta_{CT}$ , estas fueron medidas desde el centro de la banda  $F2p$  (flechas verticales en Fig. 4.3) hasta la posición de las correspondientes UHB's. Lo primero que salta a la vista es que los valores experimentales están consistentemente por encima de la teoría. También podemos apreciar que la teoría sobrestima fuertemente el valor de  $\Delta_{CT}$  para  $FeF_2$ , lo cual magnifica la subestimación de  $\Delta_{CT}$  en  $CoF_2$ . Por otro lado, queda claro que en los miembros superiores de la serie (*Co* - *Cu*) la subestimación de la energía de transferencia de carga es mayor que para los primeros miembros de la serie (*Cr* y *Mn*). Ahora, si se comparan las brechas  $U_{dd}$  (panel superior) y  $\Delta_{CT}$  (panel intermedio), encontramos un comportamiento experimental muy similar. En particular salta a la vista que en ambos casos *Mn* presenta un abrupto incremento en la magnitud de la brecha. Este abrupto incremento en la magnitud da ambas brechas en *Mn* tiene que ver con que, el poner un electrón más en una configuración de alto espín ( $d^5$ ) au-

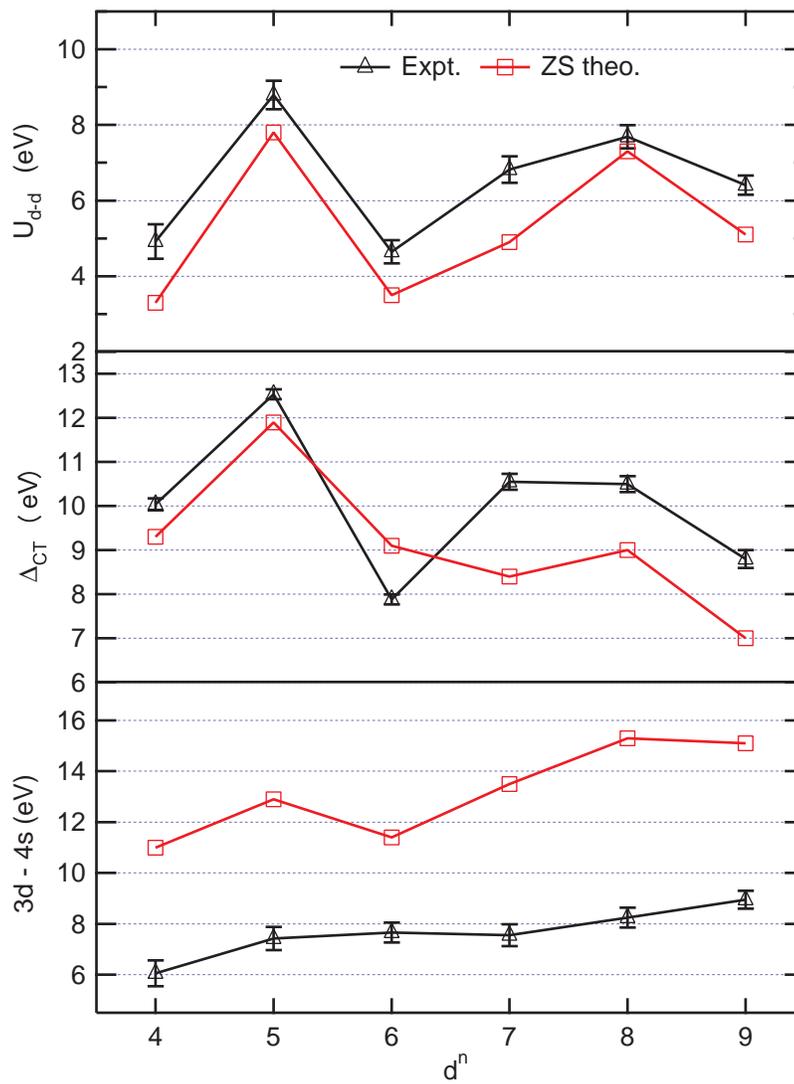


Figura 4.6: Comparación entre los resultados experimentales y el cálculo basado en el modelo de Zaanen y Sawatzky

menta la energía de la configuración. Esto implica que el estado al que iría el electrón extra (UHB) está corrido hacia altas energías. Por ello en el espectro

de absorción  $FK$  de  $MnF_2$  la señal de doblete está dentro de los estados de la banda de conducción, a diferencia de los otros miembros de la serie (excepto  $Zn$ ) que presentan la UHB en medio de la brecha de conducción [64]. Es importante mencionar que la teoría incluye las correcciones a los parámetros al considerar el efecto de los multipletes atómicos. Esto es, los valores de la teoría son valores efectivos que consideran los estados de menor energía de acuerdo a las reglas de Hund [2, 65]. Si la teoría no incluyera esta corrección, en vez de un abrupto cambio en los parámetros para  $Mn$  se observaría una tendencia creciente y suave al aumentar el número de electrones  $d$  [2].

Veamos ahora el panel inferior de la Figura 4.6, ahí se muestra la comparación teórica-experimental para la brecha  $M3d - M4s$ . Es claro que los valores de la brecha calculada están sistemáticamente alrededor de  $2,5 eV$  por encima de los valores experimentales. El error es introducido en el cálculo principalmente por el valor de  $17 eV$  para la brecha itinerante ( $F2p - M4s$ ). Este valor, como se mencionó anteriormente fue tomado y usado para todos los difluoruros del trabajo de Zaanen y Sawatzky [31]; valor que no necesariamente debería ser el mismo para todos los compuestos. Experimentalmente la magnitud de la brecha itinerante  $\Delta_{it}$  se determinó apartir del centro de cada banda  $F2p$  y la posición de la banda  $4s$  del  $ZnF_2$  (línea punteada vertical en Fig. 4.3). Se supuso que la posición de la banda  $4s$  es constante en todos los miembros de la serie, con lo que el promedio encontrado para la brecha itinerante  $\Delta_{it} = 11,05 \pm 0,31 eV$ .

Como hemos visto, las brechas  $U_{dd}$  y  $\Delta_{CT}$  siguen un comportamiento similar y ambas aparecen como consecuencia de la correlación electrónica en los difluoruros, aunque debidas a procesos diferentes. Una de las propiedades que caracterizan a los aislantes es la brecha de conductividad. No debemos confundir esta brecha con la que se determina por medios ópticos, ya que la brecha de conductividad refleja la separación en energía entre la banda de conducción y la de valencia mientras que la determinación óptica mide estados  $d$  excitados en el medio de la brecha de conductividad. Es interesante que no existe un estudio sistemático a la fecha sobre las brechas de conductividad para los difluoruros. Existen trabajos aislados que reportan valores que varían mucho de medición a medición. Una manera de determinar las brechas de conductividad consiste en sobreponer espectros XPS de la capa de valencia con espectros BIS y medir la diferencia en energía entre las bandas. Se ha demostrado recientemente que la brecha de conductividad también se puede

determinar superponiendo espectros de absorción y emisión de rayos X [66]. De los espectros mostrados en la Fig. 4.3 aquí se reporta por primera vez un estudio sistemático de las brechas de conductividad en esta familia de compuestos. En la tabla 4.1 se muestran en los tres primeros renglones los valores para las brechas de conductividad obtenidas en este trabajo. Posteriormente una recopilación de los valores reportados en la literatura.

$MF_2$	$Cr$	$Mn$	$Fe$	$Co$	$Ni$	$Cu$	$Zn$
Experimento <sup>1</sup>	4.92	8.79	4.65	6.82	7.69	6.41	10.43
Teoría Z-S <sup>2</sup>	3.3	7.8	3.5	4.9	7.0	2.08	2.33
Teoría LDA+U <sup>3</sup>	3.6	5.2	4.4	5.4	5.9	0.3	5.7
Ref [67] <sup>4</sup>	-	2	0	0	0.8	-	-
Ref [67] <sup>5</sup>	-	2.4	0.4	0.6	1.4	-	-
Ref [68]	-	2.42 <sup>6</sup> , 2.8 <sup>7</sup>	-	-	-	-	-
Ref [69]	-	-	0.35 <sup>8</sup> , 3 <sup>9</sup> , 4.2 <sup>10</sup>	-	-	-	-
Ref [70]	-	-	$\approx 15$ <sup>11</sup>	-	-	-	-
Ref [71]	-	-	-	-	8.5-9.0 <sup>12</sup>	-	-

Cuadro 4.1: Brechas de conductividad (eV).<sup>1</sup> Este trabajo(LHB-UHB),<sup>2</sup> Zaanen y Sawatzky, de  $UHB - LHB$  excepto  $Ni$  y  $Cu$  medidos del tope superior de  $F2p$  a  $UHB$ ,<sup>3</sup>Este trabajo LDA+U, <sup>4</sup> cálculo LSDA,<sup>5</sup> Cálculo GGA, <sup>6</sup> cálculo DFT, <sup>7</sup> Experimento en nanopartículas, <sup>8</sup> cálculo GGA, <sup>9</sup> cálculo LDA+U, <sup>10</sup> cálculo EECE, <sup>11</sup> cálculo Hartree-Fock y <sup>12</sup> experimento en película delgada.

Con base a nuestros resultados experimentales y las magnitudes relativas de las brechas  $U_{dd}$  y  $\Delta_{CT}$  podemos decir que a excepción del  $ZnF_2$ , todos los difluoruros aquí estudiados corresponden a aislantes de tipo M-H ( $U_{dd} < \Delta_{CT}$ ). Por otro lado,  $ZnF_2$  es un aislante C-T en el sentido de que su primer estado de ionización corresponde a un estado  $F2p$  y el primer electrón adicionado iría a la banda  $Zn4s$  desocupada.

En conclusión se adquirieron espectros XAS y XES en la orilla K de flúor lo cual nos permitió probar los estados ocupados y desocupados desde la perspectiva de los estados  $F2p$ . Encontramos evidencia de hibridación entre las bandas  $F2p$  y  $M3d$ , esto se confirmó por medio de cálculos LDA+U (como veremos más adelante) y una comparación directa de los espectros XAS  $FK$  con los  $ML_3$ . Los espectros XAS y XES de la orilla K de flúor fueron in-

terpretados en términos de la teoría de transferencia de carga de Zaanen y Sawatzky. De ahí se desprendió la asignación del satélite a altas energías en los espectros de emisión como la banda inferior de Hubbard (LHB) y los estados a bajas energías en los espectros XAS como la banda superior de Hubbard (UHB). De comparara las brechas  $U_{dd}$  y  $\Delta_{CT}$  encontramos que  $ZnF_2$  es el único aislante de transferencia de carga mientras que todos los previos miembros de la serie son aislantes tipo Mott-Hubbard. El origen de estas brechas tiene que ver con la fuerte correlación electrónica presente en estos materiales altamente correlacionados.

---

## GENERALIDADES SOBRE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS $MF_2$ DESDE LA PERSPECTIVA DEL $F$ .

En esta sección se presentan resultados sobre las bandas ocupada (valencia) y desocupada (conducción) de los difluoruros de los metales de transición ( $MF_2$ ) ( $M = Cr - Zn$ ) desde la perspectiva del flúor. Para ello se realizaron experimentos de absorción y emisión de rayos X en la orilla K de flúor, mismos que debido a las reglas de selección para radiación dipolar eléctrica permiten probar los orbitales  $F2p$  ocupados y desocupados respectivamente. Nuestros resultados experimentales fueron comparados con resultados del modelo de transferencia de carga desarrollado por Zaanen y Sawatzky [31] y, en esta sección lo serán con cálculos LDA+U usando el código WIEN2k. El acuerdo con el modelo de transferencia de carga es excelente siendo este capaz de describir apropiadamente la posición relativa y la separación (brecha) entre las bandas  $F2p$ ,  $M 3d - 4s$ , superior e inferior de Hubbard (UHB y LHB). Los parámetros relevantes fueron presentados. Por otro lado el calculo LDA+U, como veremos, predice relativamente bien el perfil y el ancho de la banda ocupada  $F2p$  así como el movimiento relativo hacia adelante y hacia atrás entre las orillas de absorción, adicionalmente las brechas de conductividad están en el orden de las observadas experimentales. Del análisis anterior podemos concluir que se observan efectos de multiplete atómico en las orillas de absorción de la orilla K de flúor. Adicionalmente, que todos los miembros de esta familia de materiales altamente correlacionados son aislantes tipo Hubbard-Mott, a excepción del  $ZnF_2$  que es aislante de transferencia de carga.

Existen diversos cálculos dispersos sobre la estructura de bandas de los di-

fluoruros de metales de transición. Algunos de ellos utilizan métodos  $GGA$ [67],  $LDA+U$  [69] y Hartree-Fock [72], sin embargo, con mucha frecuencia no son reportados ni las brechas para los compuestos ni la PDOS desocupadas.

En relación a las brechas desafortunadamente sigue faltando un estudio sistemático de las mismas. Uno de los posibles métodos para determinar las brechas consiste en combinar los resultados de los espectros XPS y BIS [48]. Sin embargo recientemente se encontró que se pueden obtener resultados similares combinando los espectros XAS y XES desde la perspectiva del ligante [66].

#### 4.0.4. Hibridación $F2p - M3d$ en los $MF_2$ .

En química, especialmente en química orgánica, hibridación se refiere a la combinación lineal de orbitales con momento angular orbital diferente pero de la misma capa y de un mismo átomo para dar lugar a nuevos orbitales a los que se llama híbridos. En espectroscopías de rayos X, hibridación se entiende como la compartición de electrones (covalencia) entre átomos de elementos diferentes. De manera que a lo largo de este trabajo, cuando hablemos de hibridación lo estaremos haciendo en este sentido y no en el sentido empleado en química.

En esta sección se discute evidencia de la hibridación entre los orbitales  $F2p$  y  $M3d$ . En la Fig. 4.3 se presentan los espectros de absorción y emisión de la orilla  $K$  de flúor sobre una escala de energía común. Todos fueron normalizados para tener la misma altura en el pico más intenso. Los espectros de absorción fueron tomados en el modo TEY y fueron normalizados al flujo de fotones. La resolución del monocromador a esas energías es del orden de 0,3 eV. Los espectros de emisión fueron adquiridos fuera de resonancia, a una energía de excitación de 700 eV, en el llamado régimen de emisión normal y fueron normalizados al tiempo de adquisición. La resolución del espectrómetro de rayos X se estima en el orden de 0,8 eV y la escala de energía fue calibrada a los datos de Esmail y Urch [59]. Los espectros están ordenados de abajo ( $CrF_2$ ) hacia arriba ( $ZnF_2$ ) de manera que el número de electrones  $d$  se incrementa de 4 a 10. Del lado derecho se presentan los espectros de absorción (XAS) y del lado izquierdo los de emisión (XES). En la parte superior de la misma figura se representan, por medio de líneas y flechas las posiciones relativas de las bandas importantes:  $F2p$ , LHB, UHB y  $M3d - 4s$ .

Las flechas verticales sobre el máximo del pico del lado izquierdo representan el centroide del pico  $F2p$ , las líneas sólidas sobre el satélite a alta energía representan las posiciones de las LHB's mientras que las líneas de puntos sobre las estructuras de lado derecho representan la posición de las UHB's.

En relación a los espectros XES podemos ver que al avanzar en la serie de  $Cr$  a  $Cu$  en general el ancho de la banda  $F2p$  se incrementa para hacerse nuevamente más delgada en el caso de  $ZnF_2$ . Este fenómeno fue observado previamente por Sugiura [57] quien estudio los difluoruros de  $Mn$  a  $Zn$  usando un tubo de rayos X y una resolución bastante pobre. El hecho de que en general la banda  $F2p$  se vuelva más ancha está correlacionado con la diferencia en electronegatividad entre los metales y el flúor. Lo anterior se puede observar en la Fig. 4.7 obtenida de los resultados experimentales y condensados en la tabla 4.2. De aquí podemos ver que el  $MnF_2$ , el más iónico de los difluoruros aquí estudiados, presenta el pico  $F2p$  con el FWHM más estrecho. Otro punto importante es que las electronegatividades de  $Cr$  y  $Zn$  son muy parecidas y consiguientemente el ancho de las respectivas líneas 2p es similar. Por ello, dado que la electronegatividad de  $Cr$  y  $Zn$  es prácticamente la misma el ancho de ambas líneas de emisión  $F2p$  es muy similar. Otra tendencia aparece cuando avanzamos a lo largo de la serie, y es que la separación entre la banda  $F2p$  (flecha vertical lado izquierdo en Fig. 4.3) y el satélite a altas energías (líneas sólidas lado izquierdo en Fig. 4.3) para cada compuesto decrece. Cuando llegamos  $Zn$  no hay satélite a alta energía sino a bajas energías. Los espectros  $K_\alpha$  de  $F$  han sido medidos previamente por varios grupos, ya sea usando tubos de descarga [57, 58, 59] o con radiación de sincrotrón [60, 73] sin embargo usualmente su resolución es típicamente pobre. La asignación que se ha hecho es que este satélite se debe al llenado de huecos dobles producidos durante el proceso de excitación [57, 58].

$MF_2$	$Cr$	$Mn$	$Fe$	$Co$	$Ni$	$Cu$	$Zn$
Electronegatividad <sup>1</sup>	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65
$\Delta_\chi$ <sup>2</sup>	2.32	2.43	2.15	2.10	2.07	2.08	2.33
FWHM(eV)	2.38	2.13	2.41	2.53	2.72	3.09	2.24

Cuadro 4.2: Electronegatividades de Pauling,  $\Delta_\chi$  y FWHM de los espectros  $F K_\alpha$ .

En este momento es importante recordar que XES es capaz de resolver los estados ocupados desde la perspectiva del ligante [2], en este caso 2p PDOS de

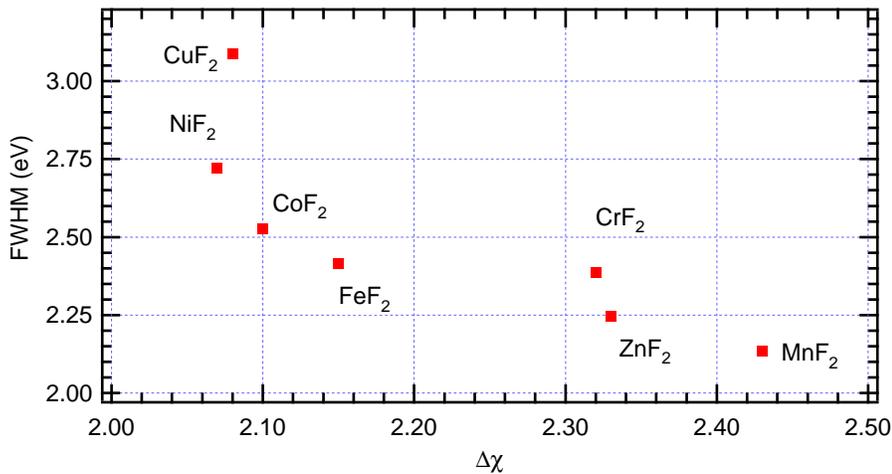


Figura 4.7: Valores de FWHM para los espectros  $F K_\alpha$  de los  $MF_2$  como función de  $\Delta\chi$  (diferencia de electronegatividades  $F - M$ )

flúor, mientras que, XPS y UPS permiten estudiar las DOS totales. Después de comparar nuestros espectros XES con los de mediciones previas usando espectroscopías de fotoelectrones (UPS y XPS) [47, 50, 51, 52, 74, 75], queda claro que el satélite a altas energías para los difluoruros de  $Cr - Fe$  y para el que aparece a bajas energías en el difluoruro de  $Zn$  se alinean con estados  $3d$  del metal. Esto dado que el pico que aparece en estos espectros a más bajas energías de amarre corresponde precisamente a estados  $3d$  del metal. En otras palabras existe mezclado entre los orbitales  $3d$  del metal y los  $F2p$ , sin embargo los orbitales  $3d$  siguen estando muy localizados. En el caso de los difluoruros superiores de la serie ( $Co - Cu$ ) la asignación no es tan directa [52], pues existe un mayor grado de covalencia (la diferencia en electronegatividades se hace menor). Esto hace que los estados  $F2p$  y  $M3d$  se mezclen más, lo cual hace que la banda  $3d$  en los metales superiores esté más deslocalizada en comparación con los primeros miembros de la serie. De hacer esta comparación entre nuestros espectros XES y los de fotoelectrones podemos correlacionar inequívocamente de manera experimental el satélite a altas energías en los espectros de emisión con estados ocupados  $3d$  del metal. Esto es nuevamente consistente con la interpretación que hicimos en la sección anterior sobre la transición de aislantes M-H a aislantes tipo C-T.

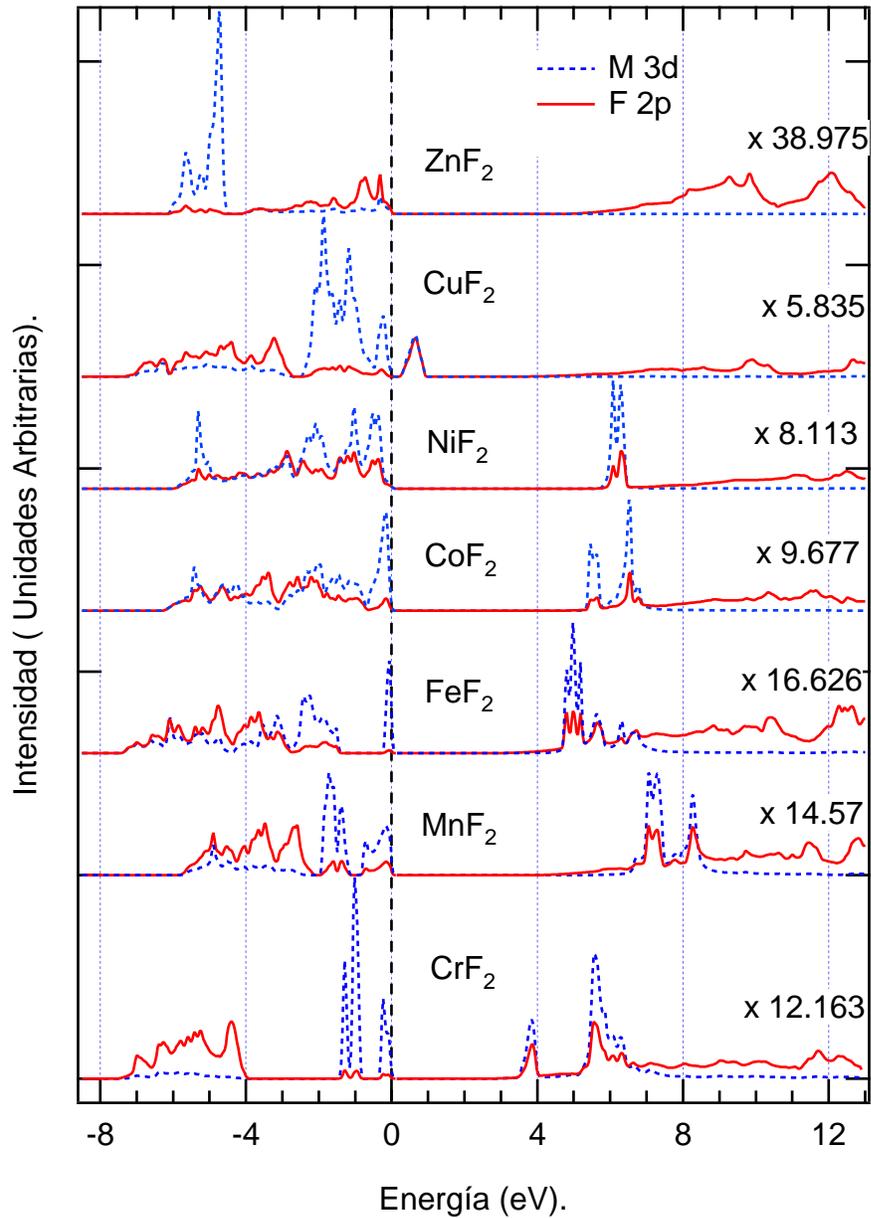


Figura 4.8: PDOS  $M3d$  (línea punteada) y  $F2p$  (línea sólida)

Pasemos ahora a discutir nuestras observaciones generales y las estructuras encontradas en los espectros de absorción (XAS) desde la perspectiva de orilla  $K$  de flúor. Los espectros XAS se encuentran en la Fig. 4.3 del lado derecho. De ver dicha figura podemos observar que hay dos regiones características. Podemos ver que las estructuras arriba de  $\approx 687\text{eV}$  (altas energías) son anchas, intensas y su posición es relativamente constante. Mientras que a bajas energías ( $682 < E(\text{eV}) < 687$ ) las estructuras son menos intensas y presentan corrimientos relativos hacia adelante y hacia atrás una con respecto a otra. Las estructuras hacia altas energías se deben a hibridación entre los orbitales  $M4s$  y  $4p$  con estados  $F2p$ . Lo anterior se puede inferir después de observar el espectro de absorción del  $Zn$ , que presenta todos los orbitales de la capa  $3d$  ocupados. Siguiendo el mismo razonamiento podemos afirmar que los estados a bajas energías se deben a estados desocupados  $F2p$  hibridados con orbitales  $3d$  del metal.

En este punto es conveniente analizar las PDOS  $M3d$  y  $F2p$  obtenidas de cálculos LDA+U. Debemos mencionar que los cálculos LDA+U fueron hechos por el Dr. Pablo de la Mora, investigador adscrito a la Facultad de Ciencias de la UNAM. Estos cálculos fueron hechos utilizando el programa Wien2k. Los valores de  $U_{dd}$  empleados para la serie fueron 4.56, 5.89, 6.02, 6.34, 6.59, y 7.44 eV (desde Cr hasta Cu respectivamente), mientras que para Zn un valor de 7.06 eV fue obtenido de una extrapolación de la recta descrita por los valores de Mn, Fe, Co y Ni. Esto porque estos metales son los que presentan la misma estructura (sin distorsión Jahn-Teller) y sus valores de  $U_{dd}$  todos caen sobre una línea recta.

Retomando, las PDOS  $M3d$  y  $F2p$  obtenidas de cálculos LDA+U se muestran en la Fig. 4.8 y corresponden respectivamente a la línea puntada y a la línea sólida. Las PDOS mostradas son las obtenidas directamente de los cálculos y corresponden a la suma de las contribuciones espín  $\uparrow$  y espín  $\downarrow$ . El cero representa el nivel de Fermi, consecuentemente los estados desocupados se muestran del lado derecho mientras que los ocupados del lado izquierdo. Los estados desocupados  $F2p$  son menos intensos que los correspondientes estados ocupados, por ello y por fines demostrativos fueron multiplicados por los factores que se muestran en dicha figura. Estos factores hacen la intensidad del pico más intenso en la  $F2p$  DOS desocupada igual al pico más intenso en la  $F2p$  DOS ocupada. Para los fines de la presente discusión veamos la figura 4.8 centrándonos en la PDOS del metal. Si atendemos las

PDOS desocupadas vemos que, abajo de  $9\text{ eV}$  cada estado del metal se alinea con un estado de  $F2p$ . Este hecho da soporte a nuestra asignación al decir que los estados con energías  $682 < E(\text{eV}) < 687$  en la Fig. 4.3 corresponde a estados  $M3d$  hibridizados con estados  $F2p$ . Otro punto que da soporte a esta interpretación es el hecho de que, en el caso de  $ZnF_2$  donde el  $Zn$  tiene la capa  $3d$  llena, no se observa intensidad de  $Zn3d$  PDOS. Luego entonces, los estados más intensos y anchos a altas energías de la línea punteada en la Fig. 4.3, y que son relativamente constantes en los demás miembros de la serie, se deben a hibridación de estados  $F2p$  con estados  $M4s$  y  $M4p$ . Esto lo demostraremos más adelante cuando discutamos la estructura electrónica de los miembros de la serie de manera individual. Por otro lado, si vemos las PDOS ocupadas, también podemos apreciar que los estados cerca del nivel de Fermi, están dominados por estados  $M3d$ , mientras que en el caso del  $Zn$  los estados  $3d$  están hacia bajas energías. Estos hechos concuerdan con nuestra asignación sobre el satélite a altas energías ( $Cr - Cu$ ) y el satélite a bajas energías ( $Zn$ ) observados en los espectros  $F K_\alpha$ . Así, estos satélites aparecen como consecuencia de la hibridación entre estados  $M3d$  y  $F2p$ . Anteriormente se mencionó, en el contexto de la revisión sobre los resultados UPS y XPS de valencia, que la asignación del pico (banda)  $M3d$  en los espectros de fotoelectrones era clara para los difluoruros de  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$  y  $Zn$ , mientras que para los de  $Co$ ,  $Ni$  y  $Cu$  no, estas observaciones experimentales son consistentes con los resultados que arrojan nuestros cálculos.

En la Figura 4.9 se muestra una comparación entre los espectros XAS y XES (ambos en líneas sólidas gruesa) de la orilla  $K$  de  $F$  con la  $F2p - DOS$  calculadas (líneas sólidas delgadas) y sus convoluciones (líneas de guiones). En esta imagen, las intensidades de las  $F2p$  DOS calculadas (ver Figura 4.8) se escalaron para alcanzar la misma intensidad de los espectros de absorción y emisión de  $F$  en la Fig. 4.3. Por otro lado, el nivel de Fermi experimental se determinó como la intersección entre una línea recta sobrepuesta a la señal base del ruido y otra tangente al contorno hacia altas energías del satélite de emisión. El valor de la energía determinada del cruce de estas líneas fué posteriormente sustraído de la escala de energía común. Hecho lo anterior se procedió a poner ambos resultados (teóricos y experimentales) en la misma Figura 4.9. El ordenamiento de los compuestos es el mismo que en las figuras anteriores, yendo de abajo hacia arriba de  $CrF_2$  a  $ZnF_2$ , los números en la figura indican grupos de estados, que posteriormente serán empleados cuando discutamos la estructura electrónica individual de cada compuesto. Discutiremos de manera general varias cuestiones sobre esta figura. Prime-

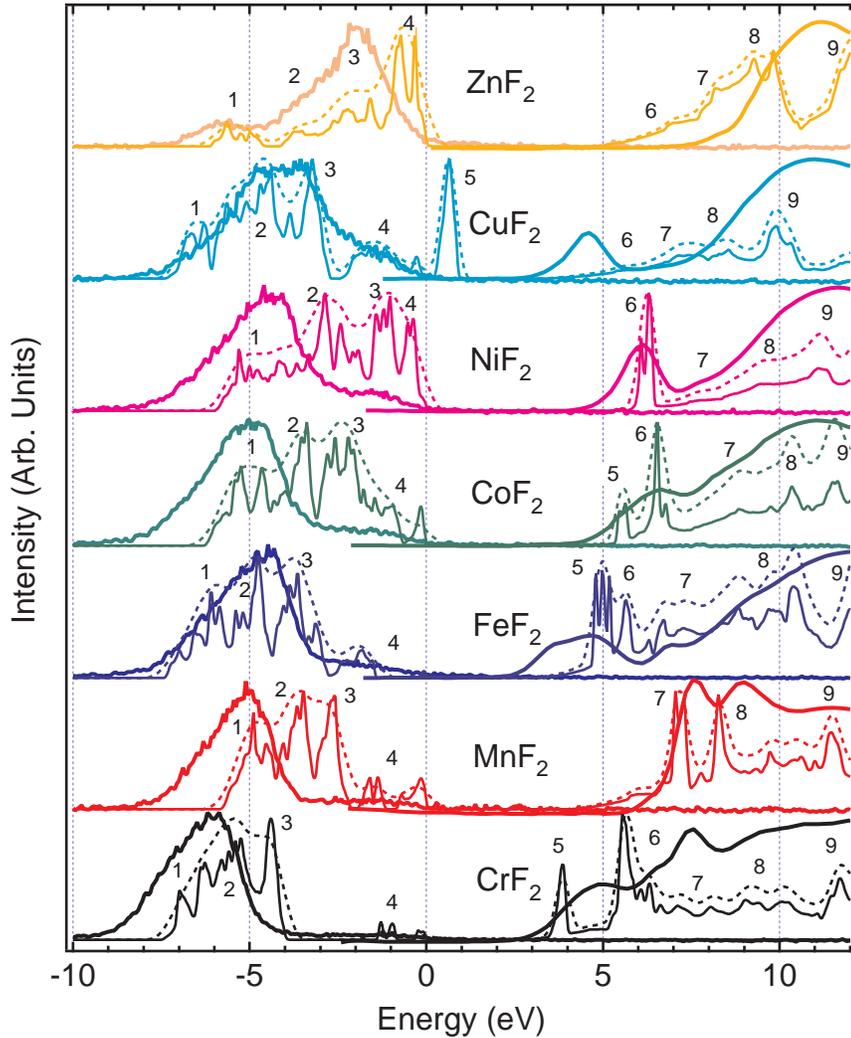


Figura 4.9: Espectros XES, XAS (líneas sólidas gruesas) de la capa  $K$  de  $F$ ,  $F2p - DOS$  calculadas (líneas sólidas delgadas) y sus convoluciones (líneas de guiones)

ro lo haremos para los estados ocupados y posteriormente lo haremos con los estados desocupados. Los estados ocupados de  $F 2p$  están sobre el lado izquierdo de la gráfica, los resultados del cálculo están etiquetados con los

números del 1 al 4. En acuerdo relativamente satisfactorio con el experimento podemos observar que el perfil de la  $F2p$ -DOS ocupada es similar a los respectivos espectros XES. Esto es especialmente cierto para los difluoruros de  $Fe$ ,  $Cu$  y  $Zn$ . En el caso de los difluoruros de  $Cr$  y  $Mn$  el perfil del cálculo es similar aunque la separación entre el grupo de estados 1 – 3 con respecto al estado 4 está subestimada. Lo mismo ocurre en los casos de los difluoruros de  $Co$  y  $Ni$ , aunque, adicionalmente a esta discrepancia hay una sobreestimación respecto a la intensidad relativa de los estados 3 y 4. Un punto importante de hacer notar es que, si vemos la figura 4.9, los estados ocupados (a excepción de  $FeF_2$  y  $CuF_2$ ) están consistentemente corridos hacia la derecha (altas energías). Esto probablemente se debe a que el cálculo no incluye el efecto del hueco creado previo al proceso de emisión, cuyo potencial tiende a “jalar” los estado hacia el hueco. Por otro lado las discrepancias en la intensidad relativa del estado 4 asociado con el satélite en los espectros XES, especialmente en los difluoruros de  $Co$  y  $Ni$ , están relacionadas directamente con la sobreestimación del peso de la hibridación de los estados de  $F2p$  con  $M3d$ . Sin embargo el mecanismo no es claro. Interesantemente, a pesar de estas discrepancias podemos ver que el cálculo reproduce de manera satisfactoria la tendencia observada experimentalmente de que la separación entre el satélite a altas energías en los espectros XES (estado 4 en cálculo) y el pico principal  $F2p$  (estados 1 – 3) se reduce al avanzar de  $Cr$  a  $Cu$  hasta pasar a bajas energías en el caso del difluoruro de  $Zn$  (estado 1).

Revisemos ahora los estados desocupados (lado derecho). Lo primero que llama la atención es que los corrimientos relativos de las orillas de absorción son descritos, al menos en dirección, apropiadamente por la teoría LDA+U. Ciertamente el cálculo predice estructuras tipo doblete acorde con lo observado para los difluoruros de  $Cr$  a  $Co$ , singulete para  $Ni$  y  $Cu$  y la ausencia de estados  $F2p$  hibridizados con  $M3d$  en  $Zn$ . Sin embargo la intensidad relativa de estos estados hacia bajas energías (5 – 6) es sobreestimada por el cálculo y las posiciones en energía no son descritas apropiadamente, nuevamente la razón más clara para tal discrepancia es que en el cálculo no está incluido explícitamente el efecto del hueco en capa interna creado en el proceso de absorción. La teoría predice apropiadamente la existencia del estado 5 en el  $CuF_2$ , sin embargo éste y los demás estados están corridos dramáticamente hacia bajas energías. Estas discrepancias, por un lado pueden ser atribuidas (como en el caso de los estados ocupados) a que el cálculo no incluye el efecto del hueco creado durante el proceso de absorción. Sin embargo otro factor

relacionado con el primero, que afecta también la descripción teórica es que no está incluido el efecto del apantallamiento del hueco por el electrón extra en la banda de conducción. Aunque dicho sea de paso, uno esperaría que este efecto fuera menor que el primero.

En esta sección se presentaron los espectros XAS y XES de la orilla  $K$  de  $F$ . Vimos que los satélites en los espectros de emisión (a altas energías para  $MF_2$  de  $Cr$  a  $Cu$  y a bajas energías para  $ZnF_2$ ) correlacionan con estados ocupados  $3d$  del metal, consistente con nuestra precia interpretación. Por otro lado, en relación a los espectros de absorción vimos que hay dos regiones, una a altas energías relacionada con hibridación entre estados desocupados  $F2p$  y  $M4s, 4p$  con estados anchos e intensos, mientras que la otra a bajas energías que corresponde a hibridación entre estados  $F2p$  y  $M3d$  también desocupados. Experimentalmente esto se puede comprobar si nosotros alineamos en una escala de energía común las orillas de absorción de los diferentes metales con la orilla de absorción de flúor. En la siguiente subsección buscamos alinear la orilla  $L_3$  del metal con la orilla  $K$  de  $F$ .

#### **4.0.5. Evidencia de los multipletes atómicos en estados desocupados $F2p$ .**

Como mencionamos en la sección anterior, a continuación procederemos a estudiar con más detalle los estados desocupados en la estructura electrónica de los difluoruros de los metales de transición.

Antes de proseguir haremos un breve parentesis para recordar que, debido a las reglas de selección dipolar eléctrica, cuando adquirimos espectros XAS en la orilla  $K$  de flúor probamos los estados desocupados  $F2p$ ; por otro lado cuando hacemos espectroscopía de absorción de rayos X en las orillas  $L_{2,3}$  del metal probamos los correspondientes estados desocupados  $3d$ . Es nuestro deseo comprobar de manera experimental que los estados a bajas energías en los espectros XAS en la orilla  $K$  de flúor ( $F2p$ ) aparecen como consecuencia de la hibridación de estos con los estados  $3d$  del metal. Recordemos que en el cálculo LDA+U así como en cálculos de OM para clusters tenemos indicación de que los estados desocupados del compuesto están formados por bandas en

las que el carácter orbital de ambos elementos se mezcla. Esto implica que sin importar de donde vienen los electrones de prueba, ya sea de la capa  $K$  de flúor o la capa  $L$  del metal, estos ocuparán los estados desocupados del metal o del flúor; los cuales, de haber hibridación tendrán una energía similar. Entonces, el problema más importante es encontrar el nivel de Fermi en nuestra comparación. Una vez definido el “cero” en principio podremos alinear los espectros de absorción en la orilla  $K$  de flúor con los de las orillas  $L_3$  de los metales. El proceso por el cuál asignamos el nivel de Fermi en nuestros espectros de emisión fue descrito anteriormente.

En la Figura 4.10 se muestran una expansión de los espectros de absorción de rayos X de cero a 10 eV tanto de la orilla  $K$  de flúor (líneas gruesas) como para las orillas  $L_3$  de los metales de  $Cr$  a  $Cu$  (líneas delgadas). Adicionalmente se muestran tanto la  $F2p - DOS$  (líneas punteadas) como las  $M3d - PDOS$  (líneas de guiones). El proceso por medio del cual la gráfica fue creada se describe en seguida: primero se tomaron tanto las PDOS calculadas ( $F$  y  $M$ ) como los espectros  $F K$  XAS de la Figura 4.9. Posteriormente, basados en el hecho de que la teoría predice una fuerte hibridación entre los estados  $F2p$  con  $M3d$  (ver Fig. 4.8) procedimos a alinear las estructuras de los espectros  $M L_3$  con las de los espectros  $F K$ . Para ello escalamos los espectros XAS de los metales multiplicándolos por un factor que hace su intensidad comparable a la de los respectivos espectros XAS de  $F$ . El punto final del alineamiento consistió en sustraer el valor de la energía del espectro de absorción de cada metal que hace que exista una correspondencia entre las estructuras observadas en la orilla  $L_3$  con las observadas en los espectros de flúor. Como podemos ver, los espectros de absorción de las orillas  $L_{2,3}$  (líneas sólidas delgadas en Fig. 4.10) en los metales de transición son más estrechos y presentan una mayor riqueza espectral en comparación con los de la orilla  $K$  de flúor. Esto es predicho por la teoría cualitativamente bien pues vemos que la banda  $M3d$  (líneas de guiones en Fig. 4.10) está muy localizada en comparación con la banda  $F2p$  (líneas punteadas en Fig. 4.10). En este sentido también vemos que el cálculo predice cualitativamente la subida en la intensidad de los estados de  $F2p$  después de los estados asociados con los orbitales  $M3d$ . Retomando la discusión, recordemos que las estructuras en los espectros  $L_{2,3}$  de los metales se deben principalmente al efecto combinado de tres factores: el acoplamiento espín - orbita (hueco  $2p$  - electrones  $3d$ ), el efecto del campo cristalino y efectos de transferencia de carga [2]. Adicionalmente podemos observar en todos los espectros presentados, aunque no tan claramente en los difluoruros de  $Ni$  y  $Cu$ , que los multipletes atómicos

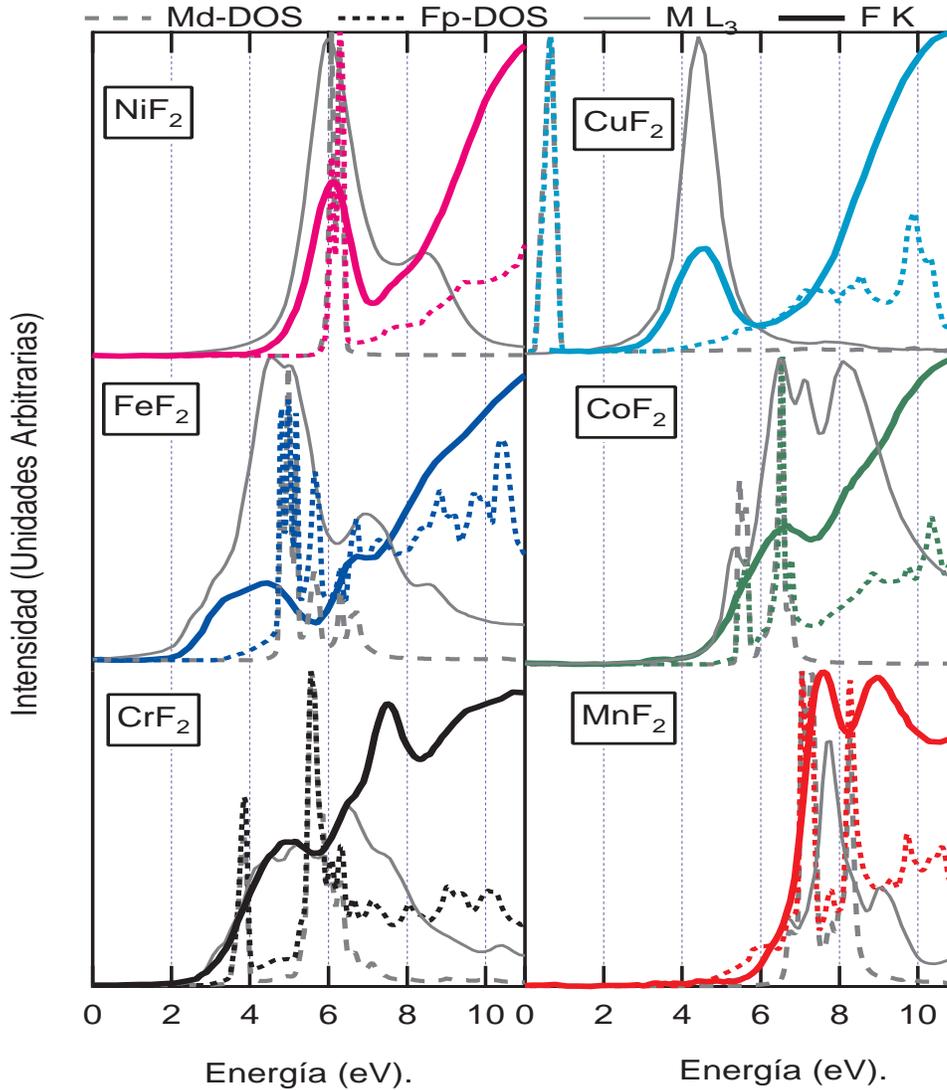


Figura 4.10: Espectros XAS de la orilla  $K$  de  $F$  (líneas sólidas gruesas) y de la orilla  $L_3$  de los diferentes metales (líneas sólidas delgadas). También se muestran las  $PDOS$  calculadas:  $F 2p$  (líneas punteadas) y  $M 3d$  (líneas de guiones)

observados en los espectros de los metales de transición se expresan también en los espectros de la orilla  $K$  de flúor. Esto es importante ya que existe la creencia general que estos efectos por un lado son muy débiles o no se ven en los espectros de la orilla  $K$  de los ligantes por varias razones [2]: la primera es que el electrón  $s$  colocado en los estados  $p$  desocupados está muy deslocalizado y luego entonces interactúa poco con los demás electrones. Esta es la razón principal por la que los cálculos de bandas (en la aproximación de un electrón) predicen apropiadamente los espectros de absorción de los ligantes. La otra razón reside en el hecho de que en el ligante no existen efectos de transferencia de carga ni de multipletes per se [2].

Entonces de analizar la Fig. 4.10 queda claro que las estructuras a bajas energías en los espectros XAS de la orilla  $K$  de flúor se deben a hibridación  $F2p - M3d$  y que las estructuras presentes en estos espectros mapean una a una las estructuras de multiplete en los espectros de los metales, lo que implica que los efectos del multiplete atómico se manifiestan en la orilla  $K$  del ligante contrario al entendimiento comúnmente aceptado. Más adelante discutiremos el caso de  $ZnF_2$

---

## PARTICULARIDADES DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS $MF_2$ A PARTIR DE LOS ESPECTROS XAS Y XES EN LA ORILLA K DE FLÚOR.

En esta sección se atenderá de manera individual la conexión entre la estructura de bandas (F2p-DOS), los espectros XAS, XES, resultados de cálculos previos y de experimentos de fotoelectrones de todos los difluoruros estudiados. Comenzaremos con el caso del  $ZnF_2$ , donde se mostrará que los estados desocupados son primero  $4s$  y luego  $4p$  hibridizados con  $F2p$ , para continuar con los difluoruros de  $Cr - Cu$ .

### 4.0.6. $ZnF_2$ .

Usualmente  $ZnF_2$  ha sido excluido de los estudios sistemáticos de la serie de difluoruros porque tiene la capa  $3d$  completamente llena, de manera que estrictamente no es un metal de transición. El  $ZnF_2$  es un aislante diamagnético con una estructura de rutilo distorsionada de manera tetragonal

[76].

En relación a los estados desocupados  $F2p$  se puede ver en el espectro de absorción de la Fig.4.3 que en  $ZnF_2$  no existen estados del metal en el medio de la brecha 4.11, lo cual obviamente se debe a que todos los orbitales  $Zn3d$  están ocupados. En la Figura 4.11 se muestran los espectros en las orillas  $K$  (línea sólida gruesa) y  $L_3$  (línea sólida delgada) de  $F$  y  $Zn$  respectivamente. También se muestran las  $PDOS$  calculadas:  $F2p$  (línea de guiones largos),  $M3d$  (línea punteada),  $Zn4s$  (línea de guiones cortos) y  $Zn4p$  y (línea de guiones y puntos). Estos espectros se muestran separados de los previamente mostrados en la Fig. 4.10 básicamente porque  $Zn$ , a diferencia de los previos miembros de la serie, tiene la capa  $3d$  completamente llena. En esta Figura 4.11 podemos ver nuevamente que una vez que se alinean las orillas de absorción, existe una correspondencia cercana entre las estructuras que se observan en el espectro de la orilla  $L_3$  de  $Zn$  y las que se observan en el caso de la orilla  $K$  de  $F$ . Por otro lado, como habíamos mencionado anteriormente, al tener el  $Zn$  la capa  $3d$  llena no existe la banda inferior de Hubbard. Esto implica que no existe hibridación  $M3d-F2p$  que de origen a estructuras en los espectros  $F K$  hacia bajas energías como en los miembros previos de la serie. Podemos apreciar en la misma figura, cuando miramos hacia los resultados de las  $PDOS$  calculadas, que el primer pico de absorción de  $Zn$  está muy cerca del estado más intenso de carácter  $Zs - 4s$  y que las subsecuentes estructuras son debidas a hibridación con la banda  $Zn4p$ . Los datos experimentales están corridos 2.68 eV hacia altas energías en relación al nivel de Fermi para facilitar la identificación de las estructuras. La diferencia se atribuye a que el cálculo no incluye los efectos de la creación del hueco en la capa K de flúor ni de la polarización de poner un electrón extra en la capa de conducción.

La banda de valencia ha sido estudiada por espectroscopías de fotoelectrones que dan la DOS total. Pong y Okada [75] registraron espectros UPS de la estructura de valencia de  $ZnF_2$  con energías de fotones de hasta 26,9 eV. Observaron dos bandas separadas por aproximadamente 3,3 eV y asignaron la banda a baja energía de amarre (mayor energía cinética) como  $F2p$  mientras que la banda a altas energías de amarre (baja energía cinética) fué asignada como  $Zn3d$ . Cuando excitaron con energía de 21,11 eV un satélite hacia bajas energías de amarre de la banda  $F2p$  aparece. Este puede deberse a una fotoionización preferente del estado identificado como mayoritariamente  $F2p_y$  en nuestro cálculo. En el trabajo de Pong y Okada este satélite fué asignado a

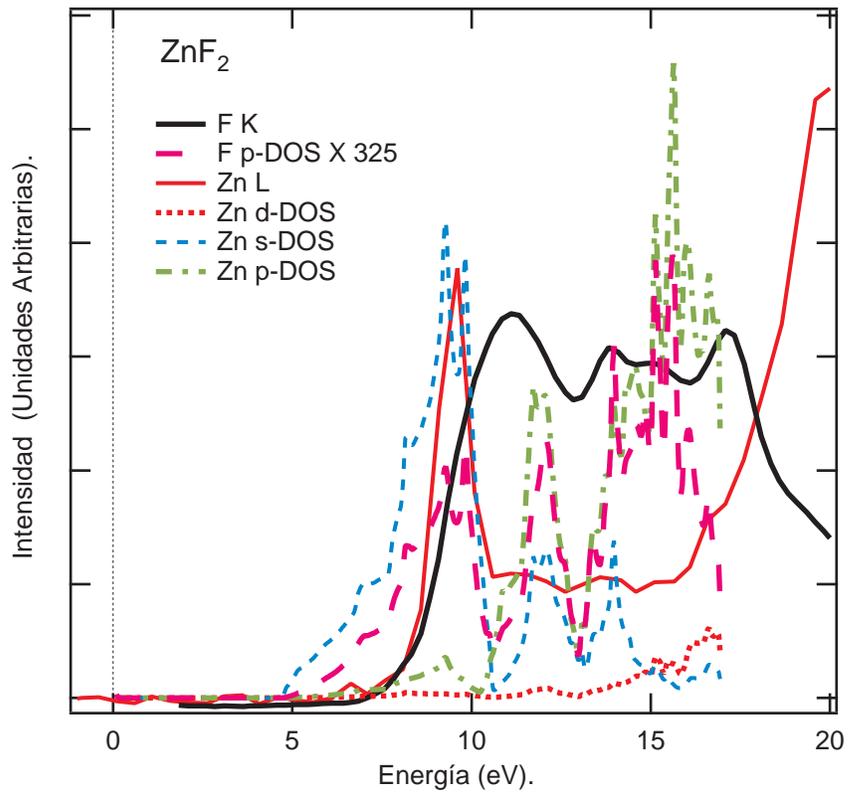


Figura 4.11: Espectros XAS de la orilla  $K$  de  $F$  (línea sólida gruesa) y de la orilla  $L_3$  de  $Zn$  (línea sólida delgada). También se muestran las  $PDOS$  calculadas:  $F2p$  (línea de guiones largos),  $M3d$  (línea puntada),  $Zn4s$  (línea de guiones cortos) y  $Zn4p$  y (línea de guiones y puntos).

estados que se desdoblán por la presencia del campo cristalino [75]. La misma interpretación fue hecha por Kowalczyk *et al.* quienes midieron la estructura de valencia por medio de experimentos XPS [52, 74]. Posteriormente Poole *et al.* [51] registraron espectros UPS variando la energía de fotones y asociando cambios en los picos PES con las secciones eficaces de fotoionización. De aquí quedó claro que ese satélite a bajas energías de amarre era de naturaleza  $F2p$ . Esto fue confirmado posteriormente por Sorantin y Schwarz, quienes hicieron un cálculo LAPW, y argumentan que los satélites en los espectros PES aparecen a altas y no a bajas energías de amarre [77]. La dispersión de

#### 4.0 Particularidades de la estructura electrónica de los $MF_2$ a partir de los espectros XAS y XES en la orilla K de flúor. 117

---

la banda  $F2p$  estimada por Poole *et al.* [51] en  $6,2 eV$  está en buen acuerdo con el ancho estimado por Sorantin y Schwarz en  $6,0 eV$  [77]. Por otro lado en nuestro trabajo el ancho de la banda  $F2p$  calculado fue de  $6,3 eV$  mientras que el experimental es de  $\approx 7 eV$ . Hasta donde tenemos entendido no existe una medición de la brecha de conductividad de este compuesto, Sorantin y Schwarz estiman un valor de la brecha en  $4 eV$  [77] el cual difiere del valor de  $\approx 8,3 eV$  estimado en nuestras mediciones (ver Fig. 4.3 y Tabla 4.1).

XES tiene la ventaja sobre PES (UPS y XPS) de permitir probar las DOS parciales, en este caso de flúor  $2p$ . Como se mencionó anteriormente la banda principal del espectro XES de  $F$  en  $ZnF_2$  (flecha vertical en 4.3) presenta un FWHM comparable al observado en  $CrF_2$  relacionado con la fuerte ionicidad del compuesto (ver Tabla 4.2). Es clara la presencia del satélite de emisión a bajas energías indicado en la Fig. 4.3. Sugiura [57] asignó este satélite como estados  $Zn^{2+} 3d$  cuya aparición en el espectro  $F K_\alpha$  de emisión se debe a transiciones cruzadas de la banda  $Zn3d$  a la banda  $F2p$ . Si analizamos las Figs. 4.8 y 4.9 podemos ver que este satélite ciertamente está asociado a estados  $Zn3d$ , pero a través de hibridación. Después de todo una de las características de las espectroscopías de rayos X es precisamente la sensibilidad elemental, en este sentido este satélite de emisión se debe a transiciones exclusivamente entre estados  $F2p$  ocupados al hueco  $1s$ . Por otro lado, tras observar los resultados del cálculo podemos ver que la densidad de estado  $Zn3d$  cerca del nivel de Fermi es muy reducida (Fig.4.8) y está cargada justo hacia energías más negativas respecto al nivel de Fermi, que corresponden con el satélite a bajas energías en el espectro de emisión (Fig. 4.3). La comparación entre la  $F2p$  DOS y el resultado del experimento en la Fig. 4.9 muestra un corrimiento hacia altas energías de los estados calculados respecto de los medidos. Además pareciera como si el pico hacia altas energías del grupo de estados 4 en la Fig. 4.9 estuviera sobrestimado. Este pico en la  $F2p$  DOS (primero de izquierda a derecha) corresponde a estados  $F2p_y$ . Sorantin y Schwarz reportan en sus resultados de un cálculo LAPW *ab initio* la estructura de las bandas ocupadas de  $ZnF_2$  [77]. En sus resultados no se observa una clara separación de los estados etiquetados como 1 con respecto al grupo de estados 2 – 4 de la Fig. 4.9. Es importante mencionar que el cálculo de  $ZnF_2$  realizado en nuestro trabajo fue del tipo ferromagnético. La  $U$  de Hubbard usada fue extrapolada de los resultados obtenidos para los miembros previos de la serie. Una vez que el cálculo convergió se encontró, como se esperaba, que el  $ZnF_2$  es un aislante no magnético. Otro punto im-

portante a resaltar sobre los resultados de las PDOS (Fig. 4.8) es que aunque la  $Zn3d$  DOS (ocupada) está muy localizada hacia bajas energías, existe presencia de estados  $Zn3d$  a lo largo de toda la banda. Esto hace imposible hacer una identificación de los estados en términos de bandas tipo  $e_g$  y  $t_{2g}$ .

Como vimos anteriormente  $ZnF_2$  es el único de miembro de la familia de difluoruros que es un aislante de transferencia de carga en el sentido de que el primer estado de ionización involucra estados  $F2p$  [51, 75] y la adición de un electrón extra es aún estado  $M4s$  [31], lo anterior puede ser constatado en las figuras 4.8 y 4.11.

#### 4.0.7. $CrF_2$ .

Hasta donde sabemos no existe algún cálculo de la estructura de bandas (electrónica) de este sólido.  $CrF_2$  es un aislante antiferromagnético de tipo Mott-Hubbard [2, 31, 18], con una distorsión tipo Jahn-Teller en su estructura cristalina, en consistencia con nuestro análisis previo. Nuestro espectro XAS  $F2p$  en este difluoruro es comparable con resultados NEXAFS previos [57, 61]. Como se puede ver en la Fig. 4.9, los estados desocupados  $F2p$  calculados están corridos hacia el nivel de Fermi en relación a los medidos por el espectro XAS. Sin embargo, y aunque las intensidades relativas no están descritas apropiadamente, el cálculo predice dos estructuras etiquetadas como 6 y 7 en la Fig. 4.9 que corresponden en el espectro XAS a las estructuras observadas en 5 y 7,5 eV. Como vimos estas estructuras corresponden a hibridación con estados  $3d$  de  $Cr$ , o a la UHB. Con base a nuestros cálculos no fue posible asignar los estados en términos de orbitales desocupados  $e_g$  ni  $t_{2g}$ .

En relación a los estados ocupados  $F2p$ , el acuerdo es en general bueno entre el espectro XES y la  $F2p-DOS$ . En la misma Fig. 4.9 podemos apreciar que el cálculo predice apropiadamente un grupo de estados etiquetados como 4 cerca del nivel de Fermi que corresponde relativamente bien con lo observado experimentalmente. Por otro lado, también queda claro que la separación entre este grupo de estados 4 con el grupo de estados 1 – 3 está subestimada por el cálculo.

En todos los resultados experimentales previos obtenidos por medio de espectroscopias PES[50, 52], la banda más cerca del nivel de Fermi corresponde con estados  $Cr3d$ . En nuestros espectros  $F K_\alpha$  el satélite cerca del

#### 4.0 Particularidades de la estructura electrónica de los $MF_2$ a partir de los espectros XAS y XES en la orilla K de flúor. 119

---

nivel de Fermi (edo. 4 en Fig. 4.9) corresponde a estos estados  $Cr3d$  hibridados con la banda  $F2p$ , en el modelo de Zaanen y Sawatzky el satélite corresponde con la LHB de  $Cr$ . La hibridación entre los estados  $F2p-Cr3d$  se puede ver en la Fig. 4.8 pues las PDOS de  $Cr3d$  y  $F2p$  se sobreponen. Por otro lado el pico principal del espectro XES corresponde con los estados 1 – 3 del cálculo (Fig. 4.9) De nuestros cálculos espín-polarizados podemos mencionar que las intensidades de los estados minoritarios y mayoritarios de los estados 1 – 3 es prácticamente la misma. Es claro que el ancho de banda estimado por el cálculo es menor,  $1,2 eV$ , en comparación con el observado experimentalmente. Esto se debe a que la separación entre los estados 1 – 3 y 4 está subestimada, lo cual es atribuible nuevamente a que el cálculo no incluye el efecto del hueco ni del apantallamiento del electrón extra en el estado intermedio XAS. Hasta donde tenemos entendido no existe una medición publicada sobre la magnitud de la brecha de conductividad para este aislante tipo Mott-Hubbard.

#### 4.0.8. $MnF_2$ .

De acuerdo con resultados XPS de Okada *et al.* [78] este compuesto es un aislante tipo Mott-Hubbard. Por otro lado según estimaciones de Zaanen Zaanen *et al.* [2, 18] este compuesto o está en la región intermedia o debería ser un aislante de transferencia de carga. Esta ambigüedad fue despejada con nuestros resultados de donde concluimos que es un aislante tipo Mott-Hubbard.

En la Fig. 4.9 podemos apreciar que el cálculo pone los estados desocupados más cerca del nivel de Fermi que lo observado experimentalmente en los espectros XAS. Las estructuras de doblete observadas en el espectro XAS, con picos en  $\approx 7,5$  y  $\approx 9 eV$ , corresponden en nuestro cálculo a los estados etiquetados como 8 y 9. En el modelo de transferencia de carga de Zaanen y Sawatzky [2, 18, 31]  $MnF_2$  tiene especial relevancia ya que  $Mn^{2+}$  muestra un máximo en los parámetros  $\Delta_{CT}$  y  $U_{dd}$  en relación con los miembros de la serie (ver Fig. 4.6. Esto se debe a que introducir un electrón extra en una configuración de espín alto  $d^5$  implica que este electrón debería ir con el espín en dirección opuesta reduciendo la estabilización debida a la energía de intercambio. Como consecuencia de esto la energía de transferencia de carga asociada con poner el electrón extra en la configuración de alto espín  $d^5$  se incrementa (lo mismo que la  $U_{dd}$ ) poniendo los estados asociados con la UHB

bien adentro de la brecha de conducción.

Desde la perspectiva de los estados ocupados  $F2p$ , se puede ver en la Fig. 4.9 que entre el espectro XES y la F2p-DOS calculada el acuerdo no es bueno. Por un lado los estados están corridos hacia el nivel de Fermi en comparación con el espectro XES, además la intensidad relativa de los estados etiquetados como 1 y 2 es mayor a lo que uno espera. Por último, aunque el cálculo predice apropiadamente que los estados 4 (satélite asociado con la LHB) ganan intensidad y que la separación entre estos y el grupo de estados 1 – 3 se reduce en relación a lo observado en  $CrF_2$ , falla en estimar las magnitudes adecuadas. Nuevamente estos estados 4 cerca del nivel de Fermi, en el cálculo LDA corresponden en energía con los estados  $Mn3d$  ver Fig.4.8 (LHB en el modelo de Zaanen y Sawatzky en Fig.4.5). La asignación hecha de acuerdo tanto al formalismo de Zaanen y Sawatzky como el LDA+U es consistente con los resultados de espectroscopías PES [50, 52] y resultados de cálculos LDA, GGA y *ab initio* [67, 68, 72].

Es importante mencionar en esta sección el trabajo Li *et al.* [68], quienes sintetizaron solvotérmicamente nanocristales de  $MnF_2$  y combinaron sus mediciones ópticas con un cálculo GGA. Ellos observaron una brecha  $Mn^{2+} d - d$  de 2,42 eV [68]. Esta brecha entre estados excitados d (excitaciones d-d) no es consistente con el valor que nosotros encontramos por medio de RIXS de  $\approx 3,4eV$  y obviamente no corresponde con el valor de la brecha de conductividad que nosotros reportamos de mediciones XAS y XES (ver tabla 4.1).

#### 4.0.9. $FeF_2$ .

En la literatura  $FeF_2$  es descrito como un típico aislante antiferromagnético del tipo Mott-Hubbard [31, 69, 70], lo cual es consistente con nuestro hallazgo experimental. Podemos ver que nuestros cálculos están en relativamente buen acuerdo con los resultados experimentales (ver Fig. 4.9). Podemos ver que tanto en el cálculo como en el experimento los estados desocupados están corridos hacia bajas energías en comparación con el espectro XAS de  $MnF_2$ . Es posible asignar los estados etiquetados como 5 y 6 en la Fig. 4.9 con las estructuras a bajas energías, donde los estados  $Fe3d$  dominan, aunque claramente las intensidades relativas calculadas son muy superiores a las observadas experimentalmente. También es claro que

## 4.0 Particularidades de la estructura electrónica de los $MF_2$ a partir de los espectros XAS y XES en la orilla K de flúor. 121

---

los estados 7 – 9 corresponden con las estructuras anchas y más intensas observadas a altas energías en el experimento. Claramente el cálculo falla en predecir la magnitud del corrimiento hacia bajas energías. En relación a los estados ocupados etiquetados como 4 son en realidad dos grupos de estados, el localizado cerca del nivel de Fermi es bastante menos intenso. En  $FeF_2$  en particular el cálculo predice bastante bien la forma y el ancho de banda del espectro de emisión (ver Fig.4.9). Experimentalmente se observa en ir de  $MnF_2$  a  $FeF_2$  que la separación entre el pico de emisión principal y el satélite a altas energías disminuye. En el cálculo este comportamiento se observa también. De nuestros cálculos queda claro que aunque existe presencia de  $Fe3d$  DOS bajo la banda de  $F2p$ ,  $Fe3d$  domina cerca del nivel de Fermi (ver Fig. 4.8), lo cual significa que existe mayor hibridación entre los orbitales  $F2p$  y  $Fe3d$  cerca del nivel de Fermi.

En experimentos XPS y UPS [50, 52, 57] se observaron dos estructuras asociadas con estados  $Fe3d$ . Una centrada aproximadamente a una energía de amarre de  $2\text{ eV}$  y la otra centrada en  $5,1\text{ eV}$ . El origen de estas estructuras fue explicado por Kowalczyk *et al.* [52], quienes dicen que se deben a efectos de multiplete y los asignaron a los términos  ${}^6A_1$  ( $2\text{ eV}$ ) y estados de tipo cuarteto ( $5,1\text{ eV}$ ). Como se mencionó anteriormente, aunque nuestros cálculos predicen la presencia de la banda  $Fe3d$  a lo largo de la banda  $F2p$ , queda claro de ver la Fig. 4.8 que hay dos grupos de estados  $Fe3d$  localizados cerca del nivel de Fermi cuya separación es aproximadamente  $3\text{ eV}$ . Esta separación en energía corresponde con aquella observada en las bandas de los espectros de fotoelectrones. El grupo de estados cerca del nivel de Fermi corresponde, de acuerdo con nuestro cálculo, a estados  $Fe3d$  de espín minoritario mientras que el grupo de estados ocupados centrados aproximadamente a  $3\text{ eV}$  del nivel de Fermi son predominantemente de espín mayoritario. Aquí el término “mayoritario” se refiere a los estados de una misma proyección de espín que contribuyen con más peso a la DOS de algún orbital. Consecuentemente los estados con el espín minoritario son aquellos que cuya contribución a la densidad de estados totales es menor que la de los estados de contribución mayoritaria.

### 4.0.10. $CoF_2$ .

De acuerdo a la literatura  $CoF_2$  es un aislante antiferromagnético en la región intermedia del diagrama ZSA [18]. Esto quiere decir que aunque es

más un aislante tipo Mott, está cerca de ser un aislante de transferencia de carga [2, 78]. Nuestros experimentos demostaron que de hecho es un aislante tipo Mott-Hubbard. La comparación entre experimento y teoría (Fig. 4.9) en los estados desocupados muestra un acuerdo razonable. Se puede apreciar una estructura de doblete asociada a la llamada UHB (estados 3d desocupados). Estos estados 5 y 6 presentan una intensidad superior a la observada experimentalmente en proporción a los estados desocupados a mayor energía (7 – 9). El espectro  $F K$  XAS está corrido hacia altas energías en comparación con el previo de  $FeF_2$ . La  $F2p$  DOS sigue el mismo comportamiento que el observado experimentalmente.

Por otro lado, los estados ocupados  $F2p$  medidos por medio de los espectros  $F K$  XES no están propiamente calculados. Lo primero que vemos (Fig. 4.9) es que existe un corrimiento hacia altas energías de los estados ocupados en comparación con la medición. Debido probablemente, entre otros factores, a la no inclusión en el cálculo del efecto atractivo sobre los estados ocupados por el hueco en capa interna. Pareciera como si la separación entre los estados 3 y 4 estuviera subestimada, y la intensidad de la parte superior de los estados 3 sobreestimada. Si observamos la Figura 4.8 podremos ver que la banda  $Co3d$  está presente a lo largo de toda la banda  $F2p$ , aunque los estados 3d están más localizados cerca del nivel de Fermi. A medida que uno avanza en la serie pareciera que la banda  $M3d$  se deslocalizara más. Esto corresponde con que la diferencia en electronegatividad entre los metales y el  $F$  disminuye haciendo los enlaces más covalentes. Tanto nuestros espectros como nuestro cálculo son consistentes con el asignamiento de las bandas observadas por espectroscopías UPS [50] y XPS [52], donde quedó claro que los estados ocupados más cerca del nivel de Fermi corresponden a estados  $Co3d$  y que estos se extienden dentro de la banda dominada por estados  $F2p$ .

#### 4.0.11. $NiF_2$ .

En la literatura se describe este material como un aislante antiferromagnético cuya naturaleza aislante no está establecida en consenso aún. Así para para Okada y Kotani [26]  $NiF_2$  es un aislante de transferencia de carga mientras que de acuerdo a Park *et al* [49] y Zaanen y Sawatzky [31] debería ser un aislante tipo Mott-Hubbard. Esta situación nos recuerda el caso arquetípico de  $NiO$  [48]. Sin embargo, como vimos  $NiF_2$  es un aislante tipo Mott-Hubbard.

#### 4.0 Particularidades de la estructura electrónica de los $MF_2$ a partir de los espectros XAS y XES en la orilla K de flúor. 123

---

Podemos ver en la Fig. 4.9 que el acuerdo entre los estados desocupados  $F2p$  calculados y el espectro  $F K$  XAS es razonable. En el espectro podemos ver que el pico asociado a la UHB no tiene más estructura de doblete como en los miembros previos de la serie. El mismo comportamiento es exhibido por el calculo, donde el estado 6 es prácticamente un singlete. Análogamente a los miembros previos de la serie la intensidad relativa de estos estados 6 es comparativamente mayor en intensidad que los estados asociados con las bandas  $Ni4s$  y  $4p$  (7 – 9), situación que no corresponde con lo observado experimentalmente. Nos gustaria resaltar que la orilla de absorción de  $NiF_2$  se mantiene relativamente en la misma posición que la orilla de absorción de  $F$  en  $CoF_2$ .

Es tentador tratar de explicar la desaparición de la estructura de doblete en terminos del modelo de OM. Donde al no haber más orbitales  $t_{2g}$  desocupados solo puede haber transiciones a estados desocupados  $e_g$  (una transición). Sin embargo de nuestro cálculo no podemos asignar al primer pico en el espectro XAS únicamente a orbitales del tipo  $e_g$ . Esta aproximación (OM) por ejemplo falla en explicar el hombro en el primer pico en  $CoF_2$  (5), pues aqui en principio también los estados  $t_{2g}$  están todos ocupados. Retomando  $NiF_2$ , en la Fig. 4.8 podemos ver que la parte inferior de la banda de conducción está dominada por estados  $Ni 3d$ , provenientes de la UHB de  $Ni$ .

Desde la perspectiva de los estado ocupados de  $F2p$  la correspondiente DOS calculada es muy diferente la experimental. El cálculo predice cualitativamente el hecho de que el peso del pico de emision principal  $F2p$  está corrido hacia el nivel de Fermi, también lo hace cualitativamente bien al predecir un incremento en la intensidad de los estados etiquetados como 3 y 4 en la Fig. 4.9. Sin embargo la intensidad de estos últimos es demasiado grande comparada con la observación experimental. Esto tiene que ver con el hecho de que la densidad de estados ocupados  $Ni3d$  está bastante deslocalizada, lo que hace que haya un mayor traslape de estos con orbitales  $F2p$  haciendo que la intensidad de estos estados gane relevancia. Nuevamente podemos ver que los estados ocupados están corridos hacia el nivel de Fermi en comparación con el experimento. La deslocalización de los orbitales  $3d$  es consistente con mediciones de la densidad de estados  $Ni3d$  por espectroscopía de fotoelectrones [52, 50], donde la separación y asignación de la contribución  $Ni3d$  no fué tan directa. La dispersión de la banda  $Ni3d$  es consistente con la estimación del

ancho de la misma por XPS [52].

Únicamente encontramos un trabajo que reporta la brecha óptica de este aislante Mott-Hubbard antiferromagnético, se reportan una brecha de entre 8.5 y 9 eV así como la existencia de un grupo de estados a 1,75 eV por debajo de la banda de conducción [71]. Estos valores no se parecen en nada ni a la brecha de conductividad que encontramos nosotros por medio de XAS y XES ni a la brecha d-d (10 Dq) que deducimos de nuestras mediciones RIXS.

#### 4.0.12. $CuF_2$ .

Como vimos, de nuestras mediciones y el modelo de fluctuaciones de carga quedó claro que este compuesto es un aislante tipo Mott-Hubbard. Es además un débil aislante antiferromagnético con una estructura de rutilo distorsionada del tipo monoclinica. Su estructura es entonces similar a la de  $CrF_2$  y se supone también que la distorsión es del tipo Jahn-Teller. Pero a diferencia de  $CrF_2$  donde la celda química es idéntica a la magnética, en  $CuF_2$  la celda magnética es el doble de tamaño que la química. A pesar de ello el  $Cu$  está rodeado por un ambiente prácticamente octaédrico [79].

En la Figura 4.9 podemos apreciar que el cálculo predice la aparición de un estado desocupado 5 cerca del nivel de Fermi. De hecho pareciera que todos los estados desocupados están corridos hacia bajas energías. El estado 5 correspondería con el singlete atribuido experimentalmente a la presencia de la UHB de  $Cu$ . También debemos mencionar que aunque desproporcionado, la dirección del corrimiento hacia bajas energías en comparación con  $NiF_2$  es la correcta. Salvo estos acuerdos cualitativos el cálculo reproduce mal los estados desocupados de este compuesto en posición e intensidades relativas de los estados. Los resultados teóricos que se muestran en las Figs. 4.8 y 4.9 se obtuvieron de un cálculo antiferromagnético. Pero para este compuesto se realizó también un cálculo ferromagnético que no produjo los estados asociados a la UHB de  $Cu$  etiquetados como 5. Salvo este importante detalle, los resultados del cálculo ferromagnético son comparables a los del AF.

El espectro  $F K$  XES de  $CuF_2$  ha sido medido por varios grupos previamente [59, 57, 73]. Únicamente encontramos un cálculo *ab initio* en la literatura sobre la estructura magnética y electrónica de  $CuF_2$ . La forma en que se distribuyen los estados en las PDOS es diferente de la nuestra.

#### 4.0 Particularidades de la estructura electrónica de los $MF_2$ a partir de los espectros XAS y XES en la orilla K de flúor. 125

---

Debemos resaltar que los estados calculados  $F2p$  en nuestro trabajo presentan un acuerdo bastante bueno con el espectro  $F K$  XES de la Fig. 4.9.

De nuestro cálculo podemos decir que aunque los estados  $Cu3d$  ocupados están deslocalizados a lo largo de toda la banda  $F2p$  (ver Fig. 4.8), su peso está más concentrado sobre lo que corresponde con los estados 4 de la Fig. 4.9. Interesantemente, a diferencia de todos los miembros anteriores de la serie, la presencia de los estados  $M3d$  cerca del nivel de Fermi no hace que los estados  $F2p$  (4 en Fig. 4.9) crezcan de manera desproporcionada. También debemos resaltar que nuestro trabajo aclara parcialmente la distribución de los estados  $F2p$  y  $Cu3d$  ya que esta no ha sido del todo aclarada por experimentos XPS en la banda de valencia [47].

En esta sección se han discutido algunas particularidades sobre la estructura electrónica de nuestra familia de compuestos principalmete desde la perspectiva de la orilla K de flúor. Nuestros cálculos en algunos casos tienen un buen acuerdo con el experimento y con resultados previos sobre las estructura de valencia usando espectroscopías de fotoelectrones.

Pasemos ahora a revisar la estructura electrónica de nuestros compuestos desde la perspectiva de los metales.

## Capítulo 5

# Estructura electrónica de los $MF_2$ ( $Cr - Zn$ ) desde la perspectiva de los metales. Espectros de absorción en las orillas $L_{2,3}$ y mapas RIXS de los cationes.

La otra parte fundamental para entender la estructura electrónica de los  $MF_2$  corresponde al estudio de la estructura electrónica de los metales. Para ello empleamos espectroscopías de absorción y emisión de rayos X, que prueban respectivamente los estados desocupados  $3d$ ,  $3d$  excitados (excitaciones d-d) y ocupados  $3d, 4s$  de los metales. En este capítulo, primero revisaremos los estados desocupados y compararemos nuestros espectros  $2p - 3d$  XAS con resultados de cálculos atómicos LFM. Posteriormente presentaremos los resultados de emisión resonante (RIXS), discutiremos las estructuras principales y compararemos los espectros también con resultados de cálculos atómicos LFM [2, 4, 5].

Antes de proseguir mencionaremos las condiciones en las que realizamos esta serie de experimentos. Las muestras fueron siempre muestras frescas policristalinas compradas de Sigma-Aldrich con pureza mayor al 99,9%. Los

espectros XAS de los cationes, todos fueron adquiridos en el modo TEY a temperatura ambiente y en corridas separadas. Usualmente se tomaban espectros XAS para un catión y se hacían todos los espectros RIXS posibles del mismo metal. De manera que no describiremos más adelante las condiciones experimentales cuando abordemos los mapas RIXS de los cationes. Los experimentos fueron conducidos a temperatura ambiente con la radiación polarizada incidiendo a  $45^\circ$  con respecto a la superficie de las muestras. La resolución de los espectros XAS se estima en 0.2 eV mientras que la de los espectros RIXS en 0.7 eV.

En relación a los cálculos LFM tanto de los espectros XAS como RIXS de los cationes es importante decir que fueron hechos por mi tutor principal, el Dr. José Jiménez Mier y Terán; investigador adscrito al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

### 5.0.13. Orillas de absorción $L_{2,3}$ de los cationes metálicos $(Cr-Ni)^{2+}$ . Comparación con cálculos LFM.

En la Figura 5.1 se muestra una comparación entre los resultados experimentales (puntos) y los resultados de un cálculo atómico LFM (línea continua) para los cationes  $Cr - Ni$  alrededor de sus orillas de absorción  $L_{2,3}$ . Podemos apreciar buena correspondencia entre cálculos y experimentos. Se aprecian dos grupos de señales, a bajas energías las asociadas a la orilla  $L_3$  y a altas energías las asociadas a la orilla  $L_2$ . Estos dos grupos aparecen como consecuencia del fuerte acoplamiento espín-órbita entre el hueco generado en la capa  $2p$  y los electrones en la capa  $3d$  del metal. Aunque en este gráfico no es evidente, como se verá más adelante, la magnitud en energía de este acoplamiento hace que la separación en energía entre las orillas  $L_2$  y  $L_3$  aumente al incrementarse el número atómico y consiguientemente de electrones  $3d$ . Por otro lado, cada grupo de señales presenta diferentes estructuras. El origen de ellas se debe principalmente a efectos del multiplete atómico consecuencia de la interacción Coulómbica entre las configuraciones basales y excitadas, a efectos del campo cristalino sobre los niveles  $3d$  ( $e_g$  y  $t_{2g}$ ) y también a transferencia de carga de los ligantes. Se ha demostrado que en materiales altamente correlacionados como son compuestos de tierras raras, óxidos y halogenuros de metales de transición, los efectos del multiplete atómico no son apantallados por la densidad electrónica y se manifiestan

en los espectros de absorción (ver ref: [2] y referencias en él). En particular, el hecho de que las bandas  $M3d$  estén localizadas en comparación con las bandas  $2p$  de los ligantes (y semiconductores), y deslocalizadas en comparación con las bandas F de las tierras raras, hace que estos compuestos altamente correlacionados ( $MF_2$ ) sean un grupo de compuestos ideales para probar la validez del modelo atómico LFM para describir su estructura electrónica. Aquí nuevamente, los difluoruros han sido muy poco estudiados en comparación con los correspondientes óxidos, hecho que los hace doblemente interesantes al permitir establecer una comparación pues, como vimos anteriormente, la energía de transferencia de carga en los óxidos es menor en comparación con los difluoruros lo que presunpone que el modelo atómico LFM funcionaría mejor para los difluoruros, que son más iónicos y por ende sus orbitales  $3d$  están más localizados. Es de esperarse entonces que el modelo atómico LFM funcione bien para las orillas  $L_{2,3}$  de los metales de transición, donde los efectos de transferencia de carga en el espectro XAS son mínimos, y en todo caso están bastante separados de las estructuras de multiplete debido a la alta energía de transferencia de carga en los  $MF_2$ .

Entonces, para nuestros espectros estos cálculos incluyen el desdoblamiento de los multipletes por interacción de Coulomb de las configuraciones atómicas  $3d^n$  (estados inicial y final) y  $2p^5 3d^{n+1}$  (estado excitado), la interacción espín-órbita y los efectos del campo ligante en simetría  $D_{4h}$ . No incluyen efectos de transferencia de carga. Los niveles de energía de cada configuración están determinados por las integrales atómicas de Slater, los parámetros espín-órbita ( $\xi_{2p}$  y  $\xi_{3d}$ ) y por los parámetros del campo cristalino  $10Dq$ ,  $D_s$  y  $D_t$ . Los códigos computacionales [2, 80] proporcionan los elementos de matriz de transición y las energías de las transiciones dipolares permitidas entre las diferentes configuraciones. Los espectros de absorción se obtienen tras considerar todas las transiciones dipolares eléctricas permitidas entre los estados en la configuración electrónica basal, que están poblados a temperatura ambiente, y los estados en la configuración excitada. Las integrales de Slater fueron contraídas para tomar en cuenta cierto grado de correlación electrónica intra-atómica [80]. Los parámetros del campo cristalino  $10Dq$ ,  $D_s$  y  $D_t$ , así como el ancho del monocromador fueron variados hasta encontrar el mejor acuerdo con el espectro de absorción TEY. Para cada compuesto se obtuvo el conjunto de parámetros que mejor reproduce los espectros de absorción.

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros relevantes utilizados para

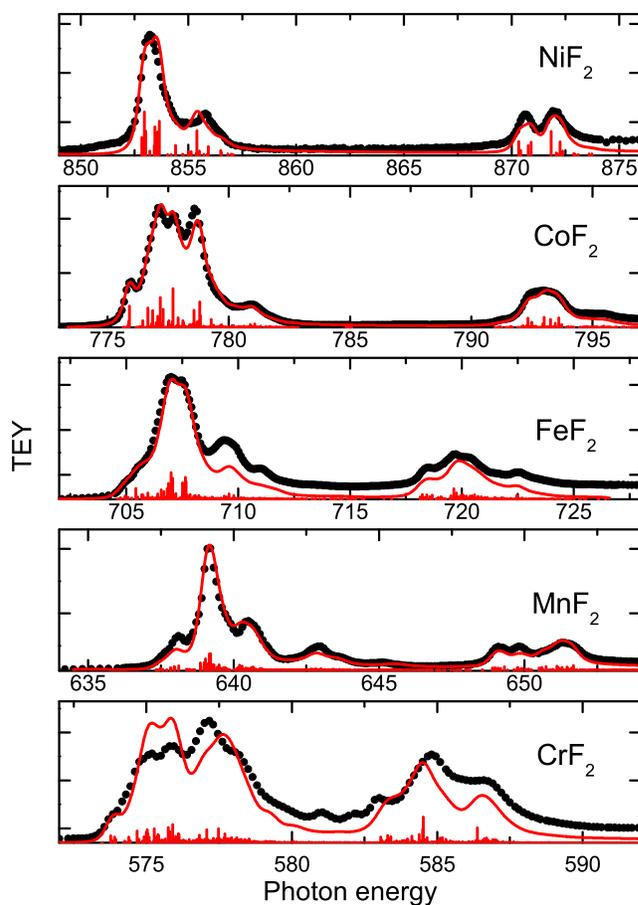


Figura 5.1: Espectros XAS en modo TEY de las orillas  $L_{2,3}$  (puntos) de los metales ( $Cr - Ni$ ) en los difluoruros  $MF_2$  y resultados del cálculo LFM para los cationes correspondientes en campo cerca de ser octaédrico (línea sólida). Las barras indican la posición e intensidad de los multipletes

simular los espectros de absorción de rayos X  $2p - 3d$  de los cationes (Fig. 5.1). Podemos ver que los parámetros  $D_s$  y  $D_t$  son relativamente pequeños en comparación con  $10Dq$ , lo cual implica una desviación ligera de la simetría

octahédrica ( $O_h$ ). No así para  $CrF_2$ , donde  $Cr^{2+}$  tiene una configuración  $3d^4$ , el cual en simetría  $O_h$  tiene un estado  $e_g$  medio lleno (en configuración de alto espín) que lo hace susceptible a distorsión Jahn-Teller. Caso similar a lo que ocurre en el caso de  $CuF_2$  con configuración  $d^9$ , o  $t_{2g}^6 e_g^3$ . Sabemos de mediciones magnéticas que todos los  $MF_2$  presentan en el estado base una configuración de alto espín, que corresponde con los momentos magnéticos esperados de los términos atómicos base para los cationes  $2+$  [81]. Nuestros espectros  $M$   $2p$  XAS están en acuerdo con mediciones previas [82, 83, 84, 85] aunque para  $Cr^{2+}$  [82] y  $Fe^{2+}$  hay ligeras diferencias [86].

En la misma Figura 5.1 podemos ver que el espectro XAS de  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$  es el caso en el que el acuerdo entre teoría y experimento es el menos favorable. Los parámetros para este compuesto fueron obtenidos del trabajo previo de Theil *et al* [82]. Debemos mencionar que el  $Cr^{2+}$  tiene una estructura de multiplete muy complicada [2, 87]. En simetría esférica  $Cr^{2+}$  tiene nominalmente una configuración  $d^4$  ( ${}^5D_0$ ). Durante el proceso de absorción de rayos X, un electrón de la capa  $2p$  es promovido a la capa  $3d$  creando el estado que se puede aproximar por la configuración  $2p^5 3d^5$ . Esta configuración tiene asociados 1512 estados provenientes de 205 términos. Lo anterior quiere decir que hay 205 posibles estados finales en la transición, si estos estados tienen o no intensidad depende de las reglas de selección [2]. Es sabido que los espectros de absorción de rayos X de los átomos libres de los metales de transición son un buen punto de partida para los mismos espectros en sólidos. Esto dado que los efectos del multiplete atómico siguen estando presentes [2]. Obviamente, aunque los espectros son un buen punto de partida, los efectos del campo cristalino deben ser incluidos en el cálculo del estado base, de los estados excitados y de las transiciones entre estos, pues dependiendo de la simetría del cristal estos efectos desdoblan los niveles “d” de un modo particular. Cuando incluimos el efecto del campo cristalino en el cálculo, en este caso simetría  $D_{4h}$  (Fig. 5.1), tenemos que el estado base de  $Cr^{2+}$  en el modelo de partículas independientes puede ser descrito por la configuración  ${}^5(e_g^2 b_{2g} a_{1g})$  (suponiendo  $b_{2g} < a_{1g}$ ); aquí el superíndice del lado izquierdo del paréntesis indica la multiplicidad de espín que resultaría de acoplar los estados ocupados dentro del paréntesis. Utilizaremos esta notación a lo largo de esta sección. Retomando, por otro lado, el estado final XAS estará descrito por:  ${}^6(e_g^2 b_{2g} a_{1g} b_{1g})$ . En este último solo consideramos la transición del electrón sin considerar el acoplamiento con el hueco  $2p$  ni con el operador de transición. Es claro que el cálculo está lejos de lo óptimo,

pues aunque en general reproduce las estructuras presentes estas muestran intensidades relativas diferentes a las observadas. En particular, el origen de las tres estructuras entre 580 y 582 eV en la Fig.5.1 no es claro. En el cálculo LFM de Theil *et al* [82] no se incluyen efectos de transferencia de carga, por ello el origen de estos picos fue atribuido a este proceso. Sin embargo debemos recordar que los efectos de transferencia de carga se manifiestan en los espectros  $2p - 3d$  XAS como estructuras anchas entre las orillas  $L_2$  y  $L_3$ . Por otro lado, en experimentos de fotoelectrones en  $Cr$  atómico se han observado estructuras similares aunque en energías ligeramente diferentes [88]. Finalmente dos puntos a considerar son que la síntesis de  $CrF_2$ , así como o debido a un proceso denominado “desproporcionación” ( $Cr^{2+}$  se oxida a  $Cr^{3+}$ ), es altamente probable el encontrar  $Cr^{2+}$  y  $Cr^{3+}$  en  $CrF_2$  [89]. Esto nos hizo considerar un cálculo LFM para  $Cr^{3+}$ , que reprodujo tres estructuras que se pueden correlacionar a estas (entre 580 y 582 eV) observadas en el espectro XAS  $2p$  de  $Cr^{2+}$ , aunque la estructura del espectro es diferente.

Cuadro 5.1: Parámetros del cálculo atómico LFM que reproducen los espectros de absorción<sup>1</sup>.

$MF_2$	$10D_q$	$Ds$	$Dt$	<i>Integrales de Slater</i>	$\Gamma_{mono}$	$\Gamma L_3$	$\Gamma L_2$
$CrF_2$	1.1	0.77	0	72 99 72 72	0.19	0.135	0.3
$MnF_2$	0.636	-0.012	-0.037	83 99 83 83	0.17	0.16	0.18
$FeF_2$	0.727	-0.155	-0.024	80 99 80 80	0.23	0.18	0.25
$CoF_2$	0.701	-0.12	-0.015	80 99 80 80	0.12	0.215	0.30
$NiF_2$	1.549	0.12	0.031	80 99 80 80	0.28	0.24	0.32

El espectro de absorción de  $Mn^{2+}$  alrededor de las orillas  $L_{2,3}$  en  $MF_2$  ha sido estudiado previamente como parte de la serie de difluoruros [83, 84, 85] así como por Jiménez *et al* como parte de estudios de emisión resonante en las orillas  $L_{2,3}$  [90, 91] y  $3s \rightarrow 2p$  [92] de diversos compuestos con  $Mn$ . Sólo en un caso se reporta un valor de  $10Dq = 0,85 eV$  utilizado en el cálculo LFM [90]; que fue hecho para  $Mn^{2+}$  en un ambiente octaédrico. En el caso de  $MnF_2$ ,  $Mn^{2+}$  tiene una configuración nominal en simetría esférica  $2p^6 3d^5$  ( ${}^6S_{5/2}$ ). Tras la absorción de rayos X alrededor de la orilla  $L_{2,3}$  esta da lugar a la configuración  $2p^5 3d^6$ . Esta configuración, (en simetría esférica) tiene 1260 posibles estados, distribuidos en 180 términos, lo cual contribuye a el espectro tan complicado que vemos en la Fig. 5.1 [2]. Decimos que contribuye por qué cuando se consideran los efectos del campo cristalino se generan más estados que dan lugar a un mayor número de posibles transiciones [2]. Sin

embargo podemos decir que el estado base de  $Mn^{2+}$  en una configuración de alto espín y en una simetría  $D_{4h}$  sería del tipo  ${}^6(e_g^2 b_{2g} a_{1g} b_{1g})$  (sexteto) [2], y es de suponer que tras la transición del electrón  $2p$  la configuración final en la capa  $3d$  sea  ${}^5(e_g^3 b_{2g} a_{1g} b_{1g})$  (sin considerar el acoplamiento con el hueco  $2p$  ni el operador de transición). En esta última el electrón  $2p$  ocupa un orbital  $e_g$  con el espín opuesto a los demás electrones, por ello la multiplicidad del espín disminuyó de un sexteto a un quinteto. Nótese que no se especifican los términos, únicamente las multiplicidades de espín para los estados base y final en simetría  $D_{4h}$  y que estamos suponiendo que la energía del orbital  $b_{2g}$  es menor que la del  $a_{1g}$ . También debe quedar claro que el estado base es el de mayor simetría.

El siguiente espectro XAS en orden ascendente es el de  $Fe^{2+}$ , que en simetría atómica o esférica ( $SO_3$ ) tiene una configuración  $3d^6$  ( ${}^5D_2$ ) en el estado base y que corresponde a una configuración  $2p^5 3d^7$  en el estado excitado. Esta configuración tiene asociados 110 términos con 270 posibles estados finales (transiciones) [2]. En simetría  $D_{4h}$  lo anterior se traduce, (bajo las mismas consideraciones que en los cationes anteriores), a un estado base  ${}^5(e_g^3 b_{2g} a_{1g} b_{1g})$  y un estado final XAS en la capa  $3d$   ${}^5(e_g^4 b_{2g} a_{1g} b_{1g})$ . Nótese que estamos proporcionando la ocupación orbital y no el término asociado a la configuración, ni el acoplamiento con el hueco  $2p$ , ni el aspecto de simetría del operador de transición dipolar. Se aprecia un acuerdo razonable entre el experimento y el cálculo, aunque los satélites a altas energías en la orilla  $L_3$ , tienen una menor intensidad en el cálculo en comparación con el espectro TEY. Experimentalmente el espectro  $Fe\ 2p$  en  $FeF_2$  ha sido estudiado por diversos grupos [83, 84, 85, 86]. No existe consenso en la forma de los espectros. Por ejemplo, en los trabajos de Nakai *et al* [83, 84], la orilla  $L_3$  presenta un hombro a altas energías similar al que nosotros observamos aunque su intensidad relativa es mayor a la nuestra. El hombro a bajas energías que nosotros observamos en  $L_3$  aparece débilmente en sus espectros, lo mismo ocurre con el hombro a bajas energías en  $L_2$ . En comparación con el espectro registrado por Krasnikov *et al* [86], no existe similitud más allá de la presencia de las orillas  $L_2$  y  $L_3$ , de hecho el espectro que ellos reportan para  $FeL_{2,3}$  en  $FeF_2$  se parece mucho al de  $FeF_3$  y de  $Fe_2O_3$  [93, 94]. Lo anterior nos hace pensar que su  $FeF_2$  estaba oxidado al momento de adquirir los espectros. Por último, nuestros espectros están en acuerdo total con los espectros de alta resolución tomados por Chen y Sette [85] durante la calibración de la línea dragon del NSLS. Como los usaron como muestra del poder de resolución de su línea su trabajo

no ofrece ningún punto de comparación teórica con el nuestro. Nosotros consideramos que nuestro espectro es el correcto porque, además de coincidir con el de Chen y Sette, repetimos las mediciones dos veces con muestras frescas diferentes y cuando pasaba tiempo, nuestro espectro se parecía al de Nakai *et al*, con el pico a altas energías de la orilla  $L_3$  ganando bastante intensidad.

El segundo espectro de arriba hacia abajo en la Fig. 5.1 es el de  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ . Para un catión  $Co^{2+}$  tenemos desde el punto de vista atómico que las posibles transiciones del estado base ( $3d^7 \ 9F_{9/2}$ ) al estado final XAS ( $2p^5 3d^8$ ) son un total de 270 provenientes de 110 términos [2]. Es claro que el cálculo reproduce casi perfectamente el espectro de absorción. Este compuesto también ha sido estudiado relativamente poco en comparación al  $CoO$  [2, 95, 96, 97, 98], donde se han hecho estudios sobre la dependencia en temperatura en el espectro  $Co \ L_{2,3}$  XAS [97, 98] y se ha establecido que el estado base es susceptible a la influencia del acomplamiento espín-órbita de los electrones  $3d$  [2] y que el estado base de  $Co$  es cerca del 80 %  $3d^7$  y cerca del 20 % con carácter  $3d^8 \underline{L}$  [95].

Los espectros de absorción de  $Co^{2+}$  en ambos compuestos son muy parecidos [2, 83, 84, 85, 99]. El  $CoF_2$  ha sido estudiado considerando simetría  $SO_3$  [83],  $O_h$  [100, 99] y  $D_{2h}$  [99] y en todos ellos el acuerdo es bastante razonable entre experimento y teoría. En ese grupo de trabajos el mejor acuerdo ha sido obtenido utilizando simetría  $D_{2h}$  [99]. En simetría  $O_h$  los valores de  $10Dq$  reportados son 0,75 eV [100] y 0,8 eV [99], ambos están bastante cerca de nuestro valor de  $10Dq = 0,701$  eV estimado para simetría  $D_{4h}$ . Un resultado interesante obtenido por Tanaka y Jo, quienes también hicieron un cálculo dependiente de la temperatura [99], fue el que el hombro a bajas energías en  $L_2$  aparece cuando incluyen la desviación de la simetría de  $O_h$  a  $D_{2h}$ . En simetría  $D_{4h}$  la configuración base de  $Co^{2+}$  viene dada por  $^4(e_g^4 b_{2g} a_{1g} b_{1g})$ , mientras que el estado final XAS por  $^3(e_g^4 b_{2g}^2 a_{1g} b_{1g})$ . Esto es, como en los casos anteriores en una configuración de alto espín y suponiendo  $E \ e_g < E \ b_{2g}$ .

Por último, el espectro superior en la Fig. 5.1 corresponde al espectro  $L_{2,3}$  de  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ . Por razones históricas  $NiO$  y  $NiF_2$  son por mucho los compuestos más estudiados de las series respectivas (ver por ejemplo [2, 29, 30, 25]). En simetría esférica el  $Ni^{2+}$  tiene, en el estado base,

una configuración  $3d^8$  ( ${}^3F_4$ ) con 9 términos y 45 estados que tras la transición dipolar eléctrica 2p-3d da lugar a la configuración final  $2p^53d^9$  con 12 términos y 60 posibles estados asociados [2]. En simetría  $D_{4h}$  y en configuración de espín alto el estado base puede ser descrito por la configuración  ${}^3(e_g^4b_{2g}^2a_{1g}b_{1g})$  y el estado final XAS como  ${}^2(e_g^4b_{2g}^2a_{1g}^2b_{1g})$  (suponiendo  $E_{e_g} < E_{b_{2g}}$ ). En particular  $NiF_2$  y  $NiO$  han sido estudiados en el contexto del modelo de transferencia de carga. Usando este modelo, De Groot [2, 5] ha demostrado que se pueden reproducir todas las estructuras del espectro 2p XAS de  $Ni^{2+}$  incluyendo en el estado base una combinación lineal de las configuraciones  $3d^8$  y  $3d^9\bar{L}$ . En particular, a diferencia del modelo LFM, este incluye combinaciones lineales de configuraciones del tipo  $3d^n$  y  $3d^{n+1}\bar{L}$  y  $3d^n$  y  $2p^53d^{n+2}\bar{L}$  para describir los estados base inicial y final XAS respectivamente. Donde  $\bar{L}$  indica que un electrón ha sido transferido del ligante al sitio metálico. Luego entonces este modelo incluye covalencia, misma que en el lenguaje de la espectroscopía de rayos X se conoce como hibridación [2]. En este tipo de cálculos se emplea el modelo de impurezas de Anderson donde se incluye explícitamente la interacción entre los orbitales 2p del ligante y 3d del metal [2]. Podemos ver que el espectro de  $NiF_2$  es el más simple de los mostrados en la Fig. 5.1.

Van der Laan *et al* fueron los primeros en hacer un estudio comparativo de la familia de los dihaluros de Ni y establecieron una comparación con NiO por medio de mediciones Ni2p XAS y XPS usando el mismo modelo, multiplete atómico con transferencia de carga [29, 30]. Los resultados experimentales XAS para  $NiF_2$  coinciden con los nuestros. De acuerdo a la bibliografía [29], las estructuras asociadas a  $L_3$  son multipletes que corresponden a la configuración  $2p_{3/2}3d^9$ . De su trabajo queda claro que en todos los demás compuestos estudiados un pico ancho situado en medio de las orillas  $L_2$  y  $L_3$  se debe a procesos de transferencia de carga del ligante al Ni. La energía de transferencia de carga, que es máxima en  $NiF_2$  (7 eV) disminuye al disminuir la electronegatividad del ligante (F) y con ellas también disminuye la separación entre el pico principal y el hombro a altas energías de  $L_3$ . La contracción del hombro a altas energías de  $L_3$  corresponde a un efecto de contracción de los multipletes atómicos como consecuencia de la inclusión del proceso de transferencia de carga. Un cálculo LFM puro para  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$  con un  $10Dq = 1,5$  eV, mismo que está en excelente acuerdo con nuestro cálculo LFM con  $10Dq$  de 1,549 eV, reproduce perfectamente la separación entre el pico principal y el hombro.

### 5.0.14. Mapas RIXS de los metales. Comparación con cálculos LFM.

En esta sección se presenta una comparación de los resultados de nuestras mediciones de esparramiento inelástico resonante de rayos-X (RIXS) con cálculos LFM para el mismo procesos en los cationes de los metales de transición ( $Cr - Ni$ ). También presentamos resultados de mediciones RIXS para los respectivos cationes de  $CuF_2$  y  $ZnF_2$  aunque en estos casos no se establece comparación con teoría.

Con los estados y los elementos de matriz calculados para los espectros XAS (Figs. 5.1 y 5.1) uno puede también obtener los espectros RIXS para las diferentes energías de excitación seleccionadas entre las orillas  $L_{2,3}$ . El punto de partida es la ecuación de Kramers-Heisenberg [8]:

$$\frac{d\sigma(\nu_1, \nu_2)}{d\Omega} \propto \sum_f \left| \sum_i \frac{T_{fi}T_{ig}}{h\nu_1 - (E_i - E_g) + i\Gamma_i/2} \right|^2 \delta[h(\nu_1 - \nu_2) - (E_f - E_g)] \quad (5.1)$$

donde  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son las frecuencias de los fotones incidentes y emitidos, respectivamente,  $T_{ig}$  y  $T_{fi}$  son las amplitudes de probabilidad de la matriz de transición dipolar eléctrica entre el estado base y estados en configuraciones excitadas y final ( $E_f$ ).  $E_g$ ,  $E_i$  y  $E_f$  son las energías asociadas a los estados correspondientes y  $i\Gamma_i/2$  es el ancho del hueco en capa interna.

Para generar un espectro de emisión uno debe fijar la energía de los fotones incidentes  $h\nu_1$  en la expresión anterior. Los tiempos de vida media de los huecos  $\Gamma_i$  fueron tomados de valores tabulados para cada metal [101] y se supuso constante para ambas orillas  $L_{2,3}$ . Para comparar los espectros de emisión así generados con los espectros experimentales, uno debe convolucionar los resultados de la expresión anterior por el ancho introducido por el monocromador y el espectrómetro. El ancho del espectrómetro fue variado para uno de los espectros de emisión en cada metal hasta que el mejor acuerdo fue encontrado, entonces este fue mantenido fijo para todos los demás espectros del mismo compuesto.

En nuestro caso todas las muestras fueron policristalinas. Esto está incluido en el cálculo al calcular la intensidad de la emisión de un monocristal

con orientaciones aleatorias con respecto a nuestra geometría de detección, y la suma sobre todas las orientaciones posibles. Esto introduce una dependencia en la geometría de detección [102] que en el caso de nuestros compuestos fue pequeña y consiguientemente no considerada. El único parámetro libre en nuestros cálculos de emisión fue la intensidad, que fue normalizada para cada espectro a los resultados experimentales (ver ecuación 5.1).

### 5.0.15. $Cr^{2+}$ .

En  $CrF_2$ , el ión  $Cr^{2+}$  tiene una configuración  $d^4$ . Existen trabajos RIXS sobre este elemento aunque en diferentes compuestos como el  $CrO_2(d^2)$  [103], los compuestos con  $Cr^{3+}(d^3)$   $Cr_2O_3$  [104] y  $CuCrO_2$  así como en el metal [105]. El primer compuesto es un “medio-metal” ferromagnético[103], el segundo es un ejemplo típico de un compuesto  $d^3$  y el tercero pertenece a la familia de los óxidos transparentes conductores (TCO por sus siglas en inglés)[105].

En el pico elástico el electrón que fue excitado de la capa 2p a un estado desocupado 3d (estado final XAS) regresa a llenar el hueco 2p. El término tiene clara similitud al usado en el área de colisiones en el sentido que preserva la misma magnitud en energía que el fotón de excitación. En este sentido podemos pensar que el llenado del hueco ocurre por medio de un electrón que participa todo el tiempo en el proceso, el electrón y el proceso de llenado se conocen como proceso participador. La física detrás de los llamados picos elásticos es muy rica e incipiente, recientemente se ha demostrado que lo que se ha interpretado como elásticos en espectros de cupratos superconductores y materiales altamente correlacionados en realidad involucra otros procesos de bajas y sutiles energías que están relacionadas a las dinámicas de cuasipartículas como magnones, fonones y acoplamiento entre ellas [106, 107, 108]. Para los términos y alcances de este trabajo, nosotros no consideramos la presencia de estos procesos. Sin embargo, como veremos más adelante, el hecho de que observemos elásticos asimétricos implica necesariamente la presencia de otras excitaciones oscurecidas por la intensidad del mismo elástico y nuestro limitado poder de resolución. Claramente, en el llenado del hueco también puede ocurrir que electrones diferentes al que fue excitado en el proceso XAS (y de menor energía) llenen el hueco. Considerando solo los canales de fluorescencia (no considerando decaimiento Auger) hay dos maneras de interpretar estas señales inelásticas en los espectros RIXS de los metales: 1) electrones de la banda de valencia (ocupada) del metal con la simetría

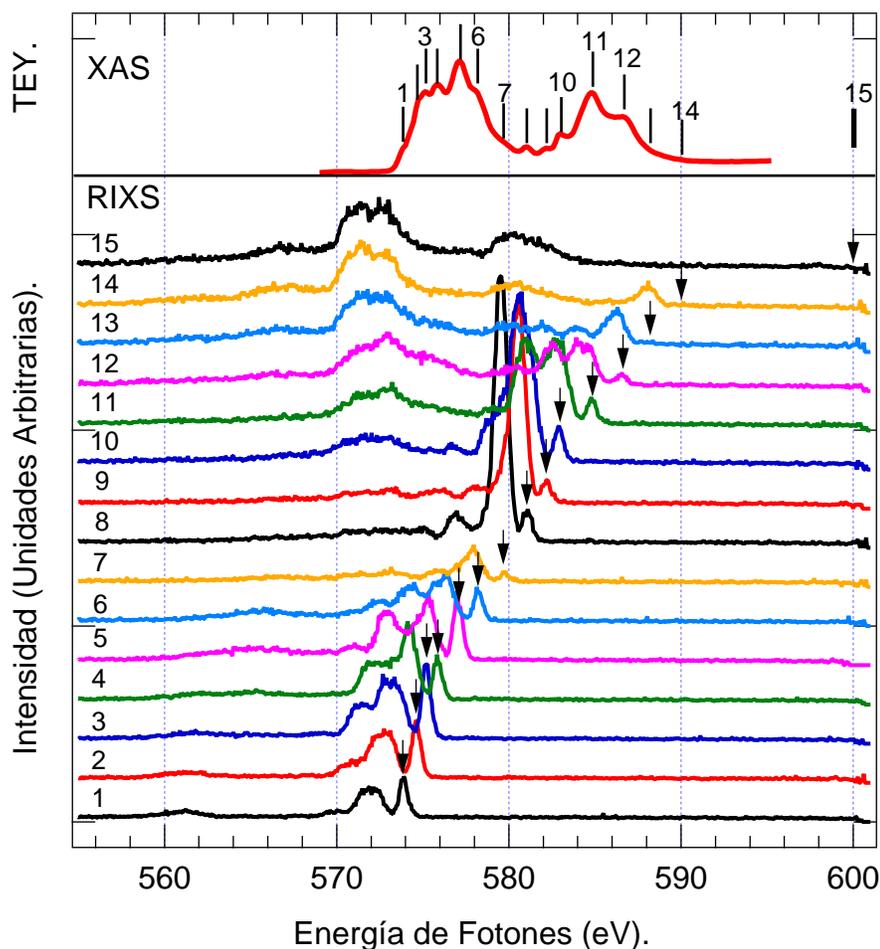


Figura 5.2: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos

adecuada ( $4s, 3d$ ) llenan el hueco. Lo anterior nos hace preguntarnos y el exceso de energía a dónde se fue?. Esto nos lleva a la segunda interpretación 2) las estructuras inelásticas son excitaciones d-d, en las que por efecto de la correlación electrónica, cuando el electrón 2p es promovido a la capa desocu-

pada 3d transfiere energía a electrones 3d dejándolos en estados excitados. De acuerdo a esta interpretación el exceso de energía entonces fue transferido via correlación electrónica a estados d-d excitados. Este proceso entonces es un proceso inelástico en términos de conservación de energía, consecuencia de la correlación electrónica, en el que el primer electrón no es más participador sino más bien espectador en el proceso de decaimiento del hueco. Cálculos atómicos LFM han probado su utilidad para describir los espectros RIXS de materiales altamente correlacionados, metales de transición y tierras raras [109, 110]. Se ha demostrado que las agudas estructuras inelásticas corresponden en energía a excitaciones d-d (metales de transición) y f-f (tierras raras) [2, 109, 110]. Estas excitaciones son en principio prohibidas por las reglas de selección dipolares eléctricas y como mencionamos aparecen como consecuencia de la correlación electrónica y la relajación de las reglas de selección dado que RIXS es un proceso de dos fotones. Sin embargo, existen estructuras, anchas y no tan intensas que parecen no moverse al variar la energía de los fotones y que tampoco cambian de intensidad relativa que no pueden explicarse en términos de la teoría LFM. Estas han sido explicadas usando el modelo conocido como teoría del multiplete con transferencia de carga CTM, usando clusters que incluyen transferencia de carga metal-ligante (MLCT) y ligante-metal (LMCT), así como por medio del modelo de impurezas de Anderson donde se incluye explícitamente covalencia entre el catión y los ligantes [2, 109, 110].

En la Figura 5.2 se muestran el espectro XAS en modo TEY de  $Cr^{2+}$  (panel superior) y el correspondiente mapa RIXS (panel inferior). Las barras verticales numeradas en el espectro XAS corresponden a resonancias a las que la energía de los fotones fue puesta ( $h\nu_1$ ) para adquirir los espectros RIXS, cuyos elásticos ( $h\nu_2$ ) están indicados por las flechas en el panel inferior.

En la Fig. 5.2 podemos ver la evolución de los picos RIXS. En general hay dos grupos de señales: 1) las que se mueven proporcionalmente con los cambios en la energía de excitación, y 2) las que no cambian su posición al variar la energía de los fotones. El primer grupo de señales incluye los picos elásticos, los inelásticos asociados a las excitaciones d-d y las señales de transferencia de carga L-M. En el segundo grupo encontramos el canal de fluorescencia normal. En la misma figura, el canal de fluorescencia normal corresponde a la excitación etiquetada como 15. Aquí la excitación ocurre a energías de fotones alejadas de las resonancias, en las que el electrón 2p

es puesto en el continuo directamente. Por ende corresponde al llenado de los huecos  $L_3$  y  $L_2$  que dan origen a las líneas  $L\alpha_{1,2}$  y  $L\beta_1$  respectivamente. Comparando el espectro 15 con los espectros predecesores queda claro que la banda ancha a bajas energías ( $L\alpha_{1,2}$ ) es muy similar a partir del espectro 10. Para este mismo grupo de espectros, hacia altas energías encontramos una mezacla compuesta por el elástico, excitaciones d-d, y el canal no resonante  $L\beta_1$ . De estas observaciones podemos concluir que a medida que nos alejamos de las resonancias los canales que dominan son los de fluorescencia normales.

Si nos aproximamos desde el umbral  $L_3$  en el espectro XAS (espectros 1 – 7), podemos ver que los picos elásticos y las excitaciones d-d tienen una intensidad comparable. También podemos apreciar que las intensidades de estas señales (d-d) cambian su intensidad relativa con la energía de los fotones. A bajas energías, es especialmente claro para el espectro 1, un pico ancho y poco intenso ( $\approx 560$  eV) que parece seguir la energía de los fotones a medida que la energía de excitación es incrementada. Este pico se atribuye a una señal de transferencia de carga F-Cr. En la región entre  $L_3$  y  $L_2$  están localizados los tres satélites (8 – 10 en Fig. 5.2) etiquetados como 1,2 y 3 en la Fig. 5.1. Recordemos que estos satélites han sido etiquetados como de transferencia de carga  $F - Cr$  ( $d^5 \underline{L}$ ). El hecho que observemos, cuando excitamos a sus energías asociadas, un incremento notable en la primera excitación d-d en comparación a los demás picos nos hace pensar que estos satélites tienen en realidad naturaleza de  $Cr$  y no  $CT$ .

Finalmente, los espectros que corresponden a excitaciones alrededor de  $L_3$  todos presentan un grupo de señales d-d con intensidades relativas muy parecidas.

Los datos de la Fig. 5.2 pueden ser graficados en términos de la energía de pérdida (energía del foton incidente - energía de los fotones emitidos) para mostrar el comportamiento de los diferentes grupos de señales. En la Fig. 5.0.15 se muestran entonces los datos graficados de esta manera. Alineados en “cero” tenemos a todos los elásticos. A la izquierda de ellos, y en energías comprendidas entre los cero y los  $\approx 9$  eV aparecen las excitaciones d-d, que podemos ver están presentes en todos los espectros RIXS. La intensidad relativa entre ellas es más o menos constante y comparable a la altura del elástico desde el espectro 1 hasta el 7 ( $L_3$ ). En la región entre  $L_3$  y  $L_2$ , la primera excitación d-d gana un anotable intensidad en comparación a los espectros anteriores, posteriores y las demás excitaciones d-d en el mismo espectro. Usualmente, las energías de las excitaciones d-d en los espectros RIXS se

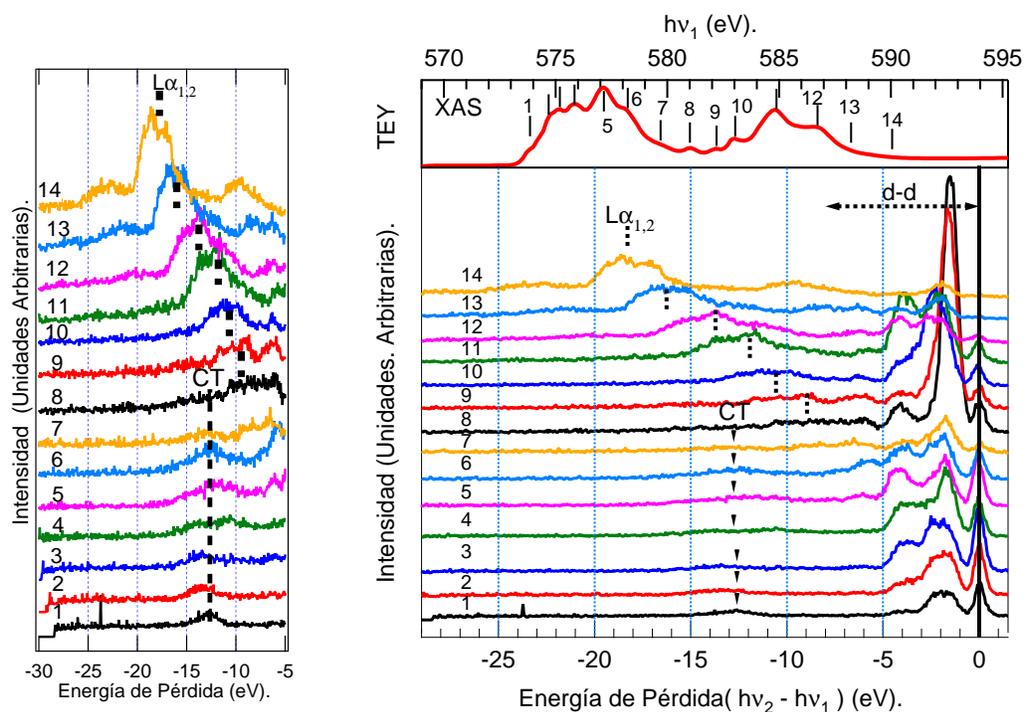


Figura 5.3: Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel izquierdo: Vista ampliada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ .

comparan con las equivalentes observadas por espectroscopías ópticas. A la fecha, hasta donde sabemos no existen mediciones de este tipo para este compuesto. Un comportamiento similar para la primera excitación d-d entre las orillas  $L_{2,3}$  fue observado en  $Cr_2O_3$  por Matsubara *et al* [104]. Desafortunadamente, aunque existen mediciones RIXS en otros compuestos no midieron espectros a energías intermedias entre  $L_3$  y  $L_2$ , muy probablemente porque la estadística en estas regiones es pobre y se requieren largos periodos de conteo.

En los espectros 1 – 8 la señal a  $-12,5$  eV persiste, su comportamiento y su perfil son típicos de señales de transferencia de carga [2]. No es una excitación d-d primero porque es ancha y poco intensa y segundo porque su energía es bastante elevada en comparación con las energías estimadas para excitaciones d-d.

A partir del espectro 8 y hasta el 14 podemos observar como el canal de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$  gana gradualmente intensidad. El satélite a bajas energías, muy visible en el espectro 14, se debe a estados  $3d$  de  $Cr$  que “hibridizan” con estados de  $F2p$ . La interpretación que hacemos de estos grupos de señales, aparte de ser consistente con la interpretación encontrada en la bibliografía existente [2] está en acuerdo con resultados de un cálculo RIXS LFM para  $Cr^{2+}$ . Recordemos que nuestro modelo no incluye excitaciones de transferencia de carga, y solo considera las transiciones entre estados excitados resonantemente. Por ende, no incluye tampoco los canales de fluorescencia normal. Lo anterior implica que las únicas señales que produce el cálculo corresponden con las etiquetadas como d-d.

En la Figura 5.4 se muestra una comparación entre los resultados experimentales (panel derecho) con los resultados del cálculo LFM para  $Cr^{2+}$  (panel izquierdo) usando los parámetros obtenidos para reproducir el espectro de XAS del mismo catión (ver sección anterior). Recordemos que para este catión el acuerdo entre el cálculo y el espectro XAS no fue el mejor, no debemos esperar entonces un acuerdo sorprendente para los espectros RIXS. Sin embargo, dadas las restricciones inherentes al modelo y haciendo uso del conocimiento establecido podemos extraer conclusiones importantes. La primera es que las excitaciones d-d pueden extenderse hasta  $\approx 10eV$  en relación al elástico (ver por ejemplo espectro 8). Como el cálculo no incluye efectos de transferencia de carga, las señales que no aparezcan son predichas por él o son de transferencia de carga o del canal de fluorescencia normal. Em-

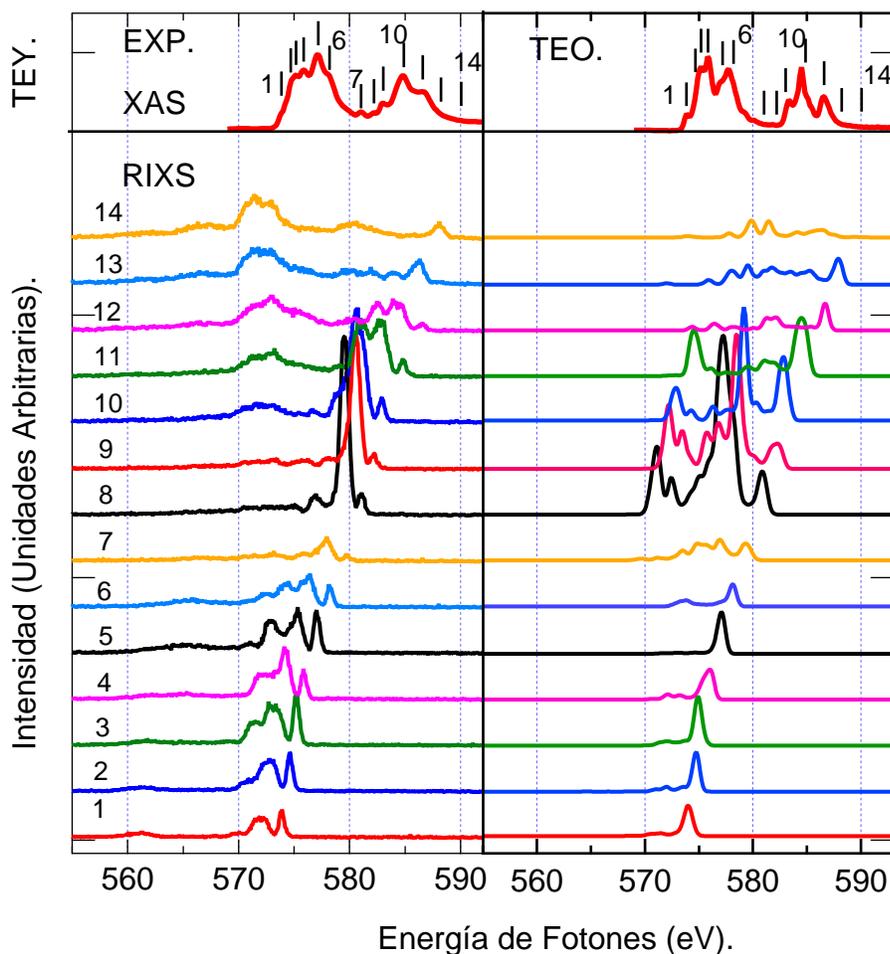


Figura 5.4: Panel izquierdo: espectros experimentales XAS en modo TEY y RIXS del  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ . Las barras verticales y los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel derecho: espectros teóricos XAS y RIXS calculados usando teoría LFM para  $Cr^{2+}$  en  $CrF_2$ .

piricamente sabemos que el canal  $L\alpha_{1,2}$  tiene asociada la energía de fotones alrededor de 572 eV, convirtiendolo en un canal fácil de identificar. De donde, podemos inferir que el pico ancho que aparece en el espectro 1 a  $\approx 560$  eV, que sigue la energía de los fotones en los espectros 2 – 7 y tiene asociada una energía de perdida  $\approx 12,5$  eV es un pico de transferencia de carga de  $F$

a *Cr*. Finalmente y muy importante, es el hecho de que el cálculo predice cualitativa y apropiadamente que la primera excitación d-d para energías de fotones comprendidas entre las orillas  $L_2$  y  $L_3$  tiene una intensidad relativa sobresaliente. Es importante porque quiere decir que estos picos, que en el espectro XAS fueron atribuidos a picos de transferencia de carga por Theil *et al* [82], son en realidad picos con origen en *Cr*. Aunque no queda claro aún cuales son los estados (transiciones) que dan origen a sus estructuras este trabajo permite descartar la transferencia de carga y sentar las bases para un estudio más detallado considerando únicamente estados de *Cr*.

### 5.0.16. $Mn^{2+}$ .

En esta parte se presentan los resultados de las mediciones RIXS para  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ . Los resultados del mapa RIXS son presentados también en una escala de energía de pérdida ( $h\nu_1 - h\nu_2$ ). Los mapas RIXS son comparados con sendos espectros calculados usando el modelo LFM, encontramos en algunos casos acuerdo satisfactorio y en otros excelente. Esto se debe al efecto combinado de no incluir transferencia de carga en el modelo y a que probablemente los parámetros escogidos para modela el espectro XAS no son los más adecuados. Las estructuras observadas son identificadas como provenientes de excitaciones d-d, transferencia de carga F-Mn y fluorescencia normal.

Salvo los trabajos de Jiménez de dispersión Raman en compuestos de manganeso (incluido  $MnF_2$ ), hay poco reportado sobre los procesos de emisión  $3d \rightarrow 2p$  en *Mn*. En estos trabajos Jiménez *et al* demostraron que por medio de cálculos atómicos se pueden explicar los espectros de emisión  $3s \rightarrow 2p$  [92],  $3d \rightarrow 2p$  [90] en  $Mn^{2+}$  ( $MnF_2$ ) así como las diferencias en los espectros de emisión en  $Mn^{2+}$  y  $Mn^{3+}$  en diferentes compuestos de manganeso [91]. No debe sorprendernos que en contraparte, *MnO*, el mapa RIXS de la transición  $3d \rightarrow 2p$  ha sido más estudiado [2, 111, 112, 113]. Como en casos anteriores, dada la similitud de estos compuestos (ionicidad, ambiente octaédrico alrededor del catión) se pueden establecer comparaciones entre ambos.

En la Figura 5.5 se muestra en el panel superior el espectro XAS de  $Mn^{2+}$ . Las líneas verticales indican las energías de excitación para los espectros RIXS (panel inferior). Los números permiten identificar las energías de excitación en el espectro XAS con el correspondiente espectro RIXS. Las flechas indican

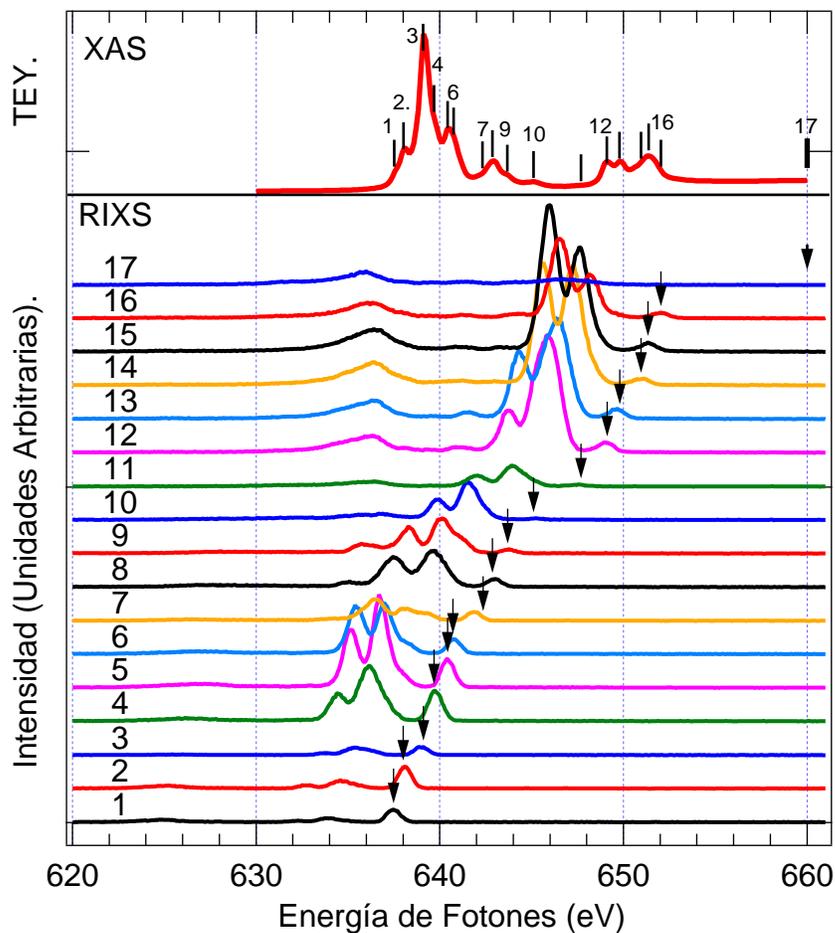


Figura 5.5: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos

las posiciones de los picos elásticos. Hacia bajas energías en relación al elástico tenemos las excitaciones d-d de  $Mn^{2+}$ . Nuestra resolución determinada a partir de los elásticos es  $\approx 0,9$  eV (FWHM), y contiene el efecto combinado del monocromador, el espectrómetro y el ancho debido al hueco. Nuestra resolución es cerca de dos veces mejor que la reportada para  $Mn$  en  $MnO$  por Butorin *et al* [111] aunque la de Ghiringhelli *et al* [112] es tres veces mejor que la nuestra. Cuando excitamos alrededor de  $L_3$  (1–6) podemos ver como las excitaciones d-d ganan intensidad a medida que nos alejamos del máximo y se “apagan” en la región intermedia (7–11). En esta misma región (7–11) la intensidad relativa de los elásticos disminuye considerablemente en comparación con las excitaciones d-d. Una ancha y débil señal se manifiesta alrededor de 625 eV se puede apreciar en el espectro 1, pareciera moverse con la energía de fotones pues en 6 podemos verla centrada alrededor de 627 eV. Esta señal es presumiblemente de transferencia de carga. Justo cuándo comenzamos a excitar, y a lo largo de las estructuras, en  $L_2$  (12–16) llama la atención que la intensidad relativa de las excitaciones d-d es prominente. El canal de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$ , por otro lado, comienza a manifestarse cuando nos acercamos a  $L_2$  (11).

En el panel inferior de la Figura 5.0.16 se muestran los resultados de la Fig. 5.5 en términos de la diferencia de la energía de fotones emitidos menos la energía de los fotones incidentes. En el panel superior se muestra un espectro TEY de  $Mn$  donde las barras numeradas nos permiten identificar los correspondientes espectros RIXS (panel inferior). Los grupos de señales observados corresponden a 1) el pico elástico centrado en cero, 2) las excitaciones d-d que se extienden hasta  $\approx -9$  eV, 3) la señal de transferencia de carga centrada  $\approx -13$  eV y 4). El canal de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$ . Es útil establecer una comparación con resultados anteriores para el óxido de manganeso; para  $MnF_2$  es claro que las excitaciones d-d se extienden hasta los 8 eV y se separan bastante bien de las excitaciones de transferencia de carga (F-Mn) que observamos centradas en  $\approx 12,5$  eV. Esto difiere de los resultados reportados para MnO donde las excitaciones d-d se extienden hasta alrededor de 6,5 eV e incluso se llegan a traslapar ligeramente con un extremo de las excitaciones de transferencia de carga (O-Mn) centradas en aproximadamente 10 eV [111, 112]. Las excitaciones de transferencia de carga en MnO están plenamente identificadas pues, Butorin *et al* no reproducen esas estructuras con su modelo atómico (solo reproducen las excitaciones d-d) [111] y Ghiringhelli *et al* si lo hacen con el modelo SIAM que incluye explícitamente “hibridación” entre O y Mn [112]. Del trabajo de Matsubara y Kotani queda

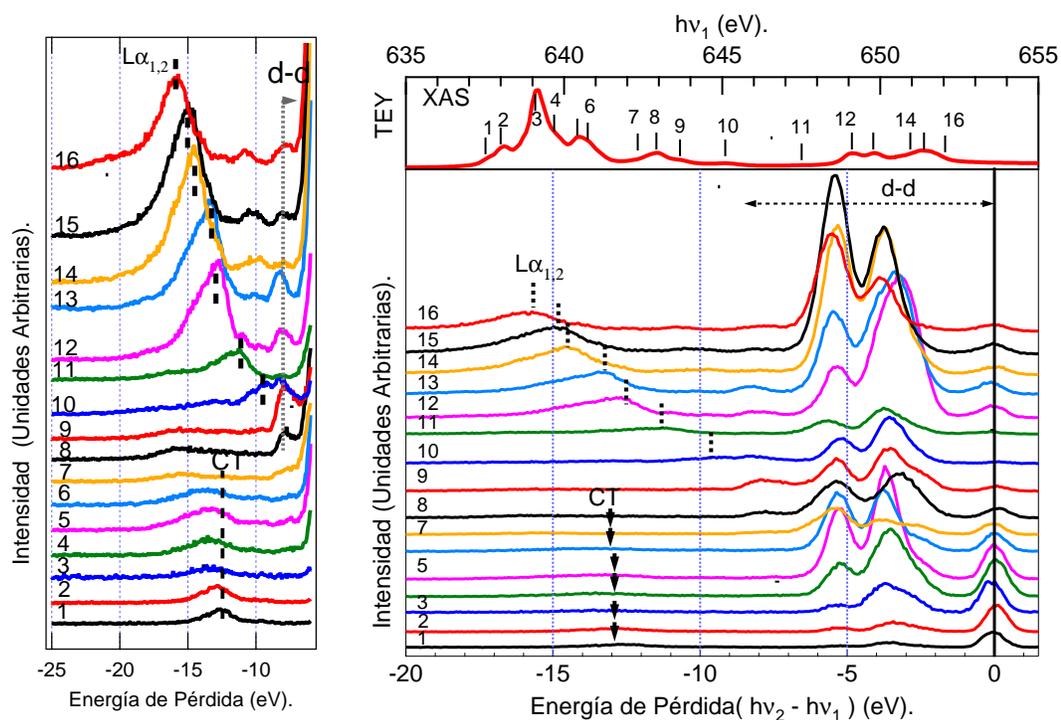


Figura 5.6: Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel izquierdo: Vista ampliada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ .

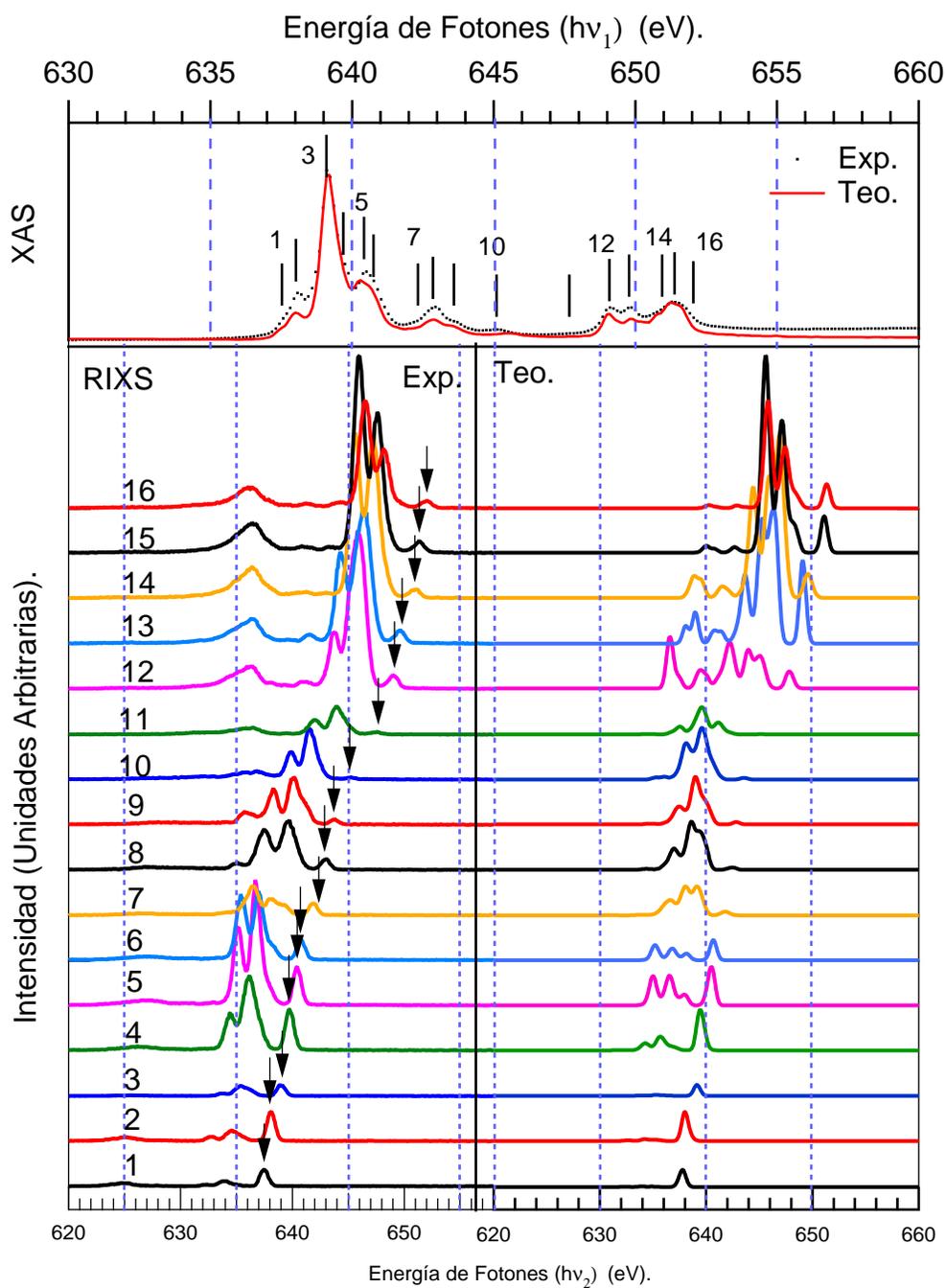


Figura 5.7: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel inferior: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida.

claro que si el parámetro de transferencia de carga  $\Delta_{CT}$  crece las excitaciones d-d se separan de las excitaciones de transferencia de carga [113]. En el capítulo previo dedujimos los parámetros de transferencia de carga para los  $MF_2$  a partir del trabajo de Zaanen y Sawatzky [31] donde se argumenta que el parámetro de transferencia de carga es aproximadamente 3 eV mayor para los fluoruros que para los óxidos. De aquí se desprende el por qué en el  $MnF_2$  las excitaciones de transferencia de carga están bien separadas de las excitaciones d-d en comparación a lo reportado para el  $MnO$ . Con base a este razonamiento esperamos un comportamiento similar para los demás difluoruros en comparación a los correspondientes óxidos. Otro punto que es importante resaltar es que, en  $MnO$ , al igual que en  $MF_2$ , cuando se excita en  $L_3$  el elástico domina mientras que cuando se excita en  $L_2$  las excitaciones d-d son las más prominentes.

En la Figura 5.7 se muestra una comparación entre los resultados de las mediciones RIXS (panel izquierdo) y un cálculo LFM (panel izquierdo) para energías selectas del espectro TEY de (panel superior)  $Mn^{2+}$  en  $MnF_2$ . Las barras y los números en el espectro XAS y en el mapa RIXS (paneles inferiores) indican las energías de excitación. Sobre esta comparación (5.7) debemos recordar primero que el cálculo LFM no reproduce ni las excitaciones de transferencia de carga ni los canales de fluorescencia normal ( $L_{\alpha,\beta}$ ). Se ha demostrado que, aunque en los espectros XAS las excitaciones de transferencia de carga están suprimidas estas son importantes en los espectros RIXS [2], con lo que la validez del modelo LFM se limita solo a la descripción de las excitaciones d-d. Por ello, a pesar de que el espectro XAS de  $Mn^{2+}$  es reproducido satisfactoriamente el cálculo LFM no tiene el mejor acuerdo con los mapas RIXS. No deja de llamar la atención que en estos materiales altamente iónicos los procesos de transferencia de carga LMCT (F-M) sean importantes, lo cual confirma por otro lado la relevancia de las correlaciones electrónicas en el enlace en estos materiales.

En general el cálculo reproduce la posición de las excitaciones d-d, no así la intensidad relativa entre estas y el elástico. Esto es especialmente claro alrededor de  $L_3$  (1 – 6) y las energías 12 y 13 en  $L_2$ . El cálculo predice de manera muy satisfactoria la posición e intensidades relativas entre las excitaciones d-d y el elástico en la región intermedia entre  $L_2$  y  $L_3$  (8 – 11). Algo similar ocurre para la parte final de las excitaciones en  $L_2$  (14 – 16). No queda claro el por qué el acuerdo para 12 y 13 es pobre, esto puede atribuirse a que

los parámetros escogidos para simular el espectro XAS, aunque reproducen muy bien el espectro, no son los adecuados. Lo anterior ya que, Jiménez *et al* demostraron que esas estructuras en  $L_2$  aparecen como consecuencia de la inclusión del campo cristalino en el cálculo [90]. Entonces, como diferentes parámetros pueden dar origen a estas estructuras, diferentes estados podrán poblarse dependiendo de las transiciones posibles según las reglas de selección y el complicado cruce de niveles que se origina por la inclusión del campo cristalino.

### 5.0.17. $Fe^{2+}$ .

A continuación se presentan los resultados RIXS para  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ . Hasta donde tenemos conocimiento solo unos pocos trabajos se han hecho sobre los procesos de emisión resonante en  $Fe$  cerca de las orillas  $L_{2,3}$ . Hemos encontrado un trabajo de emisión normal relativamente reciente sobre  $FeF_2$  [86], otro sobre el también altamente correlacionado  $Fe_2O_3$  [94] y sobre la estructura electrónica en los nuevos superconductores de  $Fe$  [93]. Estos últimos materiales han atraído enormemente la atención de manera reciente por presentar el fenómeno de superconductividad a temperaturas de hasta  $55^\circ K$ . De hecho Yang y colaboradores [93] demostraron, comparando espectros XAS y RIXS en  $Fe$  metálico y  $Fe_2O_3$  con los correspondientes espectros de las familias 1111 y 122 (incluido el  $SmOFeAs$   $T_c = 55^\circ K$ ) que la correlación electrónica en los nuevos superconductores basados en  $Fe$ , a diferencia de los cupratos, es bastante débil. En este contexto es importante resaltar el poder de las espectroscopías de absorción y emisión para determinar cualitativamente de manera inequívoca la magnitud de la correlación electrónica. Una fuerte correlación electrónica se manifiesta en los espectros XAS mediante la aparición marcada de estructuras de multiplete y de transferencia de carga poco intensas. Por otro lado, una correlación débil se manifiesta en el espectro XAS mediante la ausencia de estructuras de multiplete, lo que implica que el hueco generado durante el proceso de absorción está bien apantallado por los electrones en la banda de valencia debido a la deslocalización de los electrones. Esto se observa en los espectros de absorción de los metales puros y se observó en menor grado en los superconductores de  $Fe$ . Por otro lado, en cuanto a los espectros RIXS, en los materiales altamente correlacionados se observan excitaciones d-d, que pueden ser atribuidas a procesos tipo “shake-up” entre otros, mientras que en los metales y materiales débilmente correlacionados el canal de emisión normal domina. Como veremos el

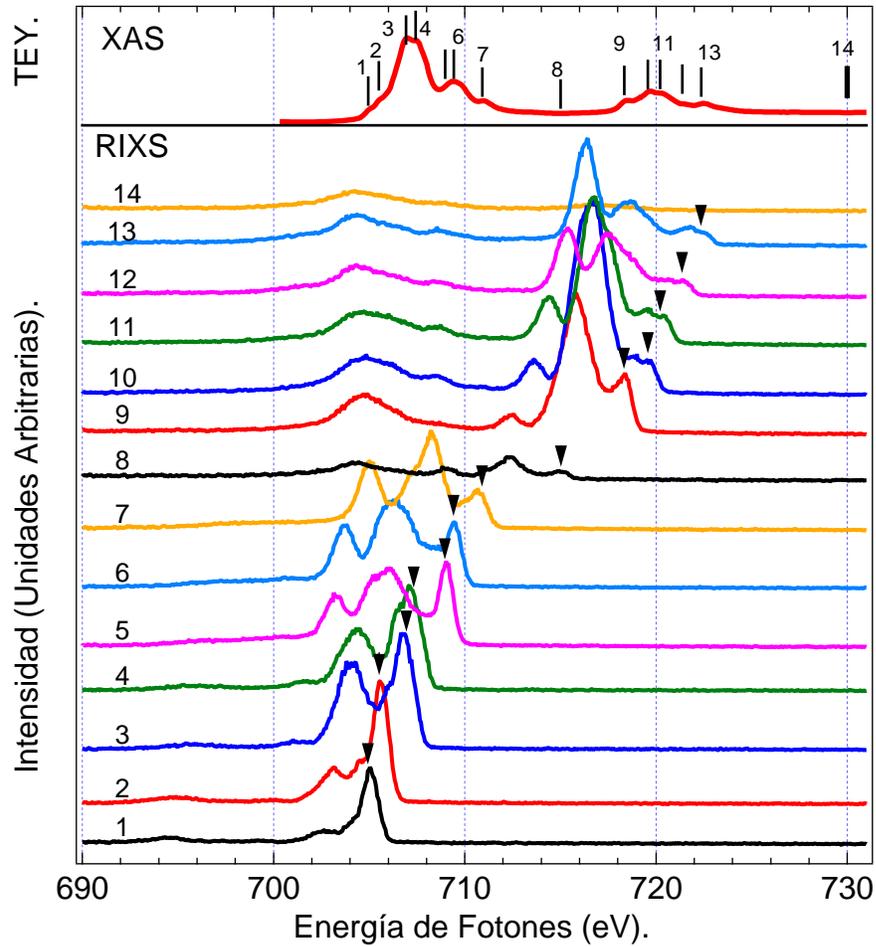


Figura 5.8: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos

perfil de los espectros de  $FeF_2$  corresponde con el de un material altamente correlacionado.

En la Figura 5.8 mostramos en el panel superior el espectro XAS en modo TEY de  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$  y en el panel inferior los espectros RIXS del mismo catión. Los números, las flechas y las barras permiten identificar las energías de excitación. Observamos cuatro grupos característicos de señales: 1) elásticos, 2) excitaciones d-d, 3) transferencia de carga F-Fe (LMCT) y 4) canal de emisión normal. Este último puede identificarse en el espectro 14, obtenido a energía de fotones lejos de las resonancias y que da origen a las líneas  $L\alpha, \beta$ . Es claro que a medida que nos alejamos del umbral  $L_3$  (espectro 8) comienza a aparecer la señal  $L\alpha_{1,2}$  (705 eV) mientras que cuando excitamos el electrón  $2p$  al continuo (espectro 14) el llenado del hueco  $2p_{1/2}$  da lugar a la línea  $L\beta$ . Como en los casos anteriores llama la atención que los elásticos dominan el canal de decaimiento fluorescente cuando se excita alrededor de la orilla  $L_3$  (espectros 1-5). Seguido de esto, en la región intermedia (espectros 6-8) los elásticos disminuyen su intensidad relativa para que posteriormente las excitaciones d-d se vuelvan prominentes al excitar alrededor de la orilla  $L_2$ . La señal de transferencia de carga (LMCT) está presente claramente a bajas energías desde el espectro 1 hasta el 7, después se mezcla con el canal  $L\alpha_{1,2}$ .

En el panel derecho de la Fig. 5.9 se muestran los mismos espectros RIXS de la Fig. 5.8 en una escala de energía de pérdida o de corrimiento Raman. Esta se construye restando a la energía de los fotones incidentes, fija para un espectro RIXS, la energía de los fotones emitidos. En el panel izquierdo de la misma figura 5.8 se muestra una vista detallada de la región de las excitaciones de transferencia de carga y el canal  $L\alpha_{1,2}$ . En ambos paneles se pueden observar todas las señales mencionadas en el párrafo anterior así como su comportamiento al variar la energía de los fotones. Veamos, con los elásticos centrados en “cero” es más fácil identificar el comportamiento de estos en comparación con las excitaciones d-d: al rodear de  $L_3$  los elásticos son más intensos que las excitaciones d-d; posteriormente se “apagan” en la región intermedia y las excitaciones d-d comienzan a ganar relevancia hasta dominar cuando se excita alrededor de la orilla  $L_2$ . Claramente los elásticos son asimétricos, lo cual implica que se mezclan con las excitaciones d-d y otro tipo de excitaciones que van más allá del alcance de este trabajo y nuestro modelo de estudio. En la misma Fig 5.9, y en relación a las excitaciones d-d, es claro que se extienden hasta  $-7$  eV. Nuestra resolución de alrededor de 0,9 eV, determinada directamente del ancho completo a media

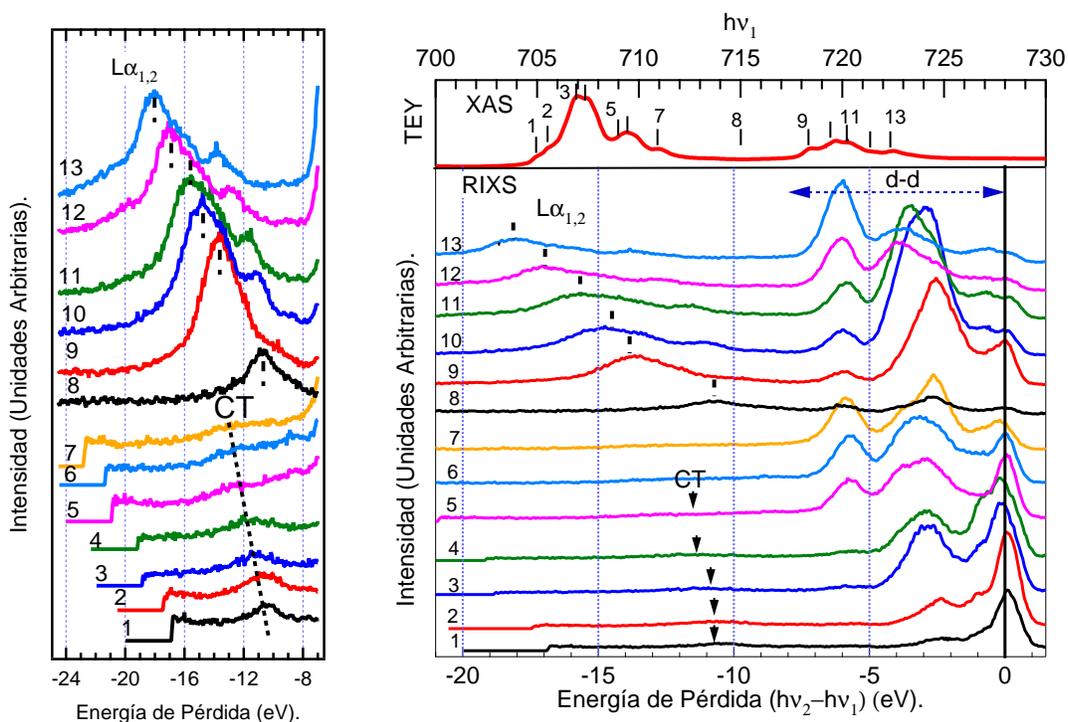


Figura 5.9: Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_3$  y  $L_2$ . Panel izquierdo: Vista ampliada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ .

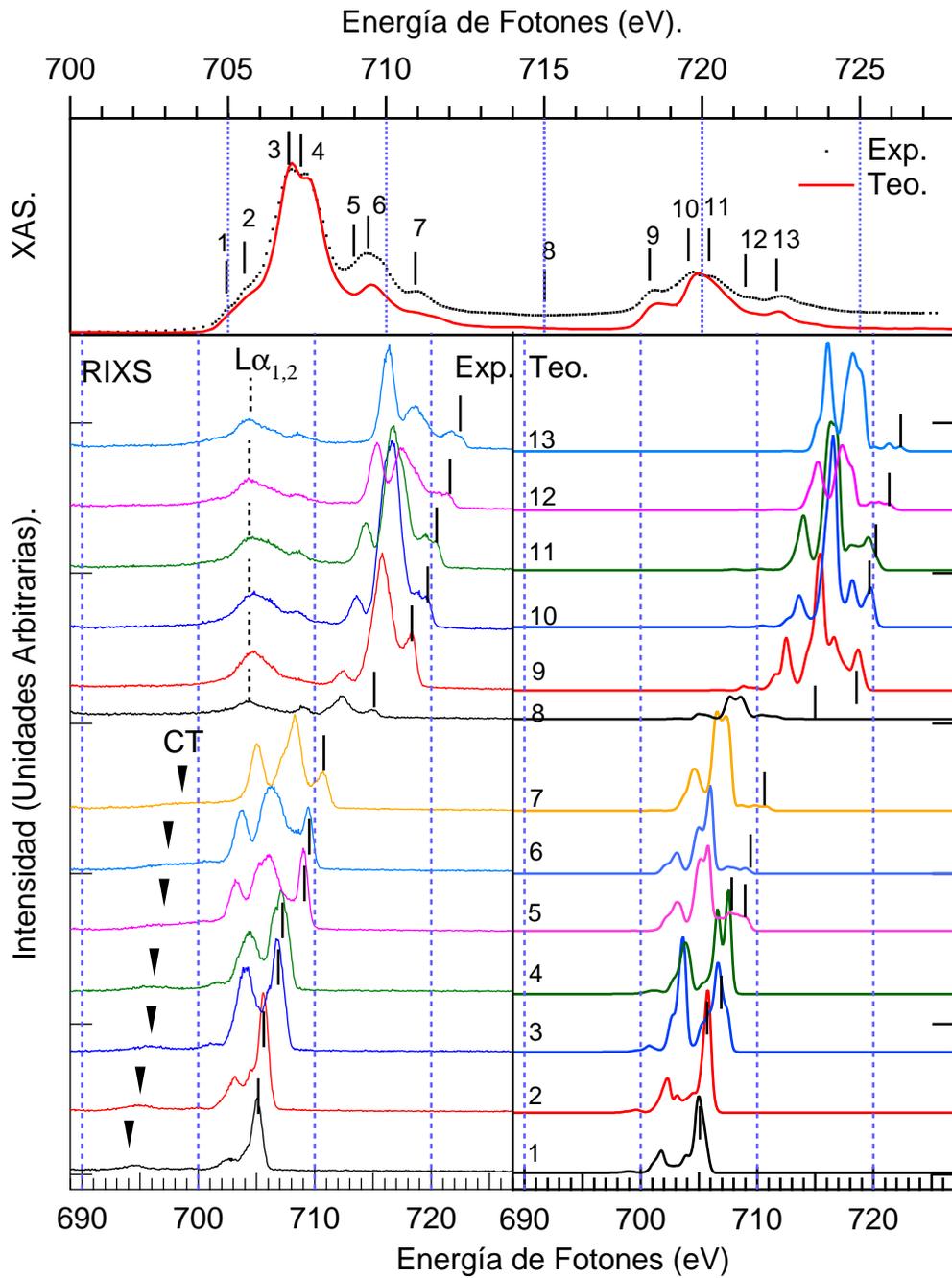


Figura 5.10: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Fe^{2+}$  en  $FeF_2$ . Panel inferior: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida.

altura (FWHM) en los elásticos, limita nuestra capacidad de observar los tres grupos de excitaciones d-d con más detalle. Aún así es claro que el primer grupo de excitaciones d-d cerca del elástico domina alrededor de  $L_3$ . En la región intermedia el segundo y tercer grupos (hacia energías más negativas) comienzan a ganar relevancia para que, finalmente cuando se excita al final de  $L_2$  (espectros 12 y 13) el tercer grupo de señales domine. En relación a las excitaciones de transferencia de carga de  $F$  a  $Fe$  claramente migran hacia energías más negativas, o en otras palabras su energía parece aumentar de estar centrada en  $\approx 10$  eV en el espectro 1 a  $\approx 12$  en el espectro 5. Pareciera como si a partir del espectro 6 estas comienzan a mezclarse con el canal de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$ ; no solo eso, pareciera como si después perdieran energía y comenzaran a manifestarse como el hombro que aparece a la derecha del canal  $L\alpha_{1,2}$  en los espectros 10 a 13.

Como hemos mencionado a lo largo de este trabajo, nuestro modelo no puede reproducir ni los canales de fluorescencia normal ni las excitaciones de transferencia de carga (LMCT). Sin embargo por ello mismo es útil para identificar el origen de las excitaciones en los espectros, en particular en estos de  $FeF_2$ . En la Figura 5.10 se muestran los resultados del cálculo LFM para  $Fe$  en  $FeF_2$  comparados con los resultados de nuestras mediciones RIXS para el mismo catión. La asignación de las estructuras discutida en los párrafos superiores está confirmada. En relación a las excitaciones d-d podemos ver que el acuerdo entre teoría y experimento es excelente. El comportamiento descrito en relación a las intensidades relativas entre los elásticos y las excitaciones d-d es muy bien descrito salvo diferencias sutiles. Pareciera como si, aunque el cálculo pone bien los grupos de excitaciones d-d estas necesitaran convolucionarse por una ventana más ancha, lo que implica que la separación entre ellas es ligeramente mayor en el cálculo que lo observado en el experimento.

### 5.0.18. $Co^{2+}$ .

En esta parte del trabajo discutiremos la estructura del mapa RIXS de  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ . Hemos encontrado poco en relación a experimentos RIXS  $2p3d$  en compuesto de  $Co^{2+}$  [114, 115], y nada sobre  $CoF_2$ . Como sabemos los compuestos de Cobalto se ubican en la región intermedia del diagrama ZSA de compuestos de metales de transición. Esto quiere decir que estos compuestos pueden ser aislantes de transferencia de carga o tipo Mott de-

pendiendo de la magnitud relativa de las excitaciones involucradas.

En la Figura 5.11 se muestran los resultados del mapa RIXS de  $Co^{2+}$  para  $CoF_2$ . Como en los casos anteriores en el panel superior se muestra el espectro XAS en modo TEY de  $Co^{2+}$ . Las barras numeradas muestran las diferentes energías de excitación para adquirir los espectros RIXS que se muestran en el panel inferior de la misma figura. Todos los espectros fueron registrados con el detector en 2do orden, lo cual ayuda a incrementar la dispersión de las líneas y por lo tanto la resolución. Lo anterior implica que si los fotones son emitidos a 780 eV, el detector es puesto para detectar fotones con energía de  $\approx 390$  eV. Los espectros 1-7 fueron adquiridos previamente al grupo de espectros 8-12, y claramente la resolución de los primeros ( $\approx 0,6$  eV FWHM) es mejor que la de los últimos ( $\approx 0,7$  eV FWHM). En parte la discrepancia se debe a que los primeros espectros fueron adquiridos usando otro detector. En los espectros las señales características observadas en los sistemas previos son observadas: 1) elásticos, 2) excitaciones d-d, 3) señales de transferencia de carga y 4) los canales de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$  (7-12) y  $L\beta_1$  (12). En algunos casos multiplicamos por un factor de 2 los espectros RIXS para hacer evidentes estructuras que de otra manera no serían visibles. Podemos ver que las excitaciones d-d están muy bien resueltas pero las excitaciones de transferencia de carga no se ven claramente, afortunadamente tenemos también datos de la segunda corrida experimental alrededor de  $L_3$  donde las señales de transferencia de carga se aprecian mejor.

En la Figura 5.12 del lado derecho se muestra el mapa RIXS completo en una escala de energía de pérdida mientras que del lado izquierdo se muestra una vista ampliada de la región de transferencia de carga F-Co y fluorescencia normal  $L\alpha$ . En el panel izquierdo de la misma Figura podemos ver que en las etiquetas numeradas que refieren a las energías de excitación algunas presentan un asterisco. Esto quiere decir que en estos espectros tenemos mediciones para la misma energía en dos corridas experimentales. En los espectros con asterisco (1-4,6) las líneas punteadas corresponden a la misma corrida experimental de los espectros 8-10. Podemos entonces ver la diferencia en resolución entre ambas corridas experimentales. Las excitaciones d-d están bien resueltas y separadas de las excitaciones de transferencia de carga (F-Co). Las primeras se extienden desde el lado izquierdo del elástico hasta  $\approx 8$  eV y las segundas (más visibles en el panel izquierdo) comienzan centradas en  $-10$  eV (espectro 1\*) para moverse hasta  $\approx 12$  eV en el espectro 6.

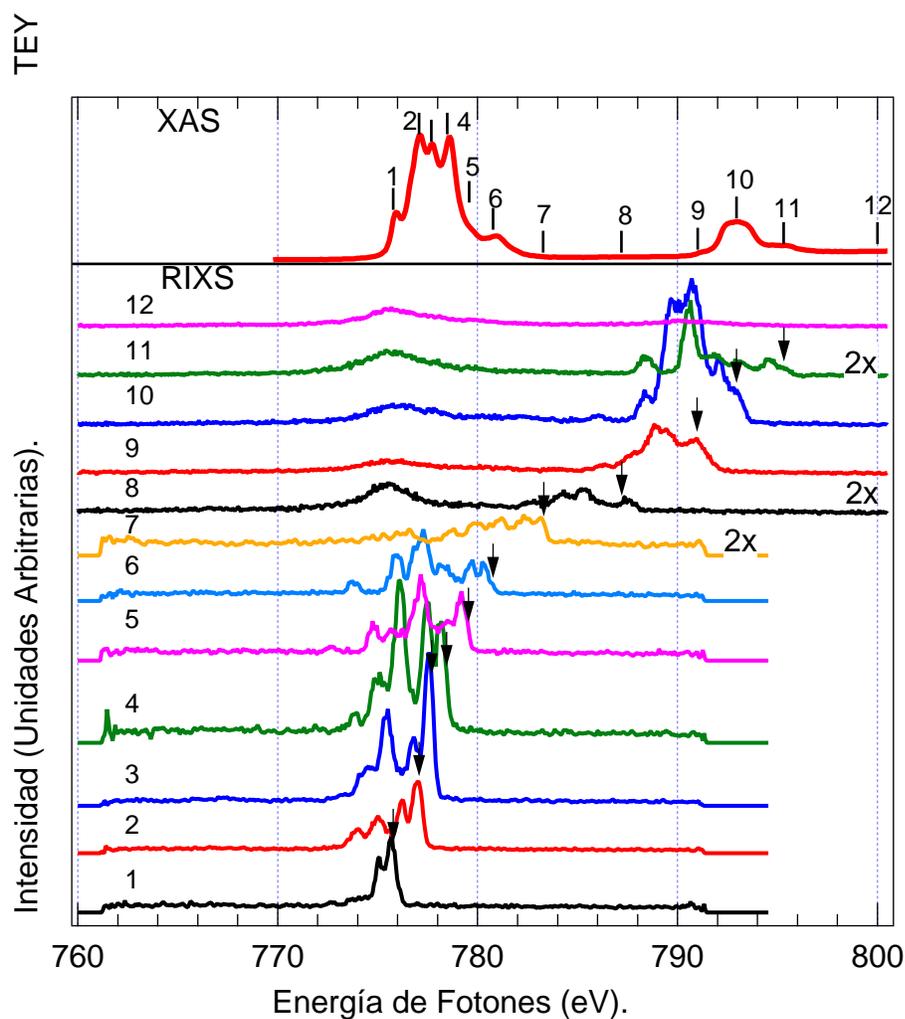


Figura 5.11: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos

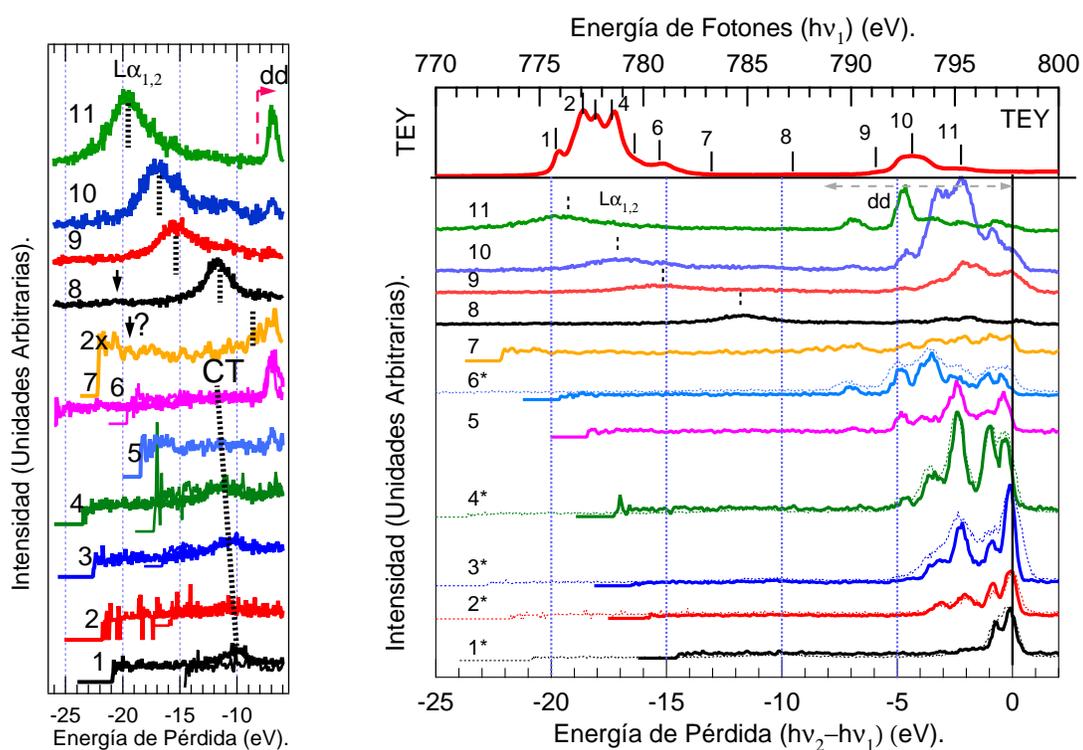


Figura 5.12: Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel izquierdo: Vista ampliada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$ .

Así mismo, el canal de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$  comienza a manifestarse a apartir del espectro 7, donde parece mezclarse con la excitación d-d centrada en  $-7$  eV. En esta Fig. 5.12 los espectros 7, 8 y 11 no fueron multiplicados por el factor de 2 como en la Fig. 5.11. En relación a las excitaciones d-d queda claro, que a diferencia de los compuestos anteriores la separación entre el canal canal elástico y los inelásticos d-d se estrecha llegando a mezclarse. Como en los casos anteriores el elástico domina cerca de  $L_3$  (espectros 1-3), se “apaga” cerca en la región intermedia de  $L_{2,3}$  para después “encenderse” cerca de  $L_2$ , donde las excitaciones d-d gana relevancia nuevamente.

Por último, en la Fig. 5.13 se muestran resultados de nuestro cálculo LFM para  $Co^{2+}$  en un ambiente de simetría  $D_{4h}$  ( $CoF_2$ ). En el panel superior tenemos el espectro XAS en modo TEY de  $Co^{2+}$  en  $CoF_2$  (línea de puntos) y su comparación con el cálculo LFM (línea sólida). En el panel inferior del lado izquierdo los resultados de las mediciones RIXS mientras que del lado derecho los resultados del cálculo correspondiente para algunas energías seleccionadas. Los números permiten identificar las energías de excitación con los espectros, mientras que la etiqueta 2x indica que esos datos fueron multiplicados por un factor de 2 para mayor claridad.

Bien, el acuerdo con entre teoría y experimento es muy bueno, los datos teóricos fueron convolucionados por una ventana triangular con una ancho completo (FWHM) igual al estimado en la corrida experimental de los espectros 8-11. Sin embargo, aunque los datos experimentales en  $L_3$  tiene mayor resolución es claro que el cálculo pone las estructuras correctas e incluso las intensidades relativas. Insistimos en que los cálculos LFM no reproducen excitaciones de transferencia de carga ni los canales de fluorescencia normal. En este punto es interesante hacer una comparación con resultados RIXS en el umbral 2p para  $Co$  en  $CoO$  [114]. En este trabajo el grupo de Joseph Nordgren comparó los resultados de sus mediciones en las orillas  $L_{2,3}$  de  $Co$  con resultados de un cálculo SIAM que incluyó multipletes atómicos y el efecto de la hibridación  $F2p - Co3d$ . Este tipo de cálculo reproduce satisfactoriamente excitaciones d-d y de transferencia de carga (LMCT) más no los canales de fluorescencia normal [114]. Con este mismo cálculo reprodujeron relativamente bien el espectro XAS de  $Co$ . Como resultado de su análisis determinaron que el hombro a altas energías en  $L_3$  (en el espectro XAS, que es el estado intermedio RIXS) se debe a transferencia de carga. Esta señal de transferencia de carga es visible a lo largo de todos los espectro RIXS adqui-

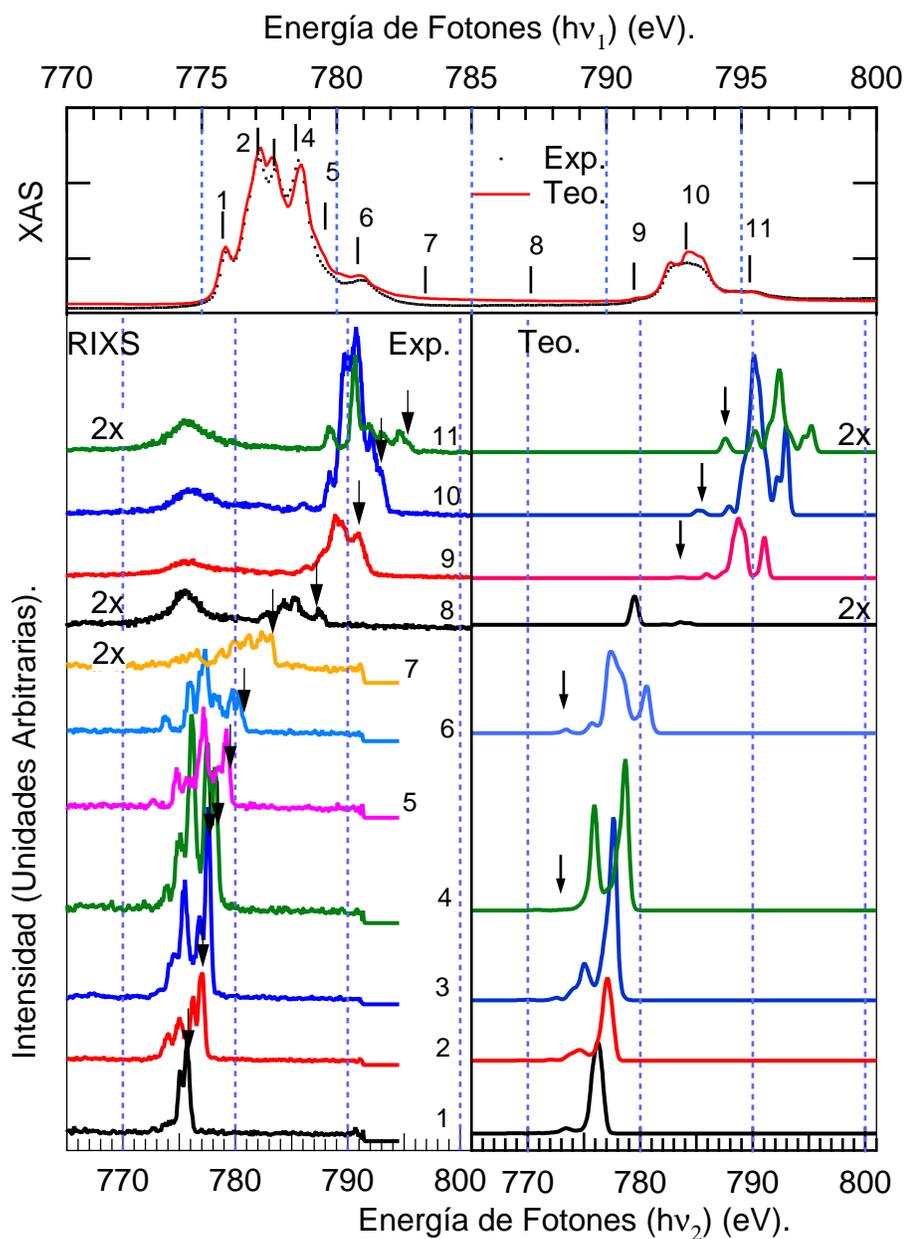


Figura 5.13: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{CoF}_2$ . Panel inferior: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida.

ridos en  $L_3$  y va desde  $-5$  hasta  $-9$  eV. Posteriormente cuando excitaron a la energía de fotones correspondiente al satélite XAS en  $L_3$  y midieron el espectro RIXS observaron un incremento dramático en la señal fluorescente correspondiente. Esta estructura o excitación, prácticamente se alinea en el espectro RIXS con el canal de fluorescencia normal ( $L\alpha_{1,2}$ ), sin embargo un anaálisis cuidadoso acompañado de un cálculo robusto permitió separar la excitación de transferencia de carga del canal fluorescente. Esta excitación de transferencia de carga fue etiquetada como  $3d^8\bar{L}^{-1}$ , lo que quiere decir que un electrón de  $O$  pasó al sitio de  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ). Conectando la discusión anterior con nuestro sistema en estudio, nosotros tenemos que la excitación de transferencia de carga aparece centrada en el espectro 1 en  $\approx 10$  eV, y la excitación se mueve hacia altas energías al incrementarse la energía de excitación (espectros 2-7 en panel izquierdo de Fig. 5.12). Considerando el análisis de Magnuson *et al* [114], cuando excitamos en el satélite  $L_3$  (energías y espectros 5 y 6) deberíamos observar un incremento dramático en alguna señal. Esto nos permitirá adjudicar la excitación en nuestro sistema y corroborar su interpretación. Analizando el panel izquierdo de la Fig. 5.12 podemos ver que efectivamente hay una señal que incrementa su intensidad para estas energías, la estructura a  $-7$  eV. Sin embargo, esta estructura no puede ser de transferencia de carga porque es reproducida por nuestro cálculo LFM que no incluye efecto de transferencia de carga (ver Fig. 5.13). Además de que esta excitación aparece a energías superiores (9-11). Esta excitación indiscutiblemente tiene carácter d-d pues es reproducida por nuestro cálculo y está indicada por flechas en el panel derecho de la Fig. 5.13. Llama la atención en la energía de excitación 7 un incremento en la señal fluorescente al final del espectro correspondiente, misma que de existir parece persistir hasta el espectro 8. Estas observaciones están indicadas en el panel izquierdo de la Figura 5.12 por flechas y un signo de interrogación. Desafortunadamente no tenemos datos de la segunda corrida experimental a la energía de excitación 7. De cualquier manera es poco probable que este incremento en la señal al final del espectro 7 se debiera a una excitación de transferencia de carga porque en el espectro XAS esta energía (7) no corresponde con ninguna resonancia o satélite (ver Fig. 5.11).

### 5.0.19. $Ni^{2+}$ .

Por razones históricas el óxido de níquel (NiO) es por mucho el más estudiado de los compuestos de metales de transición. Lo anterior es cierto tam-

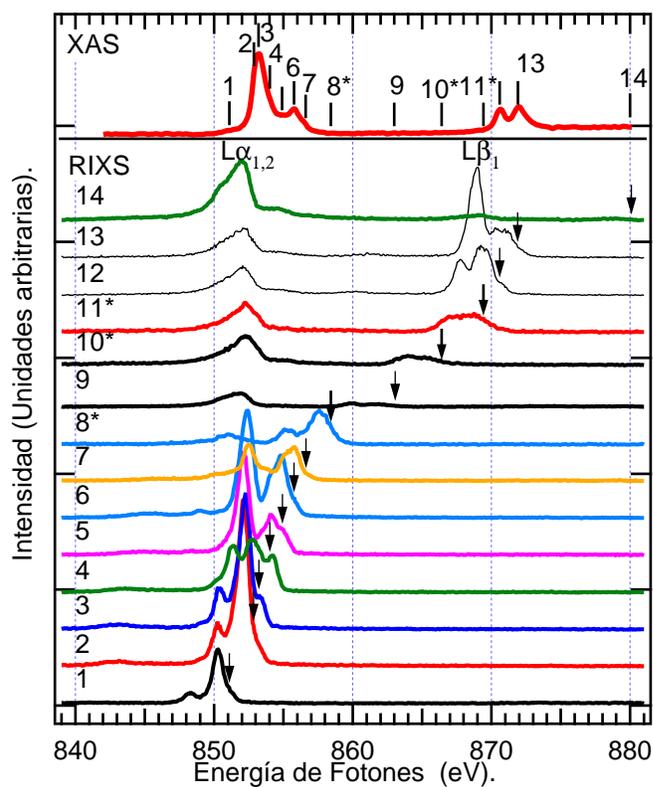


Figura 5.14: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ , las barras verticales numeradas refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior: Espectros RIXS obtenidos a las diferentes energías de excitación, las flechas indican la posición de los picos elásticos

bién usando RIXS [116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123]. Por ejemplo, combinando XAS, RIXS con resultados obtenidos de cálculos usando el modelo de impurezas de Anderson (que incluyen multiplete atómico, efecto del campo cristalino, hibridación Ni-O y transferencia de carga) [116, 117, 118, 119, 120] en NiO ha sido posible identificar las excitaciones d-d, las excitaciones de transferencia de carga de O a Ni (cuya energía está cerca del canal de fluorescencia normal en RIXS) [116, 117, 118, 119, 120] e incluso transiciones donde el espín se invierte durante la transición [121, 122]. Especialmente se identificaron los límites inferior y superior de dicha banda de transferencia de carga [118, 120]. El peso relativo de las configuraciones en el estado base para NiO fué estimado en 82 % y 18 % para  $3d^8$  y  $3d^9 \underline{L}$  respectivamente [117]. Las excitaciones de transferencia de carga tienen asociada en el estado inicial la configuración  $3d^9 \underline{L}$  asociada a la energía  $\Delta_{CT}$ . Esta energía corresponde a la diferencia en energía entre los centros de gravedad de la configuración  $3d^9 \underline{L}$  y la configuración  $3d^8$  para  $Ni^{2+}$  en el estado base. Por esta razón aunque el mejor acuerdo entre cálculo y experimento ocurre para  $\Delta_{CT} = 3,5 \pm 0,5$  eV, en el espectro RIXS de NiO se aprecia que el límite inferior de la banda de transferencia de carga aparece alrededor de 6 eV con respecto al elástico. Aquí  $\underline{L}$  representa el hueco dejado en la banda de O al transferirse la carga al sitio de Ni.

En comparación con  $NiO$  el  $NiF_2$  ha sido estudiado muy poco, por lo mismo es interesante establecer comparaciones entre ambos sistemas. Sabemos que la energía de transferencia de carga en NiO es aproximadamente 3 eV menor que en  $NiF_2$  y que esta diferencia sistemática aplica a todos los óxidos de los metales de transición [31] en comparación con los difluoruros. Esto implica que las excitaciones de transferencia de carga que en NiO estaban bien separadas de las excitaciones d-d pero muy cerca del canal de fluorescencia normal en los espectros RIXS, en  $NiF_2$  estén bastante más separadas de las excitaciones d-d y se distingan del canal de fluorescencia normal. Esto último se puede apreciar en las Figuras 5.14 y 5.15. Las excitaciones de transferencia de carga en NiO (límite superior de la banda e inferior [118, 120]) comiezan a manifestarse en el espectro RIXS al excitar en altas energías de  $L_3$  y alcanzan su máximo cuando se excita (XAS) en el satélite localizado entre  $L_2$  y  $L_3$  en el espectro XAS. En  $NiF_2$  no observamos este satélite en el espectro XAS entre  $L_2$  y  $L_3$ . Esto es consistente con el hecho de que el espectro XAS de Ni en  $NiF_2$  es descrito satisfactoriamente en términos de la teoría del multiplete atómico que no incluye transferencia de carga y con el hecho de que la energía de transferencia de carga en  $NiF_2$

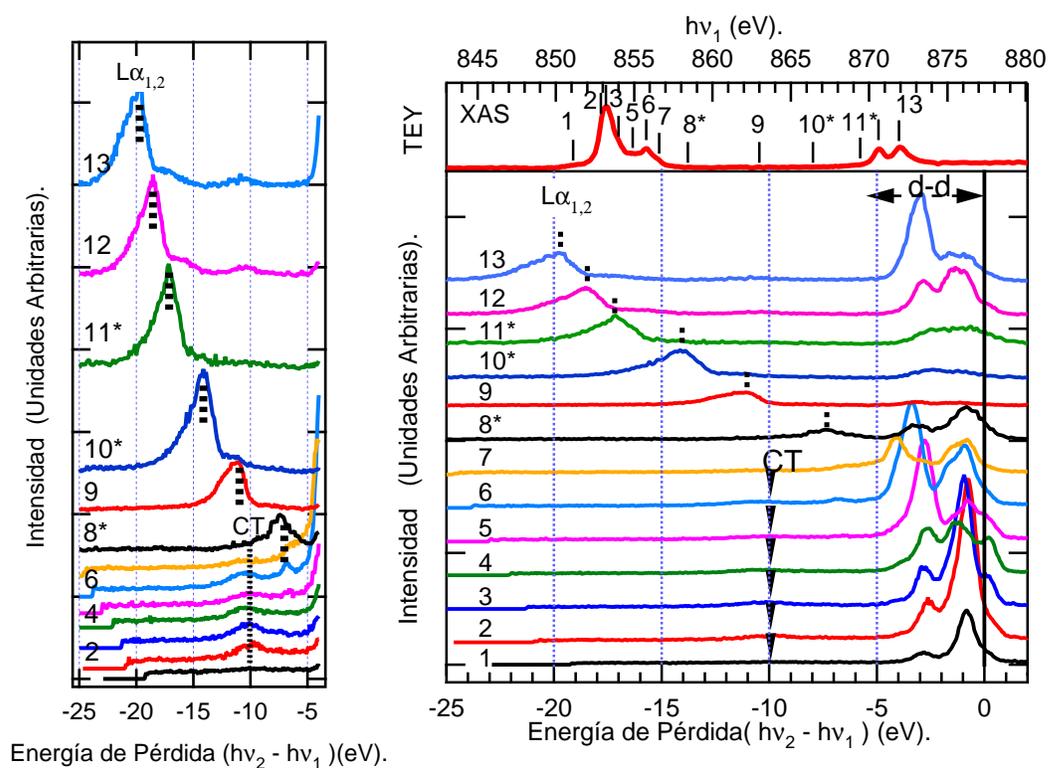


Figura 5.15: Panel superior derecho: Espectro XAS en modo TEY de  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ , Panel inferior derecho: Espectros RIXS graficados en términos de la energía de pérdida. Los números refieren energías de excitación RIXS alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel izquierdo: Vista ampliada en la región de las excitaciones de transferencia de carga (CT) de  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ .

es mayor que en NiO.

NiO se sabe es un aislante de transferencia de carga cuya brecha de conductividad es  $\approx 4,3$  eV [118]. De nuestro análisis sobre los espectros XAS y XES en la orilla K de flúor encontramos que la brecha de conductividad ( $\Delta_{CT}$ ) es del orden de 8,3 eV, si nosotros restamos los 3 eV al valor de  $\Delta_{CT}$  de  $NiF_2$  encontramos un valor de  $\approx 5$  para  $\Delta_{CT}$  de NiO. Este valor no está muy lejos del estimado usando el modelo SIAM ni del observado experimentalmente.

Por otro lado, Matsubara *et al* demostraron que el satélite XAS y las estructuras de transferencia de carga en RIXS, obtenidas con el modelo SIAM, desaparecen cuando la energía de transferencia de carga toma el valor de 6 eV. Ellos encontraron que el valor que mejor reproduce los espectros es  $\Delta_{CT} = 3,5 \pm 0,5$  eV. Todo lo anterior es consistente con la ausencia del satélite de transferencia de carga en el espectro XAS y las estructuras asociadas en los espectros RIXS de  $MF_2$ . La ausencia del satélite XAS entre  $L_2$  y  $L_3$  así como el favorable acuerdo entre teoría del multiplete y experimento puede observarse en la Figuras 5.14, 5.15 y 5.16. Kotani y Okada en un trabajo sobre el perfil de las líneas de emisión 2p y sus satélites en XPS para los difluoruros usando un modelo de “cluster” con interacción de dos configuraciones considerando hibridación Ni-F encontraron que para  $NiF_2$ ,  $\Delta_{CT} = 8,4$  eV y que el estado base de  $NiF_2$  es una mezcla de 92%  $3d^8$  y 8%  $3d^9 \underline{L}$  [2, 27], el peso de las mismas configuraciones en NiO fué estimado en 82% y 18% [117]. Este valor para  $\Delta_{CT}$  es bastante cercano del valor que nosotros encontramos para  $NiF_2$  de nuestro análisis de los espectros XAS y XES de la orilla K de flúor ( $\Delta_{CT} = 8,3$  eV). Lo cual nos hace pensar que las configuraciones (y su peso relativo) empleadas para describir el estado base de Ni en  $NiF_2$  son adecuadas.

Ghiringhelli estimó un valor para 10 Dq en NiO a partir de la separación entre el elástico y la primera excitación d-d en  $\approx 1,1$  eV. Esta aproximación es únicamente válida en compuestos octaédricos de  $Ni^{2+}$  porque los seis orbitales  $t_{2g}$  están ocupados y hay dos vacancias en los orbitales  $e_g$ , de manera que cualquier transición d-d es de orbitales  $t_{2g}$  a  $e_g$ . En los otros difluoruros la posibilidad de que las transiciones den lugar a diferentes multiplicidades de espín impide este acercamiento. Siguiendo esta aproximación encontramos que el valor de 10 Dq para  $NiF_2$  es de  $\approx 1$  eV, mismo que está cerca del

estimado en  $\approx 1,5$  por LFM al modelar el espectro XAS de  $Ni^{2+}$ .

En la Figura 5.14 observamos en el panel superior el espectro XAS de Ni alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . En el panel inferior se aprecian los espectros de emisión (RIXS 1-13, NXES 14) a las energías de excitación representadas por las barras verticales numeradas en el espectro XAS. Las flechas representan la posición de los elásticos. Todos los espectros RIXS fueron adquiridos con el detector en segundo orden de la radiación, esto es por decir los fotones a  $\approx 850$  eV fueron detectados por el detector a  $\approx 425$  eV. Este procedimiento permite incrementar la resolución notablemente. Las etiquetas numeradas con asteriscos ( $8^*$ ,  $10^*$  y  $11^*$ ) corresponden a espectros RIXS adquiridos detectando fotones en el primer orden de la radiación. Estos fueron adquiridos en una corrida previa a los espectros a alta resolución (etiquetas sin asteriscos) y se muestran para completar el mapa. Claramente la intensidad y perfil de las estructuras observadas en los espectros varían con la energía de los fotones. Otro aspecto notable de los espectros, en especial al comparar con los espectros de los materiales previos, es que los elásticos están muy cerca de las excitaciones d-d. El espectro 14 corresponde al canal de fluorescencia normal que corresponde al decaimiento de las transiciones  $2p^5 3d^8 \rightarrow 3d^7$  en donde el electrón 2p termina en el continuo. Podemos ver que a partir del espectro  $8^*$  comienza a aparecer una señal alrededor de 851.5 eV que corresponde con el canal de emisión normal  $L\alpha_{1,2}$ . El espectro  $8^*$  corresponde en energía con el satélite de transferencia de carga en NiO, y de hecho la estructura a 851.5 eV parece estar un poco corrida hacia bajas energías. Desafortunadamente el espectro  $8^*$  no fue adquirido en la misma corrida experimental lo cual no nos permite concluir al respecto.

Los mismos espectro RIXS de la Fig. 5.14 se presentan en una escala de energía de pérdida en los paneles derecho e izquierdo de la Fig. 5.15. En el panel derecho se aprecian los espectros en una escala que incluye todas las excitaciones observadas mientras que el panel izquierdo ofrece una vista ampliada de las excitaciones de transferencia de carga y el canal de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$ . De analizar estas figuras, en especial el panel izquierdo queda claro que las excitaciones d-d dominan de 0 a 5 eV. Estas excitaciones d-d como vimos cambian su intensidad relativa al cambiar la energía de los fotones incidentes. Llama la atención que hasta el máximo de  $L_3$  (espectro 3) la primera excitación d-d domina; después del máximo en  $L_3$  en el espectro 4 todas las estructuras debajo de los 5 eV tienen una intensidad comparable.

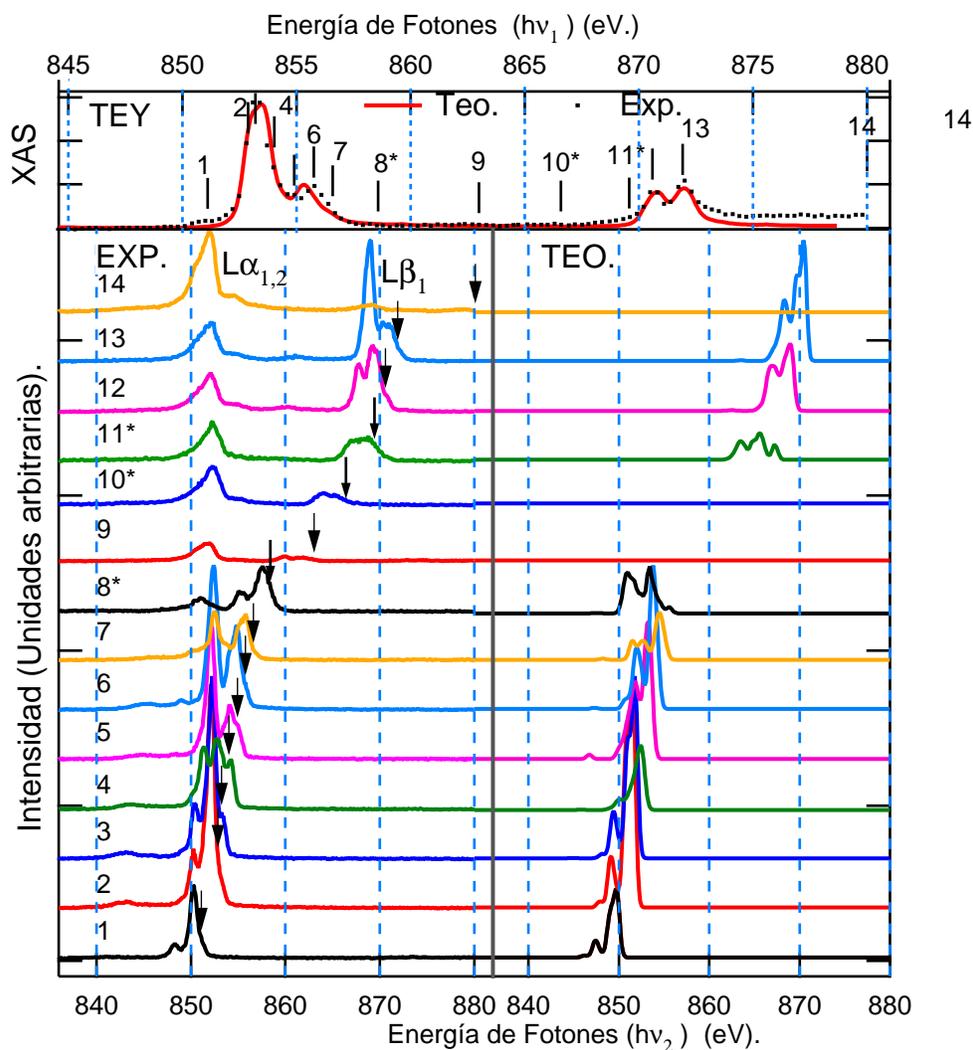


Figura 5.16: Panel superior: espectro XAS en modo TEY del  $Ni^{2+}$  en  $NiF_2$ . Panel inferior izquierdo: espectros RIXS experimentales. Panel inferior derecho: espectros RIXS calculados.

Cuando comenzamos a excitar alrededor del satélite de absorción (espectro 5) el grupo de estructuras centradas en  $\approx 2.7$  eV gana intensidad y para cuando llegamos al espectro 6 se mueven  $\approx 1$  eV hasta llegar a  $\approx 3.7$  eV. En el espectro 7, a medida que nos alejamos del satélite en  $L_3$  todas las estructuras d-d recobran una intensidad similar (como en el espectro 4) y el elástico prácticamente desaparece. Entre  $L_3$  y  $L_2$ , espectro 8\* a 11\*, las excitaciones d-d pierden intensidad (salvo en 8\*) y el canal de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$  gana relevancia. Podemos ver, si comparamos los espectros 10\* y 11\* con 12 como la resolución se incrementa notablemente al adquirir los espectros con el detector posicionado para captar los fotones en el segundo orden de la radiación: vemos en el espectro 12 las excitaciones d-d bien resueltas en comparación a las mismas en los espectros 10\* y 11\*. El comportamiento de las excitaciones d-d en  $L_2$  es similar al observado en  $L_3$ . Esto en el sentido de que al acercarnos por bajas energías (espectro 12) el primer grupo de excitaciones d-d ( $\approx 1$  eV) dominan y posteriormente (espectro 13) el segundo grupo de excitaciones cuando excitamos pasando la orilla de absorción.

En la misma figura, los segmentos de línea punteada corresponden al canal de fluorescencia normal  $L\alpha_{1,2}$ . Por otro lado las cabezas de flecha centradas  $\approx 10$  eV corresponden con las excitaciones de transferencia de carga F-Ni. Estas dos últimas excitaciones se aprecian con mayor claridad en el panel izquierdo de la figura 5.15. La presencia de las excitaciones de transferencia de carga es clara y llama la atención que se distingan también claramente en los espectros 12 y 13 después de que estas y el canal de fluorescencia normal se separan.

Por último, en la Fig. 5.16 se muestra una comparación de los espectros RIXS con resultados del cálculo LFM para  $Ni^{2+}$  en simetría  $D_{4h}$ . Podemos ver que el cálculo predice apropiadamente la posición y energía de las excitaciones d-d aunque no su intensidad relativa. Como en los casos anteriores el cálculo no incluye el canal de transferencia de carga ni el canal de fluorescencia normal. El acuerdo con el experimento es especialmente bueno para las primeras excitaciones en  $L_3$ . Como el cálculo LFM no predice ni las excitaciones de transferencia de carga ni el canal de fluorescencia, podemos confirmar que la estructura  $\approx 10$  eV (especialmente en los espectros 12 y 13) es de transferencia de carga. No queda claro el origen de la estructura en  $\approx 7$  eV en los espectros 5,6 y 7.

### 5.0.20. $Cu^{2+}$ .

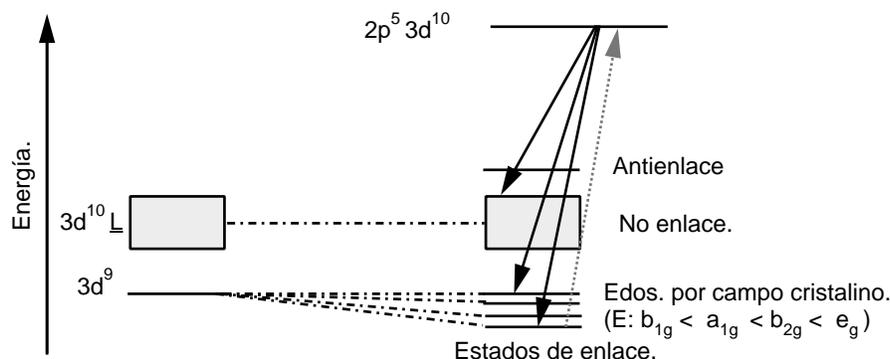


Figura 5.17: Esquema de niveles de energía para el catione  $Cu^{2+}$  en simetría  $D_{4h}$ .

En  $CuF_2$  tenemos que el Cu está en estado de oxidación 2+ con una configuración  $3d^9$ . Esta configuración tiene asociado un solo hueco con el término  $^2D_{5/2}$ . En simetría  $D_{4h}$  este hueco está en el orbital  $x^2 - y^2$ . Esto fué determinado por espectroscopía de absorción de rayos X con radiación polarizada en monocristales superconductores de cupratos que contienen planos CuO [2, 124]. Podemos extender esta conclusión a  $CuF_2$  pues ambos cristales tiene la misma simetría. En los cupratos la presencia de este hueco está directamente asociado al mecanismo de superconductividad. En la parte superior de las Figuras 5.18 y 5.19 se muestra el espectro de absorción de  $Cu^{2+}$  en  $CuF_2$ . Las dos estructuras principales corresponden a las orillas  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  al hueco 3d ( $2p^6 3d^9 \rightarrow 2p^5 3d^{10}$ ). No queda claro si la estructura satélite (etiquetada como 2) corresponde a una excitación de transferencia de carga o del multiplete. No debe sorprendernos que dada la relevancia de los cupratos superconductores la mayoría de los estudios por espectroscopías de rayos X en  $Cu^{2+}$  tiene que ver con estos materiales. De estos estudios sabemos que la configuración  $d^9$  está fuertemente mezclada con la configuración  $3d^{10}\underline{L}$ , donde  $\underline{L}$  representa un hueco en la capa 2p del ligando. Según la literatura el peso de la configuración  $3d^9$  es del 60 % [2, 125]. En el caso de  $CuF_2$  también esperamos cierta covalencia (hibridación), aunque en menor grado dado

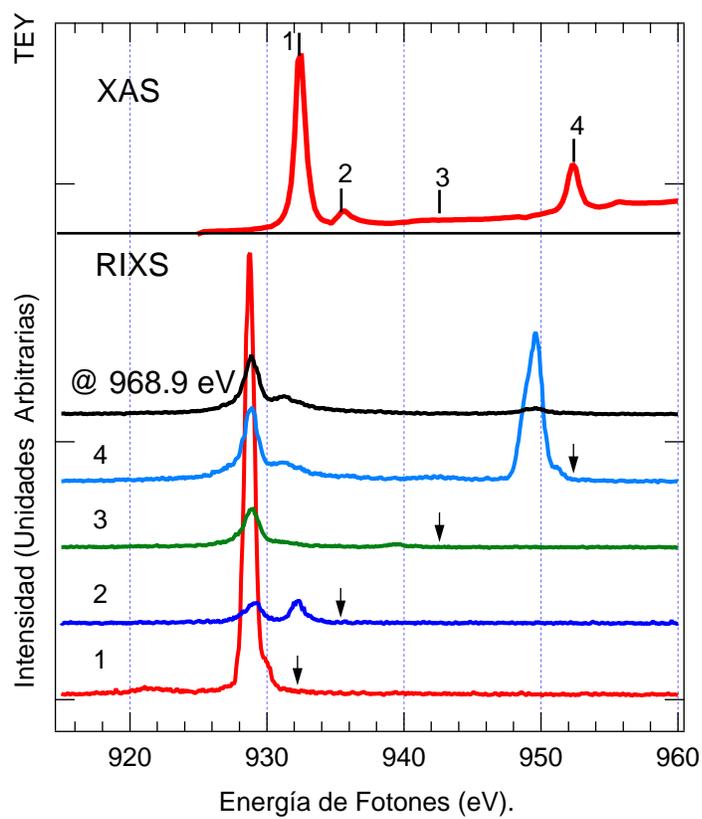


Figura 5.18: Panel superior: espectro XAS de Cu alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior: Espectros de emisión (RIXS y XES) a energías de excitación selectas. Las flechas indican la posición de los elásticos.

que la energía de transferencia de carga ( $\Delta_{CT}$ ) aumenta en comparación a los óxidos debido a la mayor electronegatividad de F. Es deseable comparar nuestro espectro experimental con algún cálculo, desafortunadamente no tenemos conocimiento de la existencia de ninguno.

En la Figura 5.17 se muestra un esquema de niveles de energía para  $Cu^{2+}$  en  $CuF_2$ . La Figura fué adaptada de los trabajos de Tanaka y Kotani para  $CuO$  [126] y del la referencia [2]. En ella podemos ver como las configuraciones  $3d^9$  y  $3d^{10}\underline{L}$  de  $Cu^{2+}$  interactúan para dar lugar a los estados de enlace, no enlace (edos de transferencia de carga) y de antienlace. Podemos ver que los estados de enlace se desdoblan por efecto del campo cristalino de acuerdo a la simetría del sistema ( $D_{4h}$ ) en  $b_{1g}(x^2 - y^2)$ ,  $a_{1g}(z^2)$ ,  $b_{2g}(xy)$  y  $e_g(yz, zx)$ . Mismos que están ordenados de manera creciente en energía ( $b_{1g}$  es el edo. base)[127]. Esta figura nos será muy útil para discutir los resultados mostrados en las Figuras 5.18 y 5.19.

En la Figura 5.18 mostramos además del espectro XAS de Cu (parte superior) los espectros RIXS obtenidos a energías de excitación selectas. Estas están representadas por las barras verticales numeradas en el espectro XAS y las flechas en los espectros RIXS, adicionalmente tenemos un espectro XES tomado a 968.9 eV. De acuerdo a nuestra calibración, que fué hecha tomando como referencia las líneas de emisión  $L\alpha$  y  $L\beta$  de Cu en  $CuF_2$  y comparada contra los valores de Cu metálico en la referencia [39], no apreciamos ningún pico elástico. Los espectros están normalizados en cuentas/segundo, esto es se dividió el número total de eventos contados entre el número total de segundos en los que se registró el espectro. Podemos ver que la excitación en los máximo de  $L_3$  y  $L_2$  produce las señales de emisión más intensas (1 y 4). Cuando excitamos en  $L_3$  vemos un hombro hacia altas energías de donde aparece  $L\alpha$  (929.5 eV); este mismo hombro aparece a altas energías de  $L\beta$  (951 eV). También podemos ver que aparece en 1, centrado alrededor de 922 eV un a estructura ancha, misma que atribuimos a la excitación de transferencia de carga  $3d^{10}\underline{L}$  (ver Figura 5.17). Es muy interesante que cuando excitamos en el hombro etiquetado como (2) en XAS aparece una estructura centrada alrededor de 921 eV. Su origen no es claro, sin embargo sospechamos que se debe a excitaciones d-d, esto porque se ha determinado que en CuO estas aparecen a energías de pérdida de 2 eV [126, 127]. En estos trabajos el primer pico se refiere como el estado  $b_{1g}$  y se atribuye al elástico, los siguientes estados d-d están hasta 2 eV en energía del primero. Desafortunadamente en

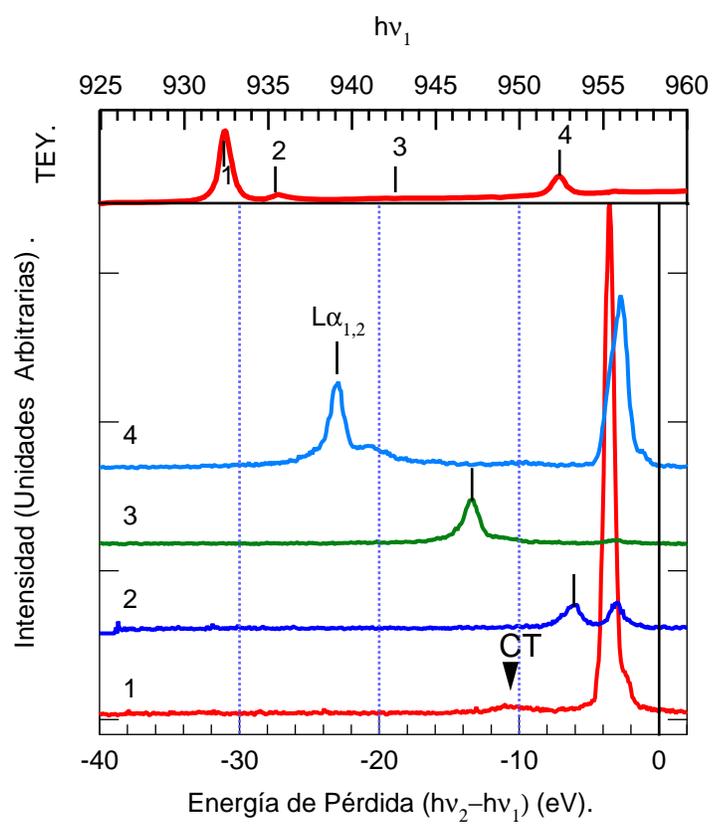


Figura 5.19: Panel superior: espectro XAS de Cu alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior espectros RIXS en escala de energía de pérdida. Las barras indican la posición del canal de fluorescencia normal.

estos trabajos de CuO y cupratos superconductores no presentan excitaciones en otras energías aparte del máximo en  $L_3$  [126, 127], de manera que no podemos saber como resuelven el hecho de que la estructura asignada como elástico se mantiene, e incluso se ensancha a medida que variamos la energía de los fotones. Es altamente deseable hacer cálculos RIXS para diferentes energías de excitación aparte de  $L_3$ .

En la Figura 5.19 se muestran los resultados mostrados en la Figura 5.18 en una escala de energía de pérdida. Llama la atención la enorme similitud de los espectros alrededor de L. Las excitaciones hasta -2 eV corresponden a las excitaciones d-d y dada la resolución experimental no se observan sin embargo deberían ser 5, o 4 si consideramos la primera como el elástico. Es muy tentador asignar el primer hombro de los espectros RIXS como el estado  $b_{1g}$ . El proceso RIXS que da lugar a las transiciones d-d y al canal de transferencia de carga están representada por las flechas descendientes del estado intermedio RIXS (final XAS  $2p^5 3d^{10}$ ) en la Figura 5.17. En relación al espectro 1 (máximo de  $L_3$ ) vemos que la energía de pérdida de la excitación de transferencia de carga está centrada alrededor de 10 eV, y tiene un ancho de  $\approx 4$  eV. Este ancho corresponde al ancho estimado para la banda F 2p [31] y está bastante más separado de la correspondiente banda de transferencia de carga observada en los óxidos de cobre (centrada  $\approx$  en -5 eV) [126, 127]. En comparación con los cationes previos de la serie, el espectro de  $Cu^{2+}$  es bastante simple, esto ocurre porque solo existe un hueco y los multipletes no dan lugar a tantos estados excitados.

### 5.0.21. $Zn^{2+}$ .

Como hemos mencionado antes  $Zn^{2+}$  tiene la capa 3d completamente llena y por esta razón hay quienes no lo consideran un metal de transición. Nuevamente en comparación con el correspondiente óxido, ZnO, el  $ZnF_2$  ha sido estudiado muy poco. No tenemos conocimiento de que existan espectros RIXS por ejemplo sobre este compuesto. El ZnO ha sido estudiado principalmente debido a que es un semiconductor, y en especial dopado con átomos magnéticos como Co [128, 129, 130] y Mn [131, 132] debido a la posibilidad de generar materiales semiconductores con posibles aplicaciones en espintrónica (Diluted Magnetic Semiconductors, DMS) [133]. Aquí la combinación de espectroscopías XAS y XES se ha empleado primordialmente como un método para determinar las brechas de los semiconductores desde la perspectiva del

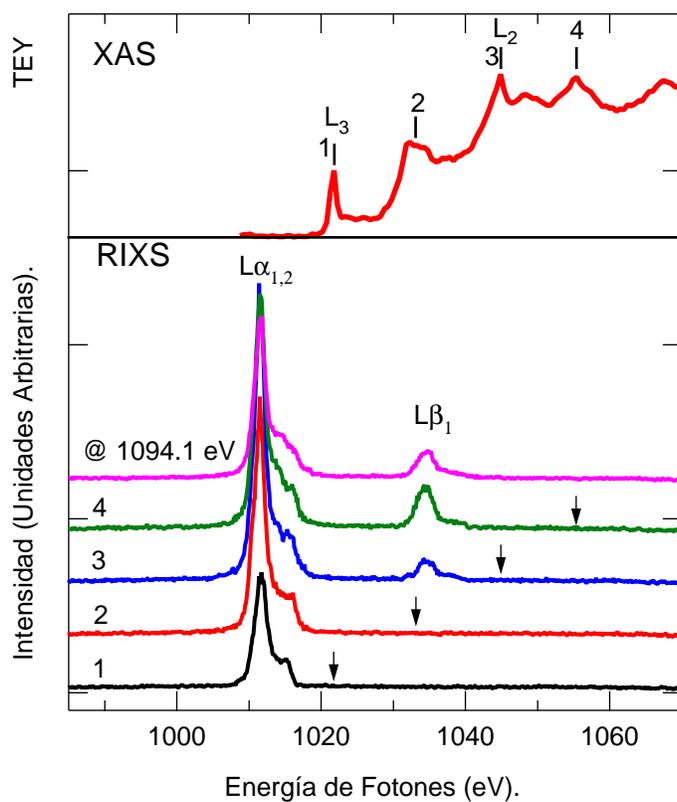


Figura 5.20: Panel superior: espectro XAS de Zn alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Panel inferior espectros RIXS a energías de excitación selectas, estas son indicadas por barras numeradas 1-4. Se muestra también un espectro de emisión no resonante para Zn a 1094.1 eV.

oxígeno, también se han hecho espectroscopías XAS, XMCD, XES y RIXS en los átomos magnéticos para determinar si se forman agregados de estos átomos en la matriz de ZnO [128, 129, 130, 131, 132]. Desde el punto de vista tecnológico el  $ZnF_2$  no es atractivo como DMS dado su fuerte carácter iónico que lo hace sensible al agua, además de tener una brecha bastante más grande que la de ZnO. Sin embargo desde el punto de vista fundamental es interesante estudiarlo. Primero porque en principio, el hecho de observar su espectro XAS implica cierto grado de covalencia. recordemos que la transición alrededor de las orillas  $L_{2,3}$  implica que un electrón 2p pasa a un estado 3d, mismos que están en principio completamente ocupados.

En la Figura 5.20 se muestra en el panel superior el espectro XAS de Zn alrededor de las orillas  $L_{2,3}$ . Podemos ver que el espectro de absorción presenta escalones, mismos que están directamente relacionados con la hibridación con el F. Las barras numeradas (1-4) indican las energías de excitación a las cuales fueron adquiridos espectros RIXS. En el panel inferior de la misma Figura 5.20 podemos ver los espectros RIXS adquiridos a las diferentes excitaciones (1-4) así como también un espectro de emisión normal a 1094.1 eV. La escala de energía fue calibrada tomando como referencia las líneas de emisión  $L\alpha$  y  $L\beta$  de un cristal de ZnO dentro de la cámara experimental. La posición de dichas líneas en ZnO se superponía directamente con las correspondientes del espectro XES de  $ZnF_2$ . Estas líneas fueron entonces referenciadas a la posición de las líneas para Zn metálico. Podemos señalar varias cosas en relación a los espectros RIXS: la primera es que a medida que incrementamos la energía de excitación de 1 a 4, las estructuras centradas alrededor de 1010 eV se alinean con el canal de  $L\alpha_{1,2}$  obtenido fuera de resonancia; podemos ver que si acaso el satélite a altas energías de la línea principal parece ensancharse al incrementar la energía de excitación. Otro punto es que no observamos estructuras Raman (excitaciones d-d) ni el canal de transferencia de carga. No observar excitaciones d-d es natural al tener la capa 3d llena. El hecho de no ver excitación de transferencia de carga, como en los otros difluoruros se puede explicar por la misma razón. Algo que también llama la atención es que usualmente la mayor intensidad en los espectros de emisión se obtiene al excitar en un a resonancia bastante intensa, típicamente  $L_3$  y  $L_2$ , pero en Zn, el máximo ocurre en la resonancia posterior. Así por ejemplo si vemos la Figura 5.20 el espectro 1 (en  $L_3$ ) es menos intenso que el espectro 2, lo mismo ocurre para el espectro 3 ( $L_2$ ) en comparación con 4.

En esta sección hemos revisado los mapas RIXS de los diferentes cationes (Cr-Zn) en los difluoruros. Varias cosas se pueden señalar sobre el comportamiento de las estructuras de emisión, d-d y las de transferencia de carga. En relación a la forma de los espectros claramente los cationes de Cr-Ni presentan un riqueza mayor en comparación con los espectros RIXS de Cu y Zn. Mayoritariamente asociadas al gran número de excitaciones d-d presentes en los primeros directamente relacionadas con el número de huecos que interactúan entre si. Así Cu y Zn con un hueco y capa de completamente llena, respectivamente, presentan espectros mucho más simples en comparación con los cationes de Cr a Ni. En relación a las excitaciones de transferencia de carga, queda claro que todos los espectros RIXS de los cationes las presentan principalmente cuando excitamos alrededor de  $L_3$ . Sería interesante comparar la posición de las excitaciones de transferencia de carga obtenidas por RIXS con las que se deducen por combinar XAS y XES en la orilla K de F. Este trabajo sería muy ilustrativo y requiere poder identificar el centro de gravedad de las excitaciones d-d en los espectros RIXS para medir desde ahí hasta el centro de la excitación de transferencia de carga. En algunos casos esta excitación se mantiene en una misma posición a lo largo de las excitaciones en  $L_3$  y en otros parece moverse hacia bajas energías, la razón de este comportamiento se desconoce. En relación a las excitaciones d-d, su dispersión se contrae al avanzar en la serie de Cr a Cu, por ejemplo, en Cr estas están dispersas en un intervalo de aproximadamente 10 eV mientras que par Cu hasta aproximadamente 4 eV. Nuevamente esto tiene que ver con el número de huecos (electrones d) y el número de estados que se presentan.

# Capítulo 6

## Conclusiones

En este trabajo la estructura electrónica de los  $MF_2$  ( $M = Cr - Zn$ ) fue estudiada amplia y profundamente lográndose un entendimiento completo de la misma. Para lograr esto se hizo uso de las técnicas de absorción (XAS) y emisión (NXES, RXES, RIXS) de rayos X y los resultados fueron discutidos en términos de las teorías del multiplete atómico con inclusión del campo ligante (LFM), el modelo de fluctuaciones de carga de Zaanen-Sawatzky-Allen y cálculos LDA+U. La naturaleza aislante de esta familia de compuestos fue explicada de manera definitiva, encontramos, combinando espectros NXES de la capa K de flúor ( $K\alpha$ ) con los de las capas  $L_{2,3}$  de los metales ( $L\alpha, L\beta$ ) que todos los difluoruros son aislantes tipo Mott-Hubbard, a excepción de  $ZnF_2$  que es de transferencia de carga. Se propuso una nueva manera de alinear los espectros de emisión  $K\alpha$  del flúor con las líneas  $L\alpha$  de los metales, pensamos que este alineamiento puede ser extendido a otros sistemas.

Combinando mediciones XAS y NXES en la orilla K de flúor confirmamos que los difluoruros de Cr a Cu son tipo M-H y el de Zn es de transferencia de carga. Esto se dedujo después de obtener la magnitud de las brechas de conductividad e identificar su origen como d-d(Cr-Cu). Además identificamos el potencial de este procedimiento para extraer directamente de manera experimental el valor de la correlación electrónica de los electrones 3d en los compuestos de metales de transición ( $U_{dd}$ ) y la energía de transferencia de carga ( $\Delta_{CT}$ ). Proceso que fue extendido a los óxidos reproduciendo lo que es sabido sobre estos sistemas, lo cual validó nuestra aproximación y sugiere la posibilidad de aplicar el método a otros sistemas.

---

Los espectros XAS en la orilla 2p de los metales revelaron la fuerte ionicidad de esta familia de compuestos al ser exitosamente modelados haciendo uso de cálculos atómicos LFM sin incluir efectos de transferencia de carga. Precisamente la fuerte ionicidad combinada con la significativa hibridación existente entre los estados F2p-M3d en la capa de valencia nos permitió identificar el origen de las estructuras iniciales en los espectros F K XAS. Estas estructuras son evidencia de la hibridación mencionada y nosotros proponemos que son huella de los multipletes del metal en la banda 2p de flúor. Los estados desocupados 4s4p del metal, vimos, también se hibridizan con estados desocupados F2p.

Los cálculos LDA+U reprodujeron cualitativamente bien las densidades de estados de los metales y el flúor alrededor del nivel de Fermi así como la magnitud y orígenes de las brechas de conductividad. Sin embargo, la hibridación F2p-M3d alrededor del nivel de Fermi fue en todos los casos sobreestimada. Las discrepancias relativas a los corrimientos entre los espectros XAS y NXES de flúor con las F2p-DOS fueron atribuidas al hecho de que no se incluyen en el cálculo LDA+U ni la presencia del hueco en capa interna (NXES) ni el efecto de poner un electrón extra en la capa de conducción durante el proceso XAS. Es deseable entender por qué la hibridación F2p-M3d está sobreestimada. Otra manera simple de visualizar la hibridación F2p-M3d consiste en darnos cuenta que en el modelo iónico la capa 2p de flúor está completamente llena, de donde los espectros XAS con transiciones 1s-2p son posibles sólo si existen estados desocupados de F2p disponibles, que son en principio generados por hibridación o transferencia de carga desde el flúor hacia el metal.

Aunque las excitaciones de transferencia de carga no son tan importantes en estos compuestos tan iónicos para describir los espectros XAS, si están presentes todo el tiempo y de hecho pudimos observarlas en los espectros de los mapas RIXS de los metales. En ellos también pudimos observar y asignar las excitaciones neutras d-d debidas al campo cristalino en nuestra familia de compuestos. Esta identificación fue posible gracias a la comparación directa de los espectros obtenidos con espectros calculados usando la relación de Kramers-Heisenberg con los estados y parámetros utilizados para describir los espectros XAS de los metales con los cálculos atómicos LFM. Al no incluir en estos cálculos las excitaciones de transferencia de carga ni el canal de fluorescencia normal pudimos identificar y separar las excitaciones d-d de

las de transferencia de carga que se observaron a energías más altas y relativamente constantes para todos los elementos. Algo que llama la atención es que la observación de estas excitaciones de transferencia de carga es más notable cuando se excitaba de manera resonante cerca de la orilla  $L_3$ . No tenemos clara el motivo de este comportamiento ni por qué estas energías de transferencia de carga no coinciden con las deducidas de combinar los espectros XAS Y NXES de flúor. Es deseable hacer un cálculo de tipo cluster con el modelo de impurezas de Anderson para atender estas cuestiones.

Por último, las técnicas XAS y (R)XES se mostraron como herramientas invaluable para el estudio de la estructura electrónica de estos sólidos, y por su puesto, sin tener una fuente de radiación continua, sintonizable, con radiación linealmente polarizada como la que accedimos en la línea 8.0.1 en el anillo de almacenamiento ALS, este trabajo no hubiera sido posible.

# Bibliografía

- [1] J. W. Moskowitz, C. Hollister y C. J Hornback, *J. Chem. Phys.* **53**, 2570 (1970).
- [2] F. de Groot y A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press, Boca Raton, Florida (2008).
- [3] A. Damascelli, Z. Hussain y Z. X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [4] F. de Groot, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 31 (2005).
- [5] F. M. F de Groot, *J. Elect. Spectr. Rel. Phenom.* **67**, 529 (1994).
- [6] F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed Limusa, México (1976).
- [7] T. A. Callcott, “Soft X-Ray Fluorescence Spectroscopy”, (pp 279-300) de *Vacuum Ultraviolet spectroscopy II* **32**, Editado por J. A. Samson y D. L. Ederer, de la serie *Experimental Methods of the Physical Sciences*, Academic Press (1988).
- [8] M. Weisbluth, “Atoms and Molecules”, Academic Press, New York (1978).
- [9] E. Dagotto, *Science* **309**, 5732 (2005).
- [10] V. Anisimov y Y. Izyumov, *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials*, Spinger Series in Solid State Sciences 163, Springer (2010).
- [11] E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66** 763 (1994).
- [12] M. Imada, A. Fujimori y T. Yoshinori, *Rev. of Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).

- [13] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet y C. A. Marianetti, *Rev. of Mod. Phys.* **78** 865 (2006).
- [14] A. Damascelli, Z. Hussain y Z. X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [15] E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, *Phys. Reports* **344** 1 (2001), E. Dagotto, *New J. of Phys.* **7**, 67 (2005).
- [16] G. F. Snyder y E. Toberer, *Nat. Materials* **7**, 105 (2008).
- [17] C. H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg y W. Li, *Science* **327**, 1624 (2010).
- [18] J. Zaanen, G. A. Sawatzky y J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [19] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984); Z. Fisk, H. R. Ott, T. M. Rice y J. L. Smith, *Nature* **320**, 124 (1986).
- [20] P. Hohenberg y W. W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [21] I. N. Levine, *Química Cuántica*, Prentice Hall 5ª Edición, Madrid (2001).
- [22] W. Khon y L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [23] K. Schwarz, P. Blaha y G. K. H. Madsen, *Comp. Phys. Commun.* **147**, 71 (2006).
- [24] V. Anisimov, F. Aryasetiawan y A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [25] K. Okada y A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 772 (1991).
- [26] K. Okada y A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jap.*, **61**, 4619 (1992).
- [27] A. Kotani y K. Okada, *Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds*, edited By A. Kotani y N. Suzuki, World Scientific Press, Singapore (1993).
- [28] A. E. Bocquet *et al*, *Phys. Rev. B* **53**, 1161 (1996).
- [29] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak y J.-M Esteva, *Phys. Rev B* **33**, 4253 (1986).

- [30] J. Zaanen, C. Westra y G. A. Sawatzky, *Phys. Rev B* **33**, 8060 (1986).
- [31] J. Zaanen y G. A. Sawatzky, *J. Sol. State. Chem.* **88**, 8 (1990).
- [32] J. Hubbard, *Proc. of Royal Soc. London* **276**, 238 (1963).
- [33] N. F. Mott, *Rev. of Mod. Phys.* **40**, 677 (1968).
- [34] <http://www-als.lbl.gov/>
- [35] D. Attwood, *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation, Principles and applications*, Cambridge University Press, EEUU (2000).
- [36] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, 1a Ed, Oxford University Press, EEUU (1988).
- [37] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 2a Ed, John Willey & sons, England (1992).
- [38] <http://gratings.newport.com/library/handbook/toc.asp>
- [39] X-ray Data Booklet, Center for X-ray Optics - Advanced Light Source, 3rd edition, Lawrence Berkeley National laboratory-University of California Berkeley (2009).
- [40] H. A. Padmore, M. R. Howells y W. R. McKinney, "Graazing Incidence Monochromators for Third-Generation Synchrotron Radiation Sources", (pp 21-54) Editado por J. A. Samson y D. L. Ederer, de la serie *Experimental Methods of the Physical Sciences*, Academic Press (1988).
- [41] <http://www.als.lbl.gov/als/techspecs/bl8.0.1.html>
- [42] J. J. Jia, T. A. Callcott, J. Yurkas, A. W. Ellis, F. J. Himpsel, M. G. Samant, J. Stör, D. L. Ederer, J. A. Carlisle, E. A. Hudson, L. Terminello, D. K. Shuh y R. C. C. Perera, *Rev. Sci. Instrum.* 2 **66**, 1394 (1995).
- [43] T. A. Callcott, K-L Tsang, C. H. Zhang, D. L. Ederer, E. T. Arakawa, *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Research A*, **266**, 587 (1988).
- [44] <http://www.sciner.com/MCP/index.htm>.

- [45] O. H. W. Siegmund, "Amplifying and Position Sensitive Detectors" , (pp 139-172) de Vacuum Ultraviolet spectroscopy II **32**, Editado por J. A. Samson y D. L. Ederer, de la serie Experimental Methods of the Physical Sciences, Academic Press (1988).
- [46] M. O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**,307 (1979).
- [47] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas y G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).
- [48] G. A. Sawatzky y J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984).
- [49] J. Park, S. Ryu, M-s Han y S.-J Oh, Phys. Rev. B **37** 10867 (1988).
- [50] R. T. Poole, J. D. Riley, J. G. Jenkin, J. Liesegang, y R. C. G. Leckey, Phys. Rev. B. **13**, 2620 (1976).
- [51] R. T. Poole, J. A. Nicholson, J. Liesegang, J. K. Jenkin y R. C. G. Leckey, Phys. Rev. B. **20**, 1733 (1979).
- [52] S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, y D. A. Shirley, Phys. Rev. B. **15**, 4997 (1977).
- [53] S. J. Oh, J. W. Allen, I. Lindau y J. C. Mikkelsen, Phys. rev. B **26**, 4845 (1982).
- [54] A. Kakizaki, K. Sugeno, T. Ishi, H. Sagawara, I. Nagakura y S. Shin Phys. Rev. B **28**, 1026 (1983).
- [55] A. Tanaka y T. Jo, J. Phys. Soc. **63**, 2788 (1994).
- [56] Z. X. Shen, C. K. Shih, O. Jepsen, W. E. Spicer, I. Lindau y J. W. Allen Phys. Rev. Lett. **64**, 2442 (1990).
- [57] C. Sugiura, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2710 (1991).
- [58] A. S. Koster, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 2685 (1971).
- [59] E. I. Esmail y D. S. Urch, Spectrochimica Acta, **39A**, 573 (1983).
- [60] J. Kawai, T. Yamamoto, Y. Harada y S. Shin, Sol. Stat. Commun. **105**, 381 (1998).

- [61] A. S. Vinogradov, S. I. Fedoseenko, S. A. Krasnikov, A. B. Preobrajenski, V. N. Sivkov, D. V. Vyalikhil, S. L. Molodtsov<sup>1</sup>, V. K. Adamchuk, C. Laubschat y G. Kaind Phys. Rev. B **71**, 045127 (2005).
- [62] S. Larsson y J. W. D. Connolly, J. Chem. Phys. **60**, 1514 (1974).
- [63] P. I. Sorantin y K. Schwarz, Inorg. Chem. **31**, 567 (1992).
- [64] Comunicación privada con Prof. Sawatzky.
- [65] xps en degroot book
- [66] E. Z. Kurmaev *et al*, Phys. Rev. B **77**, 165127 (2008).
- [67] P. Dufek ,P. Blaha, V. Sliwko, y K. Schwarz, Phys. Rev. B **49**, 10170 (1994).
- [68] X. Li, J. Lu, G. Peng, L. Jin y S. Wei, J. of Phys. y Chem. Solids **70**, 609 (2009).
- [69] P. Novák, J. Kuneš, L. Chaput y W. E. Pickett, Phys. Stat. Sol. (b) **243**,563 (2006).
- [70] G. Valerio, M. Catti, R. Dovesi y R. Orlando, Phys. Rev. B **52**, 2422 (1995)..
- [71] G. Gevers, Y. Danto y A. S. Barrière, Thin Solid Films **89**, 285 (1982).
- [72] I. P. R. Moreira *et al*, Phys. Rev. B **62**, 7816 (2000).
- [73] E. Z. Kurmaev, A. Moewes, R. Wilks, L. D. Nechkina, D. A. Zatsepin, T. Kawashima y E. Takayama-Muromachi, Phys. Sol. Stat. **47**,1211 (2005).
- [74] S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, R. A. Pollak y D. A. Shirley, Phys. Rev. B **9**, 381 (1974).
- [75] W. Pong y K. Okada, Phys. Rev. B. **19**, 5307 (1979).
- [76] N. J. OToole y V. A. Streltsov, Act. Cryst. **B57**, 128 (2001).
- [77] P. I. Sorantin y K. Schwarz, Inorg. Chem. **31**, 567 (1992).
- [78] K. Okada y A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 4619 (1992).

- [79] P. Fischer, W. Hälg, D. Schwarzenbach, H. Gamsjger, *J. Phys. Chem. Solids.* **35**, 1683 (1974).
- [80] R. D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra*. University of California Press, Berkeley, 1981.
- [81] U. Köbler, A. Hoser y J.-U. Hoffmann, *Physica B* **382**, 98 (2006).
- [82] C. Theil, J. Van Elp y F. Folkmann, *Phys. Rev. B* **59**, 7931 (1999).
- [83] S-i Nakai, K. Ogata, M. Ohashi, C. Sugiura, T. Mitsuishi y H. Maezawa, *J. Phys. Soc. Jap.* **54**, 4034 (1985).
- [84] S. Nakai, A. Kawata, M. Ohashi, M. Kitamura, C. Sugiura y T. Mitsuishi, *Phys. Rev. B* **37**, 10895 (1988).
- [85] C. T. Chen y F. Sette, *Phys. Script.* **T31**, 119 (1990).
- [86] C. T. S. A. Krasnikov, A. S. Vinogradov, A. B. Preobrajensky, L. K. Gridneva, C. Laubschat y R. Szargan, *Phys. Script.* **T115**, 1074 (2005).
- [87] X-M Tan, X-Y Kuang, K-W Zhou, C. Lu y Q-S Zhu, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 1705 (2006).
- [88] U. Arp, K. Iemuras, G. Kutluk, T. Nagata, S. Yagi y A. Yagishita, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 225 (1995).
- [89] B. J. Sturm, *Inorg. Chem.* **1**, 665 (1962).
- [90] J. Jiménez-Mier, D. L. Ederer y T. Schuler, *Phys. Rev. A* **72**, 052502 (2005).
- [91] J. Jiménez-Mier, D. L. Ederer y T. Schuler, *Rad. Phys. and Chem.* **75**, 1666 (2006).
- [92] J. Jiménez-Mier, D. L. Ederer y T. Schuler, *Phys. Rev. B* **70**, 035216 (2004).
- [93] W. L. Yang, A. P. Sorini, C-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, P. Olalde-Velasco, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen y T. P. Devereaux, *Phys. Rev. B.* **80**, 014508 (2009).

- [94] L.-C. Duda, J. Nordgren, G. Dräger, S. Borcharov y Th. Kirchner, *J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen.* **110**, 275 (2000).
- [95] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot y T. S. Tluner, *Phys. Rev. B* **44**, 6090 (1991).
- [96] K. Okada y A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 449 (1992).
- [97] F. M. F. de Groot, M. Abbate, J. van Elp, G. A. Sawatzky, Y. J. Ma, C. T. Chen y F. Sette, *J. Phys. Condens. Matter.* **5**, 2277 (1993).
- [98] F. M. F. de Groot, *J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen.* **110**, 275 (2000).
- [99] A. Tanaka y T. Jo, *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 2040 (1992).
- [100] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole G. A. Sawatzky, *Phys. Rev B* **42**, 5449 (1990).
- [101] M. O. Krause y J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).
- [102] J. Jiménez-Mier, resultados no publicados.
- [103] E. Z. Kurmaev, A. Moewes, S. M. Butorin, M. I. Katsnelson, L. D. Finkelstein, J. Nordgren y P. M. Tedrow, *Phys. Rev B* **67**, 155105 (2003).
- [104] M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada y Shik Shin, *J. Phys. Soc. Jap.* **71**, 347 (2002).
- [105] T. Arnold, D. J. Payne, A. Bourlange, J. P. Hu, R. G. Egdell, L. F. J. Piper, L. Colakerol, A. De Masi, P.-A Glans, T. Learmoth, K. Smith, J. Guo, D. O. Scanlon, A. Walsh, B.J. Morgan y G. W. Watson, *Phys. Rev B* **79**, 075102 (2009).
- [106] L. Braicovich, L. J. P. Ament, V. Bisogni, F. Forte, C. Aruta, G. Balestrino, N. B. Brookes, G. M. de Luca, P. G. Medaglia, F. Miletto Granozio, M. Radovic, M. Salluzzo, J. van den Brink y G. Ghiringhelli, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167401 (2009).
- [107] L. Braicovich, M. Moretti Sala, L. J. P. Ament, V. Bisogni, M. Minola, G. Balestrino, D. Di castro, G. M. de Luca, M. Salluzzo, G. Ghiringhelli y J. van der Brink, *Phys. Rev. B* **81**, 174533 (2010).

- 
- [108] L. J. P. Ament, G. Ghiringhelli, M. Moreti Sala, L. Braicovich y J. van der Brink, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 117003 (2009).
- [109] A. Kotani y S. Shin, *Rev. of Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- [110] A. Kotani, *Eur. Phys. J. B* **47**, 3 (2005).
- [111] S. M. Butorin, J.-H Guo, M. Magnuson, P. Kuiper y J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **54**, 04405 (1996).
- [112] G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera, F. Fracassi, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, A. Kotani y L. Braicovich, *Phys. Rev. B* **73**, 035111 (2006).
- [113] Matsubara y Kotani en [2].
- [114] M. Magnuson, S. M. Butorin, J.-H. Guo y J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **65**, 205106 (2006).
- [115] M. Magnuson, S. M. Butorin, C. Sthe, J. Nordgren y P. Ravindran, *Europhys. Lett* **68** 289 (2004).
- [116] H. Ishi, Y. Ishiwata, R. Eguchi, Y. Harada, M. Watanabe, A. Chainani, y S. Shin, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1813 (2001).
- [117] M. Magnuson, S. M. Butorin, A. Agui y J. Nordgren, *J. Phys. Cond Matt.* **14**, 3669 (2002).
- [118] M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, y J. C. Parlebas, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2052 (2005).
- [119] G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera, F. Fracassi, R. Gusmeroli, A. Piazzalunga, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, A. Kotani y L. Braicovich, *J. Phys.: Condens. Matt.* **17**, 5397 (2005).
- [120] A. Kotani, M. Matsubara, U. Uozomi, G. Ghiringhelli, F. Fracassi, C. Dallera, A Tagliaferri, N. B. Brookes y L. Braicovich *Rad. Phys. Chem.* **75**, 1670 (2006).
- [121] F.M.F. de Groot, P. Kuiper y G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **57**, 14584 (1998).

- [122] S. G. Chiuzbăian, G. Ghiringhelli, C. Dallera, M. Grioni, P. Amann, X. Wang, L. Braicovich y L. Patthey, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 197402 (2005).
- [123] G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, X. Wang, A. Bendounan, H. Berger, F. Bottegoni, N. Christensen, C. Dallera, M. Grioni, J.-C. Grivel, M. Moretti Sala, L. Patthey, J. Schlappa, T. Schmitt, V. Strocov y L. Braicovich, *Eur. Phys. J.* **169**, 199 (2009).
- [124] C. T. Chen, L. H. Tjeng, J. Kwo, H. L. Kao, P. Rudolf, F. Sette y R. M. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2543 (1992).
- [125] H. J. Eskes, L. H. Tjeng G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **41**, 288 (1990).
- [126] S. Tanaka y A. Kotani, *J. Phys. Soc. Japn* **62**, 464 (1993).
- [127] G. Ghiringhelli, N. Brokes, E. Anesse, H. Berger, C. Dallera, M. Grioni, L. Perfetti, A. Tagliaferri y L. Braicovich, *Phys. Rev. Lett* **92**, 117406 (2004).
- [128] S. Krishnamurthy, C. McGuinness, L. S. Dorneles, M. Venkatesan, J.M.D. Coey, J. G. Lunney, C. H. Patterson, K. E. Smith, T. Learmonth, P.-A. Glans, T. Schmitt y J. -H Guo, *J. of Appl. Phys.* **99**, 08M111 (2006).
- [129] G. S. Chang, E. Z. Kurmaev, D. W. Boukhvalov, L. D. Finkelstein, S. Colis, T. M. Pedersen, A. Moewes y A. Dinia, *Phys. Rev. B* **75**, 195215 (2007).
- [130] G. S. Chang, E. Z. Kurmaev, D. W. Boukhvalov, L. D. Finkelstein, A. Moewes, H. Bieber, S. Colins y A. Dinia, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 056002 (2009).
- [131] J.-H Guo, A. Gupta, P. Sharma, K. V. Rao, M. A. Marcus, C. L. Dong, J. M. O. Guillen, S. M. Butorin, M. Mattesini, P.-A Glans, K. E. Smith, C. L. Chang y R. Ahuja, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 172202 (2007).
- [132] F. Bondino, K. B. Garg, E. Magnano, E. Carleschi, M. Heinonen, R. K. Singhal, S. K. Gaur y F. Parmigiani, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 275205 (2008).
- [133] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998); T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert y D. Ferrand, *Science* **287**, 1017 (2000).

# Curriculum Vitae

Paul Olalde-Velasco.

Born in Mexico City, Mexico, Aug./03/1977.

paulolalde@gmail.com, paul@nucleares.unam.mx

## Education

- 2006-2011 PhD (physical-chemistry) in the group of Prof. Dr. José Jiménez-Mier at the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Project: “Multipletes atómicos, Hibridación y correlación electrónica en los difluoruros  $MF_2$  ( $M = Cr - Zn$ )”.
- 2002-2006 M. Sc. (physical-chemistry) in the group of Prof. Dr. José Jiménez-Mier at the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Project: “Experimentos de fotoionización en Berilio atómico en la región de las resonancias autoionizantes  $3snp$  y  $3pns$ , nd entre los umbrales  $3s$  y  $3p$  y distribución angular de fotoelectrones durante el decaimiento de las resonancias autoionizantes  $1s-np$  ( $n=2-9$ )”.
- 1996-2002 Bachelor in Chemistry (physical-chemistry) in the group of Prof. Dr. José Jiménez-Mier at the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Project: “Espectrometría de fotoelectrones en escandio atómico en la región de la resonancia gigante  $3p \rightarrow 3d$ ”.

## Articles

1. **P. Olalde-Velasco**, J. Jiménez-Mier, J. D. Denlinger, Z. Hussain and W. L. Yang: *Direct Probe of Mott-Hubbard to Charge-transfer insulator*

- transition and electronic Structure Evolution in Transition-metal systems.* (Accepted in PRB rapid communications).
2. S.-W. Yu, J. G. Tobin, J. C. Crowhurst, S. Sharma, J. K. Dewhurst, **P. Olalde-Velasco**, W. L. Yang, J. M. Zaug and W. J. Siekhaus: *A demonstration that  $UO_2$  is an  $f$ - $f$  type Mott-Hubbard insulator.* Phys. Rev. B 83, 165102(1)-165102(8) (2011).
  3. I. N. Demchenko, J. D. Denlinger, M. Chernyshova, K. M. Yu, D. Speaks, **P. Olalde-Velasco**, O. Hemmers, W. Walukiewicz, A. Derkachova, and K. Lawniczak- Jablonska: *Full multiple scattering analysis of XANES at the Cd  $L_3$  and O  $K$  edges in CdO films combined with a soft-x-ray emission investigation.* Phys. Rev. B 82, 075107-075117 (2010).
  4. M. Hoëner, D. Rolles, A. Aguilar, R. Bilodeau, D. Esteves, **P. Olalde-Velasco**, Z. Petic, E. Red and N. Berrah: *Site-selective ionization and relaxation dynamics in heterogeneous nano-systems.* Phys. Rev. A 81, 021201(R)-021205(R) (2010).
  5. W. L. Yang, A. P. Sorini, C-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, **P. Olalde-Velasco**, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen and T. P. Devereaux: *Evidence for weak electronic correlations in iron pnictides.* Phys. Rev. B. 80, 014508-1 - 014508-10 (2009).
  6. **P. Olalde-Velasco**, E. Méndez-Martínez, J. Jiménez-Mier, R. Wehlitz and S. B. Whitfield: *Beryllium doubly excited autoionizing resonances between the  $2p$  and  $3p$  thresholds.* Phys. Rev. A 76, 032701-1 - 032701-8 (2007).
  7. S.B. Whitfield, K. Caspary, T. Myers, M. Bjelland, R. Wehlitz, J. Jiménez-Mier, **P. Olalde-Velasco**, and M. O. Krause: *Valence Satellite Photoionization of Atomic Scandium in the Region of the  $3p \rightarrow 3d$  Giant Resonance* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 3273-3287 (2005)

8. S. B. Whitfield, T. Myers, M. Bjelland, R. Wehlitz, J. Jiménez-Mier, **P. Olalde-Velasco**, and M. O. Krause: *Angular Distributions of the Atomic Scandium 3d and 4s Photoelectrons in the Region of the 3p → 3d Giant Resonance*  
Phys. Rev. A 66, 060701-1 - 060701-4(R) (2002)

### Conference Proceedings

1. Second international symposium on radiation physics February 27th - March 2nd 2007, Guanajuato, Guanajuato México:  
J. Jiménez-Mier, G. Herrera-Pérez, **P. Olalde-Velasco**, E. Chavira, I. Jiménez-Del Val, and D. L. Ederer: *Study of the electronic structure of transition metal compounds by absorption and emission of X-rays*.  
Rev. Mex. de Fis S53 (3) 38-42 (2007)
2. First international meeting on recent developments in the study of radiation effects in matter 5th-8th December 2006 , Playa del Carmen, Q. Roo, México:  
J. Jiménez-Mier, G. M. Herrera-Pérez, **P. Olalde-Velasco**, E. Chavira, I. Jiménez, D. L. Ederer and T. Schuler: *Electronic structure of transition metal fluorides and oxides determined by resonant X-ray absorption and X-ray emission spectroscopies*.  
Radiation Effects and Defects in Solids 162, 613-620 (2007).
3. Third international symposium on radiation physics February 26th - March 2nd 2007 , Guanajuato, Guanajuato México:  
J. Jiménez-Mier, G.M. Herrera-Pérez, **P. Olalde-Velasco**, D.L. Ederer and T. Schuller: *Ligand field and interference effects in L-edge X-ray Raman scattering of MnF<sub>2</sub> and CoF<sub>2</sub>*.  
Revista Mexicana de Física S54, (1) 30-35 (2008).

### In preparation

1. **P. Olalde-Velasco**, J. Jiménez-Mier, J. D. Denlinger and W.L. Yang: *Evidence of TM multiplets at the F K XAS spectra in MF<sub>2</sub>*. (Submitted to PRB).
2. **P. Olalde-Velasco**, J. Jiménez-Mier, J. D. Denlinger and W.L. Yang: *Study of the electronic structure of MF<sub>2</sub> (Cr-Ni) at the M L<sub>2,3</sub> edges*

*by RIXS and LFM calculations.*

3. G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, **P. Olalde-Velasco**, H. Zheng, V. Battaglia, L. W. Wang, W. L. Yang: *Conductive Polymer Encapsulated Si Nanoparticles for Lithium-ion Negative Electrodes*. (Submitted to JACS).

## Awards

- |           |  |
|-----------|--|
| 2010      | Runner up prize for the student poster competition at the Advanced Light Source users' meeting (Berkeley CA) for the poster "Direct evidence of Mott-Hubbard to Charge-Transfer insulator transition in TM systems". |
| 2009-2010 | Founded by the ALS-Scientific Support group to continue doctoral research at ALS beamline 8.0.1  |
| 2008-2009 | Awarded with "Beca Mixta" by CONACyT-México for conducting doctoral research at ALS-LBNL.  |
| 2006-2011 | Scholarship from CONACyT-México for Doctoral studies.  |
| 2003-2004 | Scholarship from CONACyT-México for Master in Science studies.   |
| 1998-1999 | Beca Alimentaria Facultad de Química-UNAM.   |
| 1996-1997 | Scholarship PAEA-UNAM for top students in chemistry.   |
| 1994      | 3rd place in the 3rd National Chemistry Olympiad.  |

## Professional Experience

- |           |   |
|-----------|---|
| 2008-2010 | (Jan-Jan) PhD Student in residence at the Beamline 8.0.1 of the Advanced Light Source - LBNL, Berkeley, CA, USA. My responsibilities included provide support to users and assist the beamline scientist (my host: Dr. Wanli Yang) in beamline maintenance. |
|-----------|---|

- 2006 (Jan-May) Teaching assistant of Prof. Dr. Carlos Bunge on “Structure of matter” for undergraduate chemists at Facultad de Química, UNAM.
- 2005 (Aug-Nov) Teacher of “Elaboration of programs for environmental protection” at the Colegio Nacional de Educación Profesional Técnica (CONALEP).
- 2005 (Feb-Jul) Academic Technician 1 at Centro de Investigación en Polímeros (CIP) - COMEX in the analytical chemistry department. CIP is COMEX RD center, my duties included perform characterization of polymers by chemical methods as well as spectroscopic techniques (UV-VIS, IR, RMN) and report my findings to the team I was working with.
- 2004 Teaching assistant on “Waves and optics” for undergraduate chemists at Facultad de Química, UNAM.
- 2001 (Jan-Jun) Social Service in the Laser Magnetic Resonance Laboratory at Instituto de Ciencias Nucleares (ICN-UNAM). My duties consisted in assist the researcher in charge (Dr. Jesús Flores Mijangos) in the elaboration of LMR experiments on molecules.
- 1999 (Summer) Participated in the sampling expedition in the Pacific Mexican coast on board the oceanographic ship “El puma”, UNAM.

### Invited talks

- 05/26/2011 2o Taller de Estructura de la Materia y Dinámica Molecular, Cuernavaca Morelos, “Electronic structure of  $MF_2$  (M=Cr-Zn) studied by X-ray Absorption (XAS), Normal X-ray Emission (NXES) and Resonant Inelastic X-ray Scattering” (RIXS)”
- 05/04/2011 First Mexican Synchrotron Radiation Users Meeting, Cuernavaca Morelos, México, “Electronic Structure of  $MF_2$  (M=Cr-Zn) studied by X-ray Absorption (XAS), Normal X-ray Emis-

sion (NXES) and Inelastic X-ray Scattering(RIXS)” (30 minutes talk in English).

- 10/30/2007 L Physics National Congress, Veracruz México, “Espectrometría de fotoelectrones usando radiación sincrotrónica en las moléculas  $TiF_4$  y  $TiCl_4$ ”.
- 11/30/2006 Facultad de Ciencias of the Universidad Autónoma del Estado de México, México, “Experimentos de fotoionización resonante en Berilio atómico”.
- 10/18/2006 XLIX Physics National Congress, San Luis Potosí México, “Experimentos de fotoionización resonante en Berilio atómico”.

### Posters

- 11/25/2010 QUIMIUNAM 2010, Ciudad Universitaria, México D.F.: “Direct observation of Mott-Hubbard to Charge Transfer insulator transition in TM systems.”
- 10/26/2010 LIII Physics National Congress, Boca del Río, Veracruz México: “Estudio por absorción y emisión de rayos-X en la orilla K de flúor del comportamiento de la brecha electrónica en los difluoruros de metales de transición.”
- 10/13/2010 2010 Advanced Light Source (ALS) Users Meeting: “Direct observation of Mott-Hubbard to Charge Transfer insulator transition in TM systems.”
- 10/16/2009 2009 ALS users’ meeting: “Evidence for weak electronic correlations in iron pnictides.”

### Schools and Workshops attended:

- 10/2010 (13-15) Users’ meeting at the ALS, Lawrence Berkeley National Laboratory(LBNL).
- 12/2009 (01-02) “The Future of Ultrafast Soft X-ray Science”, LBNL.
- 10/2009 (15-17) ALS-Molecular Foundry joint users meeting, LBNL.

- 10/2008 (13-15) ALS-Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) joint users meeting, LBNL.
- 06/2008 (17-20) X-ray Ultrafast summer school at Stanford University.
- 02/2008 (19-20) Varian Vacuum Technology Seminar, LBNL.
- 08/2005 (21-25) "Synchrotron radiation and neutron sources for investigations on materials" in the XIV International Research Materials Congress, Cancún, México.

## References

- Prof. José Jiménez-Mier. Laboratorio de Atomos Frios, Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Delg. Coyoacán, C.P. 04510, México DF., México. Tel: +52-(55)-5622-4739 Of. Ext. 2245; Lab. Ext. 2240. email: jimenez@nucleares.unam.mx
- Dr. Wan Li Yang. Scientist at BL8 of the Advanced Light Source LBNL, One Cyclotron Road MS 6R2100 Berkeley CA 94720 USA. Tel: +(1)-510-486-4989. email:WLYang@lbl.gov
- Dr. Carlos F. Bunge Molina. Instituto de Física UNAM, Circuito de la Investigación Científica Ciudad Universitaria, Delg. Coyoacán, C.P. 04510 México. Tel: +52-(55)-5622-5138. email: bunge@fisica.unam.mx
- Dr. Jesús Flores Mijangos. Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Delg. Coyoacán, C.P. 04510, México DF., México. Tel: +52-(55)-5622-4672 Ext. 2277. email: flores@nucleares.unam.mx
- Dr. Stephen Muhl Saunders. Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Delg. Coyoacán, C.P. 04510, México DF., México. Tel. +52-(55)-5622-4736. email: muhl@unam.mx