

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Física

Estudo da técnica experimental de espectroscopia Raman de raios X

Lucas Cortez de Andrade

Prof. Dr. Ulisses Ferreira Kaneko

Rio Claro (SP)

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Lucas Cortez de Andrade

Estudo da técnica experimental de espectroscopia Raman de raios X

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel e Licenciado em
Física.

Rio Claro - SP
2025

A553e Andrade, Lucas Cortez
Estudo da técnica experimental de espectroscopia Raman de raios X
/ Lucas Cortez Andrade. -- Rio Claro, 2025
31 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura -
Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Ulisses Ferreira Kaneko

1. Análise espectral. 2. Raios X Espalhamento a baixo ângulo. 3.
Raman, Efeito. I. Título.

Lucas Cortez de Andrade

Estudo da técnica experimental de espectroscopia Raman de raios X

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel e Licenciado em
Física.

Comissão Examinadora

Professor Doutor Ulisses Ferreira Kaneko (orientador)

Professor Doutor Adriano José Galvani Otuka

Professor Doutor Luiz Antonio Barreiro

Rio Claro, 17 de Novembro de 2025.

Documento assinado digitalmente
 **LUCAS CORTEZ DE ANDRADE**
Data: 01/12/2025 23:39:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do(a) aluno(a)

Documento assinado digitalmente
 **ULISSES FERREIRA KANEKO**
Data: 01/12/2025 20:54:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

assinatura do(a) orientador(a)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família. Meus pais, por sempre me proporcionarem o melhor, por me ensinarem o que é certo e por me mostrarem o que é realmente importante e o que deve ser valorizado, por serem exemplos. Agradeço às minhas irmãs, que me apoiam em cada passo e acima de tudo, são fontes de inspiração e orgulho.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Ulisses Ferreira Kaneko, pela paciência em ensinar e mostrar novos caminhos na física que eu ainda não conhecia.

Sou grato aos amigos que fizeram parte da minha graduação Ana Júlia, André, Isabella, Gabriel e Leonardo, sem eles eu não estaria aqui, e com certeza vou levá-los para a vida.

Por fim, sou grato à UNESP, por me possibilitar conhecer o mundo da física, viver momentos marcantes e conhecer tantas pessoas especiais que não puderam ser mencionadas aqui, a cada um eu expresso meu “obrigado”.

Resumo

O estudo de métodos de análise experimental é fundamental para o desenvolvimento de pesquisas em novos materiais e fenômenos físicos em geral. As técnicas de espectroscopia compreendem formas de análise de extrema importância no meio acadêmico, mas que ainda possuem limitações consideráveis. Neste contexto, a Espectroscopia por Espalhamento Raman de Raios X (XRS) surge como uma alternativa promissora que tem sido aperfeiçoada por muitos anos. O XRS se consolidou como uma ferramenta viável e, em muitos casos, mais eficiente para a obtenção de informações químicas, físicas e estruturais de substâncias inicialmente desconhecidas. Sua capacidade de ser utilizada em condições extremas e com amostras *in-situ* a torna particularmente valiosa. O objetivo central deste trabalho é então realizar uma revisão bibliográfica buscando entender em que consiste o XRS, suas limitações, especificidades e possíveis aplicações, buscando consolidar o estado da arte da técnica e discutir suas perspectivas futuras. A montagem e o aparato experimental são descritos com base em trabalhos recentes e em estruturas utilizadas em diversas linhas de luz, estabelecendo um comparativo entre elas e a teoria estabelecida. Uma projeção com dimensões obtidas a partir de um cristal analisador real de raio $R = 500$ mm é apresentada com fins de exemplificação. Em seguida, são apresentados casos de estudo nos quais o XRS foi empregado, demonstrando resultados surpreendentes e como a técnica pode auxiliar na superação de obstáculos em pesquisa de fronteira. Os casos descritos são discutidos de forma a salientar os benefícios de sua utilização, destacando também as dificuldades inerentes. É mencionada a possibilidade de uma montagem instrumental com equipamentos de baixo custo, ressaltando, contudo, a necessidade da realização de uma análise real para o aprimoramento dos resultados teóricos e projetados. Conclui-se reiterando a importância do XRS e como as observações apresentadas corroboram com seu recente ganho de visibilidade. A técnica é uma ferramenta com muito a oferecer e que demonstra grande potencial para o futuro da pesquisa.

Palavras-chave: *Espectroscopia Raman de raios X, condições extremas, método de análise experimental, Geometria de Johann.*

Abstract

The study of experimental analysis methods is fundamental for the development of research on new materials and physical phenomena in general. Spectroscopic techniques comprise forms of analysis of extreme importance in the academic environment, however, there are still considerable limitations. In this context, X-ray Raman Scattering Spectroscopy (XRS) emerges as a promising alternative that has been refined for many years. XRS has established itself as a viable and, in many cases, more efficient tool for obtaining chemical, physical, and structural information from initially unknown substances. Its ability to be used under extreme conditions and with in-situ samples makes it particularly valuable. The central objective of this work is, therefore, to conduct a literature review seeking to understand what XRS consists of, its limitations, specificities, and possible applications, with the aim of consolidating the state of the art of the technique and discussing its future perspectives. The experimental setup and apparatus are described based on recent works and on structures used in various beamlines, establishing a comparison between them and with established theory. A projection with dimensions obtained from a real analyzer crystal with a radius $R = 500$ mm is presented for the purpose of exemplification. Following this, case studies are presented in which XRS was employed, demonstrating surprising results and how the technique can help overcome obstacles in frontier research. The cases described are discussed to highlight the benefits of its use, also emphasizing the inherent difficulties. The possibility of an instrumental setup with low-cost equipment is mentioned, stressing, however, the need for a real analysis to refine the theoretical and projected results. The conclusion reiterates the importance of XRS and how the observations presented corroborate its recent gain in visibility. The technique is a tool with much to offer and demonstrates great potential for the future of research.

Keywords: *X-ray Raman Spectroscopy, extreme conditions, experimental analysis method, Johann geometry.*

Lista de figuras

Figura 1 - Transição eletrônica no processo de espalhamento. Retirado de [5].....	10
Figura 2 – Esquema do caminho óptico do feixe na linha de luz GALAXIES. Retirado de [9]	11
Figura 3 – Esquema do círculo de Rowland. Kaneko, 2025. Acervo pessoal.....	12
Figura 4 – Montagem instrumental com 7 cristais analisadores. Kaneko, 2025. Acervo pessoal.	14
Figura 5 – Elementos possíveis de serem abordados no XRS. Kaneko, 2025. Acervo pessoal	14
Figura 6 – (a) Tipos de ligação do carbono com orbital sp^2 hibridizado. Retirado de [10]. Acesso em 06 de outubro de 2025. (b) Ilustração das estruturas tridimensional com hibridização sp^3 e planar com hibridização sp^2 [11].....	16
Figura 7 – evolução do espectro de XRS da amostra de carbono vítreo em função do aumento de pressão. Retirado de [12].	17
Figura 8 – comparação entre o espectro observado (curva tracejada) e o espectro teórico projetado (curva sólida). Retirado de [14].....	19
Figura 9 – (a) concentração teórica para os silicatos SiO_2 , $Li_2Si_2O_5$ e Li_2SiO_3 (b) relação entre dados calculados e dados experimentais. Retirado de [14]	20
Figura 10 – Espectro da borda K do Oxigênio do Li_2SiO_3 , Na_2SiO_3 e $MgSiO_3$. Retirado de [14].....	21
Figura 11 – Espectro do silício. Retirado de [15].....	22
Figura 12 – Exemplo de voxel na imagem tridimensional obtida por XRS. Kaneko, 2025. Acervo pessoal.....	23
Figura 13 – Identificação dos limites do diamante com base nos múltiplos espectros de XRS resultantes. Retirado de [16].....	24
Figura 14 – (a) espectro normalizado da amostra de Lepidodendron. (b) imagem 2D montada com base no espectro observado. Retirado de [17]	25
Figura 15 – (a) Imagem tridimensional com base em XRS de uma formiga presa em âmbar. (b) contraste do exoesqueleto da formiga com diferenciação da presença de quitina (voxels vermelhos) ou sua ausência (voxels azuis) Retirado de [17].....	26
Figura 16 – Espectro do cristal de NiO para múltiplos valores de φ . Retirado de [18].....	27
Figura 17 – Forma do orbital do Níquel obtida experimentalmente. Retirado de [18]	27

Sumário

1. Introdução	8
2. Fundamentação Teórica.....	9
3. Instrumentação.....	11
3.1 Geometria de Johann.....	12
4. Aspectos do XRS	14
5. Aplicações com XRS:	15
6. Conclusão	28
Referências.....	29
Bibliografia consultada.....	31

1. Introdução

Empregam-se diversas formas de análise científica com o intuito de verificar características de materiais e efeitos, averiguar ou descobrir fenômenos, comprovar hipóteses, entre outros casos. Dentre tantos métodos, um já bastante conhecido e utilizado é a espectroscopia. Uma técnica que faz uso da radiação eletromagnética em contato com a matéria para identificar propriedades desejadas. Em 1928, o físico Chandrasekhara V. Raman descobriu uma nova forma de se realizar uma análise espectroscópica obtendo experimentalmente, pela primeira vez, o que seria futuramente conhecido como espalhamento Raman [1]. Para este caso, tem-se a radiação sendo espalhada inelasticamente ao colidir com a matéria.

Tão logo surgiu o espalhamento Raman, imaginou-se sua realização com o uso de raios X. Assim, Tadasu Suzuki, em 1967, publicou a primeira observação experimental dessa variação através da radiação $\text{Cu K}\alpha$, analisando amostras à base de carbono e observando uma semelhança entre o Raman e o espalhamento Compton [2]. Mais tarde no mesmo ano, um trabalho com uma abordagem teórica a respeito do mesmo experimento viria a ser publicado por Y. Mizuno e Y. Ohmura [3], buscando se aprofundar e desenvolver as relações encontradas por Suzuki.

Posteriormente, a análise por espectroscopia de raios X foi aprimorada por trabalhos como os de U. Bergmann, que propôs melhorias na montagem experimental, possibilitando um aumento na resolução do feixe coletado [4]. Bergmann sugeriu a utilização de uma configuração com múltiplos cristais de Bragg curvados aplicados ao círculo de Rowland, permitindo a coleta sob maior ângulo sólido. Diversas outras contribuições subsequentes resultaram nas configurações mais eficientes atualmente empregadas. Como é o caso da proposta de Sokaras [5], que fazendo uso da mesma concepção de múltiplos cristais, acrescentou a característica de serem segmentados, assim reduzindo a deformação e tornando superior a resolução.

Outra contribuição importante para o aprimoramento da metodologia de XRS foi apresentada por P. Chow *et al.* [6] em 2015. Nesse estudo, Chow aplicou um tipo de “filtro” que impedia que sinais de intensidade provenientes das células de diamante — utilizadas para gerar ambientes de alta pressão — contaminassem o espectro real emitido pela amostra. Essa inovação, além de eliminar os ruídos indesejados, evidenciou a eficiência do XRS em condições extremas, destacando-se como uma de suas principais vantagens.

Trabalhos mais recentes desenvolvidos visam aprimorar a eficiência do procedimento reduzindo ainda mais as dimensões do feixe, de forma a aumentar o poder de penetração e melhorar seu rendimento. Como é o caso do estudo conduzido na fonte de luz síncrotron Brasileira (Sirius) por R. D. dos Reis *et al.* [7] que aperfeiçoou o processo de colimação do feixe alcançando dimensões da ordem de dezenas de micrômetros.

Demonstrando seu potencial, estudos como o de D. Katenoglu *et al.* [8] apresentam resultados promissores, nos quais o XRS é aplicado na investigação de soluções eletrolíticas para compreender como os aditivos modificam a estrutura fundamental dos solventes. Esse, assim como muitos outros estudos, evidencia a versatilidade do XRS e reforça que ainda há diversas áreas a serem exploradas e múltiplas possibilidades de aplicação.

Em 2014, uma estação dedicada exclusivamente às técnicas de espalhamento inelástico de raios X e espectroscopia fotoeletrônica foi instalada no síncrotron SOLEIL, originando a linha de luz denominada GALAXIES [9]. Essa estação foi concebida com o objetivo de investigar e expandir os limites dessas técnicas.

Este trabalho tem como objetivo revisar estudos anteriores, analisar e compreender a teoria envolvida na técnica de espectroscopia Raman de raios X, bem como sua instrumentação experimental. Busca-se compreender detalhadamente os princípios que regem sua construção e operação, avaliando cuidadosamente suas vantagens e limitações em comparação com outras técnicas, como a espectroscopia de absorção e o espalhamento Raman no infravermelho.

2. Fundamentação Teórica

No processo de espalhamento Raman de raios X, um fóton incidente de alta energia E_i excita um elétron de caroço para um estado desocupado de modo que o excesso energético é convertido em um fóton espalhado de energia E_f (Figura 1).

Do ponto de vista teórico, o processo de XRS pode ser descrito pela seção de choque diferencial dupla (DDCS) abaixo:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{XRS} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \sum_f |\langle i | \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \omega) \quad (1)$$

onde $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th}$ é a seção de choque de espalhamento de Thomson, enquanto $\mathbf{q}$ e ω representam, respectivamente, as transferências de momento e energia para o elétron em questão e $\mathbf{r}_j$ é o raio

do orbital do j -ésimo elétron de caroço. Os elementos de matriz são expressos pelos estados eletrônico final e inicial $|f\rangle$ e $|i\rangle$ com energias E_f e E_i respectivamente.

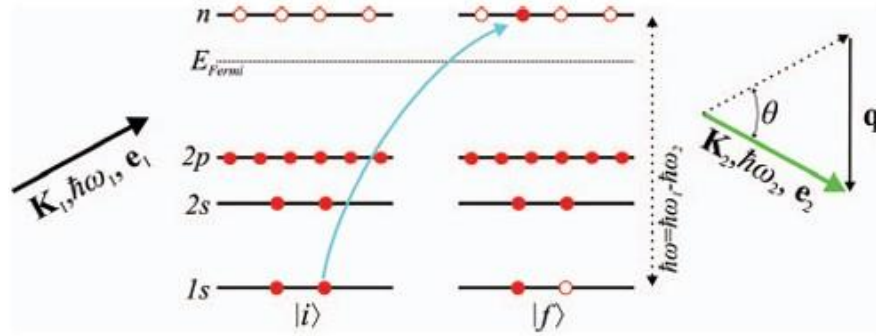


Figura 1 - Transição eletrônica no processo de espalhamento. Retirado de [5]

O termo exponencial pode ser expandido como:

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^2/2 + \dots \quad (2)$$

Para a chamada aproximação de caroço congelada, na qual os estados inicial e final são ortogonais, ocorre o cancelamento do primeiro termo da expansão. Assumindo então a condição da aproximação dipolar, na qual $qr_j < 1$, podemos simplificar a DDCS para um determinado elétron de caroço j como:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{XRS} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \sum_f \mathbf{q}^2 |\langle i|\mathbf{r}|f\rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \omega) \propto \sigma_j, \quad (3)$$

onde σ_j é a seção de choque de absorção de raios X. Essa expressão indica que, no regime dipolar a seção de choque de um evento de Raman de raios X (XRS) é proporcional à seção de choque de um evento de absorção de raios X (XAS), o que permite a investigação das bordas K de elementos de baixo número atômico utilizando raios X duros. Para transferências de momentos maiores, onde $qr_j > 1$, os termos de monopolo e quadrupolo na expansão exponencial tornam-se significativos, possibilitando a realização de XRS dependente do momento ao variar a direção entre os raios X incidentes e espalhados.

É importante ressaltar a presença do efeito Compton, um tipo de espalhamento também inelástico que embora à primeira vista pareça similar, é significativamente diferente e ocorre simultaneamente ao efeito Raman. Ele resulta da colisão dos fótons de raios X com os elétrons de valência, o que gera fótons dispersos com menor energia. Como não é possível controlar

exatamente a região do átomo atingida, ambos os tipos de espalhamento ocorrem na mesma amostra, apresentando assinaturas distintas no espectro resultante.

3. Instrumentação

A elevada energia empregada na espectroscopia Raman de raios X — da ordem de keV — torna este um processo extremamente delicado, que requer cuidados rigorosos em sua execução. A alta demanda por fótons impede que a técnica seja realizada em laboratórios convencionais, sendo necessária uma fonte de radiação poderosa e um conjunto instrumental robusto.

Antes de atingir a amostra, o feixe proveniente da fonte percorre um caminho óptico específico, que viabiliza o procedimento experimental. Para sondagens em volume, são requeridas dimensões muito pequenas — da ordem de micrômetros — a fim de aumentar a eficiência da coleta. A linha de luz GALAXIES, por exemplo, opera com feixes de até $30 \times 80 \mu\text{m}^2$ e faixa de energia entre 2,3 e 12 keV; o HPCAT, em Illinois, apresenta dimensões de $30 \times 60 \mu\text{m}^2$; e a linha EMA utiliza um feixe de $13 \times 3 \mu\text{m}^2$, com faixa de energia entre 3 e 30 keV.

Para alcançar tais proporções, o feixe que parte da fonte incide primeiramente sobre um espelho colimador, ajustado de acordo com a resolução do cristal monocromador, e em seguida sobre um espelho focal, antes de finalmente atingir a amostra. A Figura 2 ilustra um exemplo do caminho óptico percorrido. Ao final o feixe encontra a amostra dentro do ambiente de amostra específico para um experimento que pode ser um forno, um criostato uma célula de diamante e assim por diante.

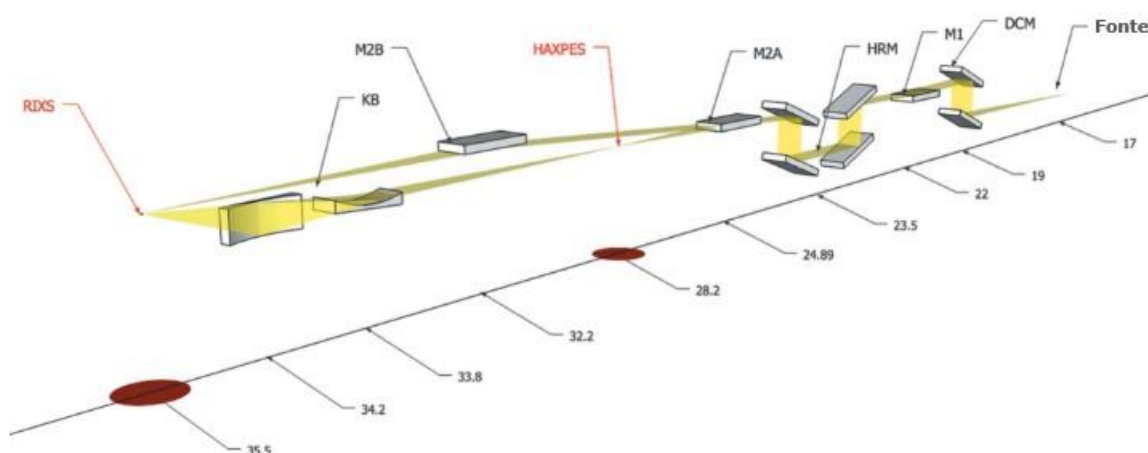


Figura 2 – Esquema do caminho óptico do feixe na linha de luz GALAXIES. Retirado de [9]

3.1 Geometria de Johann

A instrumentação para a realização da espectroscopia Raman de raios X da linha EMA, foi desenvolvida no estudo de R. D. dos Reis *et al.* [7] e apresenta configuração semelhante à proposta por Sokaras *et al.* [5] em 2012.

Em se tratando de fenômenos de espalhamento, há grandes dificuldades em se obter uma medida direta por conta da grande dispersão do feixe ao colidir com a amostra. Para contornar este problema, utiliza-se no aparato múltiplos cristais curvos que atuam como espelhos focais. O conjunto de elementos é arranjado na chamada geometria de Johann e são eles, a amostra, os cristais analisadores e o detector.

Os três elementos são posicionados sobre um triângulo isósceles inscrito em um círculo imaginário denominado círculo de Rowland, de raio $R/2$ (Figura 3), em que R corresponde ao raio da curvatura do cristal analisador. A amostra é colocada na parte inferior do triângulo, em uma das extremidades desse círculo. Os cristais, responsáveis por receber a radiação dispersa, analisam uma energia fixa, e localizam-se na extremidade oposta, formando um determinado ângulo de rotação em relação ao eixo da amostra e situando-se em uma posição ligeiramente mais elevada. Para a detecção da radiação refletida, o detector é posicionado diretamente acima da amostra, mantendo a menor distância possível entre ambos.

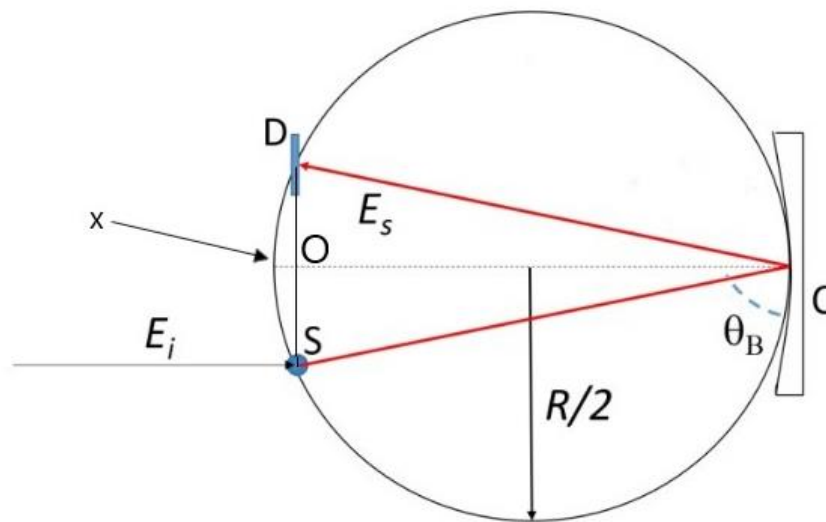


Figura 3 – Esquema do círculo de Rowland. Kaneko, 2025. Acervo pessoal.

As posições apresentadas acima não são arbitrárias e são otimizadas a partir da lei de Bragg para resultar na menor resolução possível. Sendo assim, as distâncias entre os objetos dadas pelos segmentos podem ser determinadas pelas seguintes expressões:

$$SC = R \sin(\theta), \quad (4)$$

$$SD = R \sin(2\theta), \quad (5)$$

$$x = R \cos^2(\theta), \quad (6)$$

$$SO = x \tan(\theta), \quad (7)$$

$$OC = R \sin^2(\theta), \quad (8)$$

onde SC (distância entre amostra e o cristal), SD (distância entre a amostra e o detector), x (distância entre centro O e o círculo), SO (distância entre amostra e o centro O) e OC (distância entre o centro O e o cristal). Para que haja a menor resolução possível, o ângulo θ_B deve ser o mais próximo de 90° . A partir das expressões acima, é possível determinar as distâncias necessárias para se atingir a menor resolução possível em função de θ_B . Esse ângulo é determinado basicamente pela menor distância entre detector e amostra possível que fica sujeito ao tamanho físico do detector e do ambiente de amostra. A partir de um código escrito em python (DistanciasJohann.py) podemos determinar as distâncias acima a partir de um certo ângulo de Bragg θ_B e do raio de curvatura do cristal. A Tabela abaixo exemplifica a utilização desse código para um cristal silício de $R = 500$ mm e dois diferentes θ_B .

Tabela 1- Distâncias com base em cristal analisador de raio 500 mm

Distância (mm)	$\theta = 76^\circ$	$\theta = 88^\circ$
SC	485,148	499,695
SD	234,736	34,878
x	29,263	0,609
SO	117,368	17,439
OC	470,737	499,391

Como podemos observar da tabela, para um ângulo de Bragg de $\theta_B = 88^\circ$ obtemos uma distância SD de aproximadamente 35 mm. Dependendo do detector e do ambiente de amostra, não é possível realizar fisicamente essa distância. Desse modo, é necessário aumentar a distância SD, o que faz aumentar o ângulo de Bragg, como pode ser observado para o cálculo com $\theta_B = 76^\circ$, o que finalmente leva a uma piora na resolução de energia no experimento.

A Figura 4 apresenta uma configuração experimental de Raman de raios X envolvendo 7 cristais analisadores esféricos de $R = 500$ mm, montados na linha de luz EMA do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

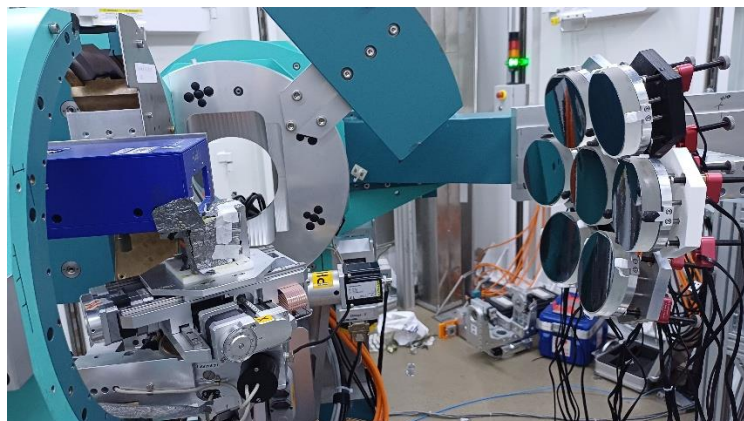


Figura 4 – Montagem instrumental com 7 cristais analisadores. Kaneko, 2025. Acervo pessoal.

4. Aspectos do XRS

O XRS como discutido e exemplificado anteriormente é muito eficiente na sondagem da camada K de elementos leves como o carbono, oxigênio, lítio etc. Porém assim como outros métodos também possui limitação. A seguir é abordado algumas das vantagens e desvantagens de seu uso.

O envolvimento de altas energias torna possível sondagens de bordas de até aproximadamente 1000 eV, isso envolve não apenas as bordas K, mas também bordas L e M de elementos mais leves apresentando uma grande variedade de elementos (Figura 5).

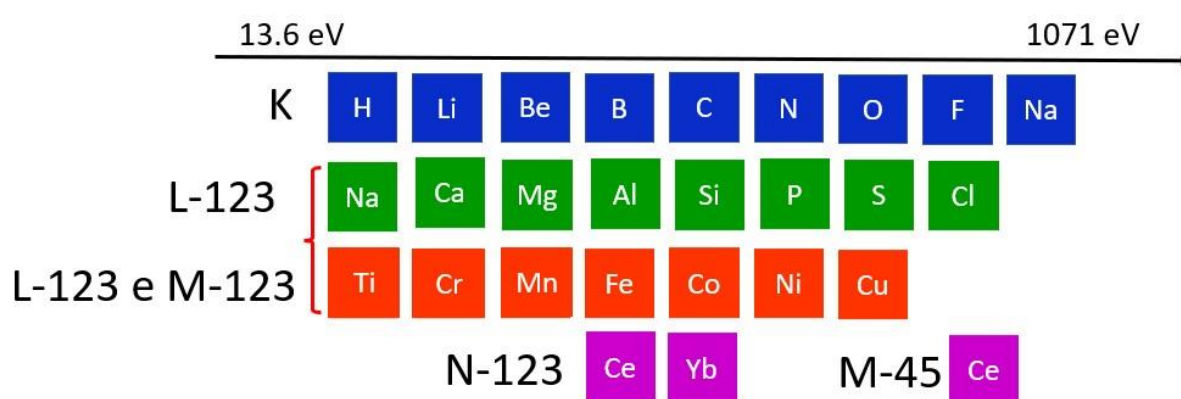


Figura 5 – Elementos possíveis de serem abordados no XRS. Kaneko, 2025. Acervo pessoal

Algumas das características que tornam o XRS uma técnica atrativa também podem representar fatores limitantes. O uso de raios X duros implica uma alta demanda por fótons durante a sua realização, o que a torna um método relativamente complexo e de difícil execução.

O grande ângulo de espalhamento, ainda que existam estratégias para mitigá-lo, continua sendo um desafio operacional. Essa característica exige equipamentos sofisticados e uma montagem experimental robusta.

Apesar dessas limitações, o XRS permanece sendo uma técnica extremamente útil para a análise e obtenção de informações sobre a estrutura eletrônica e o ambiente químico local, apresentando resultados comparáveis aos da espectroscopia de absorção de raios X (XAS), com a vantagem de poder ser aplicada em condições não convencionais e em amostras *in situ*.

5. Aplicações com XRS:

Nessa seção descreveremos algumas aplicações da técnica XRS no contexto da diamantização de carbono vítreo em altas pressões, da modificação estrutura e da quantificação dos oxigênios não ligados em silicatos, comentaremos sobre a técnica de tomografia direta e suas aplicações na obtenção de imagens tridimensionais com contraste químico como por exemplo na identificação de diferenças químicas em uma formiga fossilizada de milhões de anos e finalmente apresentaremos a utilização de XRS como ferramenta para a observação direta de orbitais eletrônicos.

Transformação de carbono vítreo em diamante em altas pressões:

Grafite e diamante são constituídos do mesmo elemento, ambos são derivados do carbono, a diferença entre eles está no aspecto estrutural e consequentemente no tipo de ligação realizada entre os átomos. Enquanto na estrutura cristalina do diamante são encontradas orbitais hibridizados do tipo sp^3 , com todos os quatro elétrons de valência ligados à átomos de C adjacentes através de ligações σ , o que confere a essa estrutura uma alta densidade e alta dureza. No grafite, tem-se orbitais hibridizados do tipo sp^2 , com três elétrons formando uma ligação σ triangular no mesmo plano, e o quarto formando uma ligação mais fraca tipo π com átomos do plano vizinho, o que resulta em uma baixa densidade e em uma estrutura também mais fraca. A Figura 6 (a) ilustra o mecanismo da hibridização sp^2 mostrando a ligação do tipo σ , que é uma ligação frontal do tipo cabeça-cabeça, e a ligação π , que é uma sobreposição lateral dos orbitais p não-hibridizados.

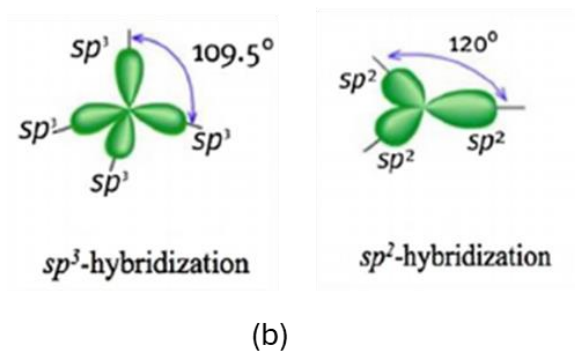
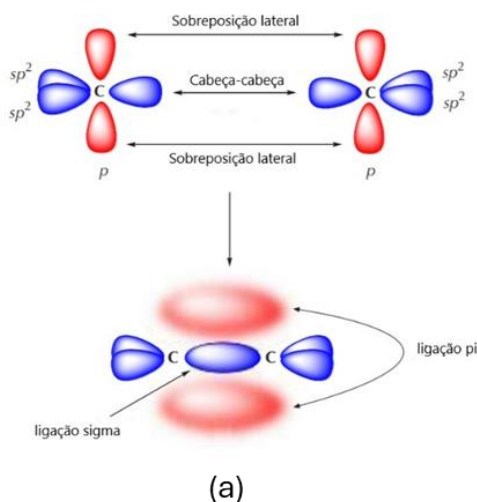


Figura 6 – (a) Tipos de ligação do carbono com orbital sp^2 hibridizado. Retirado de [10]. Acesso em 06 de outubro de 2025. (b) Ilustração das estruturas tridimensional com hibridização sp^3 e planar com hibridização sp^2 [11].

Por conta dessa “simples” mudança em seu tipo de ligação, o diamante torna-se um material valioso devido a sua raridade e seus potenciais de aplicação. A altas pressões, materiais como o grafite e outros derivados do carbono sofrem reestruturação, alterando suas propriedades físicas e químicas.

Materiais amorfos, em muitos casos, podem se mostrar mais interessantes do ponto de vista tecnológico do que materiais cristalinos. Essas estruturas, sob certas condições termodinâmicas, podem adquirir características semelhantes às do diamante, e é com esse objetivo que se tem buscado reestruturar artificialmente diferentes formas de carbono para obter propriedades desejadas.

Em um trabalho liderado pela pesquisadora Wendy Mao [12], as transformações citadas acima são aplicadas sobre o carbono vítreo, uma forma de carbono amorfo, cujas características envolvem grande resistência a ataques químicos, impermeabilidade e estabilidade em altas

temperaturas. O trabalho mostrou que, submetendo a estrutura a altas pressões, suas ligações 100% sp^2 foram completamente convertidas em ligações do tipo sp^3 , mantendo sua forma não cristalina. Nesse caso, uma amostra de carbono vítreo moído foi colocada entre dois diamantes em uma célula de pressão e comprimida até a pressão máxima de 44 GPa. Para verificar as mudanças das ligações químicas do composto sob pressão, foram obtidos espectros de XRS para diversos pontos de pressão na linha de luz HPCAT, no síncrotron de Chicago (APS).

A Figura 7 mostra os espectros de XRS obtidos em função da pressão. É possível identificar no espectro sem pressão (0 GPa) tanto o pico π quanto os picos σ associados às hibridizações sp^2 do carbono vítreo. À medida que a pressão aumenta, observa-se a redução gradual da intensidade do pico π^* , que desaparece completamente sob compressão máxima de 44 GPa. Essa evolução evidencia a transição completa da estrutura química do carbono vítreo para um arranjo dominado apenas por picos σ , o que sugere que o material formado tem presença majoritária de hibridizações sp^3 . De fato, o espectro na pressão de 44 GPa é muito similar ao espectro de XRS de um diamante.

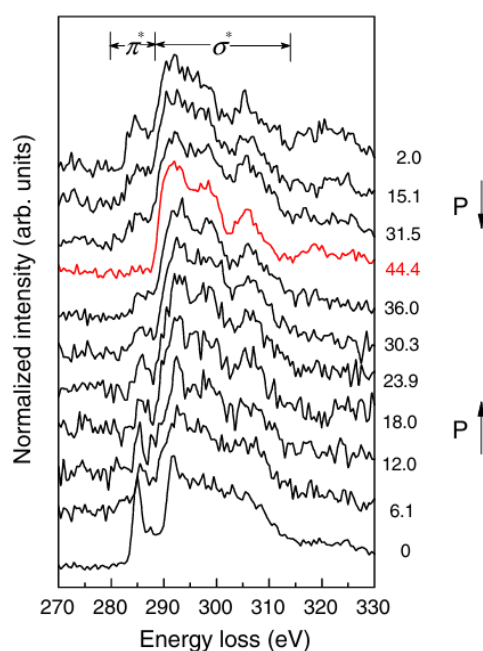


Figura 7 – evolução do espectro de XRS da amostra de carbono vítreo em função do aumento de pressão.

Retirado de [12].

Após atingir a pressão máxima de 44 GPa, a pressão foi reduzida até 2 GPa e um aumento gradativo no pico π foi observado. Embora esse pico apresente uma largura maior do que o observado antes da aplicação de pressão, o experimento evidenciou a reversibilidade do

processo. Devido à alta porosidade do carbono vítreo e à natureza aleatória de sua formação, o material permite certo grau de deslocamento quando submetido à compressão. Esse deslocamento, por sua vez, força os átomos de carbono a se ligarem a outras ligações carbono-carbono já existentes, promovendo sua reestruturação que é sustentada pela pressão, pois quando a pressão é removida, a estrutura praticamente retorna ao seu estado inicial.

Quando se realiza a síntese de uma fase sob pressão, espera-se que essa fase permaneça estável após a liberação da pressão. No contexto da transformação do carbono vítreo em diamante sobre pressão, é possível estabilizar a formação do diamante através da aplicação de alta temperatura em alta pressão. Essa foi a estratégia adotada por Z. Zeng *et al.* [13] em um experimento no qual uma amostra de carbono vítreo comprimida a 50 GPa foi aquecida por laser a 1800 K, resultando em um material transparente. A estrutura da amostra de carbono recuperada e analisada posteriormente por uma técnica similar ao XRS conhecida como EELS, revelou uma rede quase totalmente tetraédrica, ou seja, composta por ligações sp^3 em quase 100%. Além disso, o carbono amorfo sintetizado apresenta a vantagem de permanecer estável nesse estado mesmo em temperatura ambiente.

Quantificação dos oxigênios não ligados em silicatos:

Os materiais à base de sílica têm grande relevância científica por estarem presentes em diversos setores industriais e possuírem inúmeras aplicações. Além disso, ocorrem em grande quantidade no interior do manto terrestre. Portanto, é fundamental compreender o comportamento dos silicatos por meio da análise da quantidade dos chamados oxigênios não ligados (NBO) — átomos de oxigênio conectados a apenas um cátion formador de rede —, os quais desempenham papel essencial na determinação de suas propriedades. O estudo conduzido por E. C. Gallerande *et al.* [14] tem como objetivo desenvolver, com base em análises de XRS, um método para quantificar esse tipo de oxigênio em silicatos.

O espectro de XRS da borda K do Oxigênio do quartzo SiO_2 é caracterizado por um pico de intensidade em torno de 538-539 KeV, em uma energia correspondente à energia de transição de um elétron em um estado 1s para um estado antiligante desocupado (esse pico representa um estado com 100% de oxigênios ligados (BO). Quando um cátion alcalino (Li) é adicionado, essa característica torna-se gradualmente menor, e um pico adicional surge no espectro, indicando a presença de NBO. Quando maior a quantidade de oxigênios não ligados mais intenso é o pico. A Figura 8 apresenta os espectros XRS experimentais e teóricos dos compostos SiO_2 , $Li_2Si_2O_5$, Li_2SiO_3 e Li_4SiO_4 que evidencia a contribuição dos NBO e do BO

representados pelas cores rosa e azul, respectivamente. Percebe-se que em determinadas regiões ambos os espectros teóricos se sobrepõem, o que dificulta a separação da contribuição de cada tipo de ligante. Contudo, é possível observar que para a região abaixo de ~ 534 eV, apenas NBO contribui para o espectro.

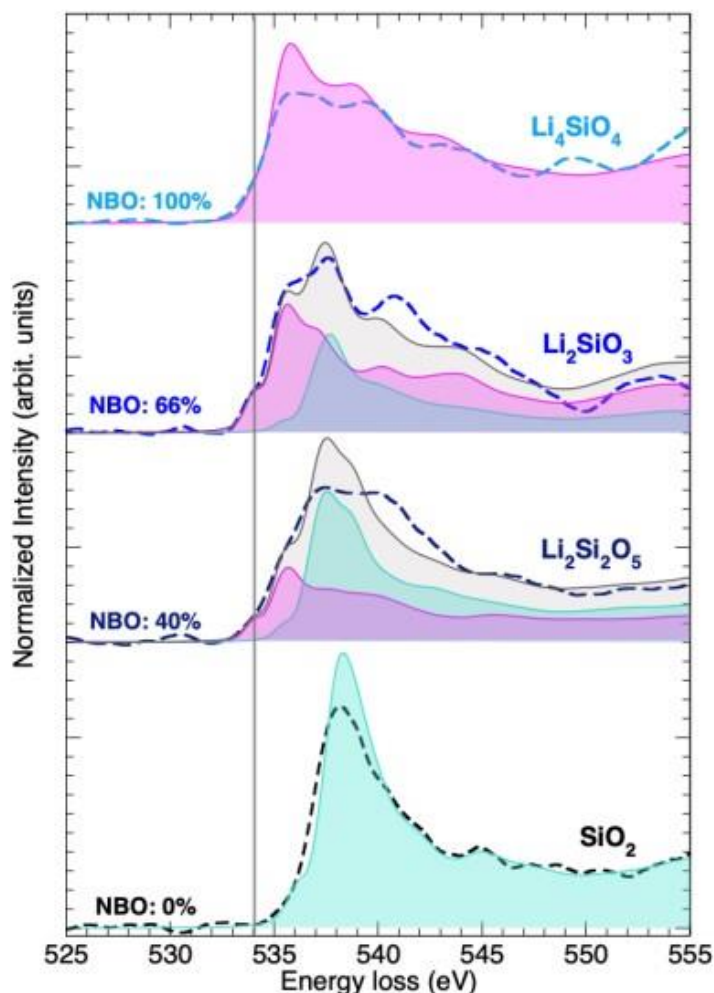


Figura 8 – comparação entre o espectro observado (curva tracejada) e o espectro teórico projetado (curva sólida). Retirado de [14]

Levando em conta essas contribuições, três amostras dos vidros de silicato (SiO₂, Li₂Si₂O₅ e Li₂SiO₃) foram analisados (Figura 9 (a)), e suas concentrações teóricas — 0%, 40% e 60%, respectivamente — foram posteriormente comparadas aos valores experimentais. Com base em cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT), foram obtidas relações entre os valores experimentais e os calculados de 0,001 para o SiO₂, 0,021 para o Li₂Si₂O₅ e 0,027 para o Li₂SiO₃, correspondendo a 3%, 49% e 64%, respectivamente (Figura 9 (b)).

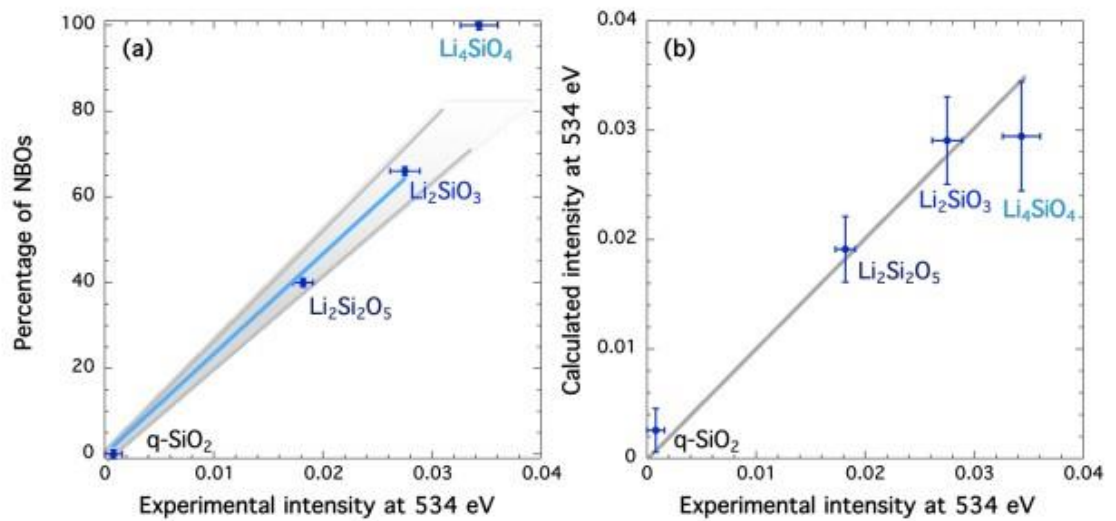


Figura 9 – (a) concentração teórica para os silicatos SiO_2 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e Li_2SiO_3 (b) relação entre dados calculados e dados experimentais. Retirado de [14]

Tomando como base essas estruturas cristalinas, cujas quantidades de oxigênios não ligados já são conhecidas, é possível estabelecer uma relação que permita estimar a concentração de oxigênios não ligados, expressa da seguinte forma:

$$\% \text{ NBO} = 2335 \times I(534 \text{ eV}) \quad (9)$$

Para concentrações acima de 66%, no entanto, essa relação torna-se um pouco imprecisa.

Na tentativa de generalizar a aproximação da quantificação dos oxigênios não ligados em silicatos, foram analisadas amostras de Li_2SiO_3 , Na_2SiO_3 e MgSiO_3 . A assinatura espectral do silicato de sódio e de magnésio se mostraram semelhantes às do lítio, com um pequeno pico secundário que surge em torno de 530.5 eV (Figura 10), apenas alterando levemente a posição entre eles. Devido à semelhança estrutural entre as três composições, atribui-se essa variação ao cátion modificador e em seu poder de polarização.

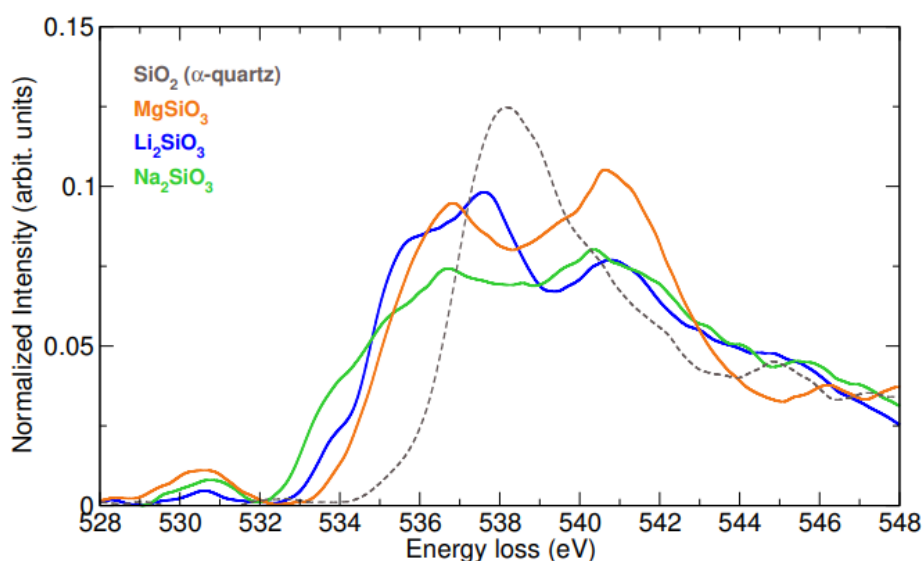


Figura 10 – Espectro da borda K do Oxigênio do Li_2SiO_3 , Na_2SiO_3 e MgSiO_3 . Retirado de [14]

O poder de polarização pode ser medido através do poder de campo F_s dos cátions modificadores que pode ser escrito da seguinte forma $F_s(\text{Na}^+) < F_s(\text{Li}^+) < F_s(\text{Mg}^+)$. Quanto maior o poder polarizante maior será a ‘covalência’ do composto. No caso da adição de diferentes cátions, é observada uma diferença no deslocamento da borda de absorção de 0.5 eV entre Na_2O e Li_2O e 0.5 eV entre Li_2O e MgO . Essa diferença pode estar relacionada com o poder de polarização que por sua vez tende a modificar a localização eletrônica de forma crescente do Na^+ para Li^+ para o Mg^+ . Essa modificação eletrônica, modifica os níveis eletrônicos BO e NBO, o que pode explicar os deslocamentos em energia observados.

Sílica sob altas pressões:

A sílica (SiO_2), como mencionado anteriormente, é um composto presente em abundância no manto terrestre. Para compreender a estrutura do magma do manto terrestre, pode-se analisar amostras de sílica (SiO_2) em condições extremas de altas pressões e temperaturas. Técnicas de difração de raios X, comumente utilizadas na análise de vidros de sílica (versão amorfa do SiO_2), não são tão úteis na análise de vidros, devido a sua organização de curto alcance. Alternativamente, é possível estudar tais materiais a partir do espalhamento Raman de raio X (XRS), para o qual é possível a sondagem das ligações químicas e propriedades eletrônicas locais em altas pressões.

Nesse contexto, o trabalho publicado S. Petitgirard *et al.* [15] teve como objetivo compreender, por meio de análises de XRS, a evolução da coordenação do silício à medida que

a pressão aumenta, permitindo observar diretamente o processo de sua reestruturação. Os estudos sobre os vidros de sílica revelam alterações estruturais conforme a pressão aumenta (Figura 11). Em pressões mais baixas (até cerca de 20 GPa), os átomos de silício encontram-se ligados a quatro átomos de oxigênio. Na faixa entre 20 e 27 GPa — correspondente à transição entre o manto superior e o manto inferior da Terra — a estrutura sofre modificações, surgindo átomos de silício coordenados a cinco e seis oxigênios. Em torno de 60 GPa, observa-se a redução da quantidade de silício com cinco átomos de oxigênio e a predominância da coordenação com seis oxigênios. Essa transição é evidenciada pelo desvio na posição do pico de intensidade, que caracteriza o tipo de ligação presente.

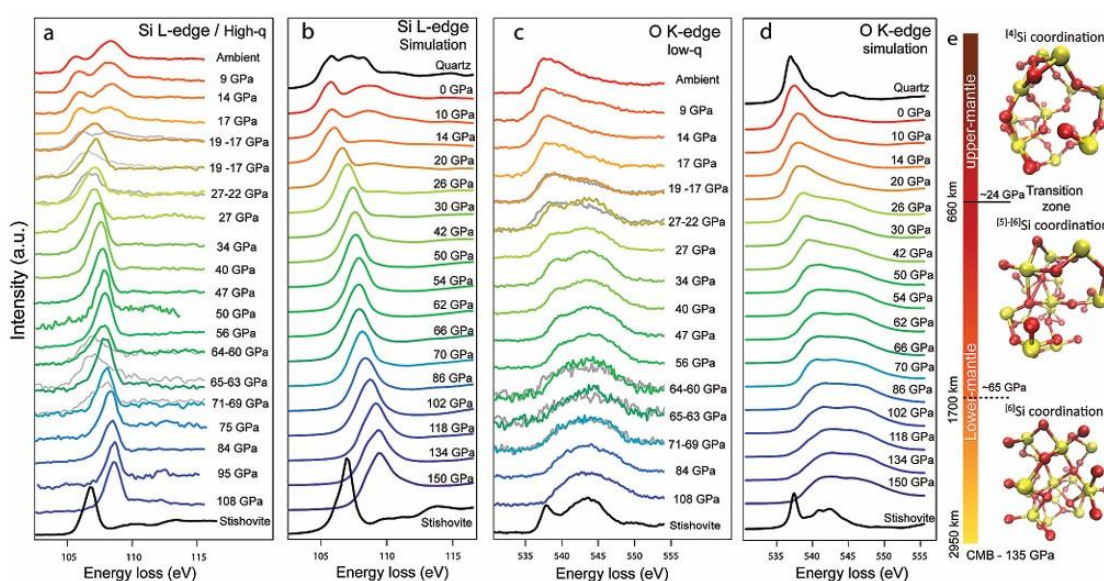


Figura 11 – Espectro do silício. Retirado de [15]

Essa observação sustenta que a formação octaédrica (SiO_6) predomina em pressões de até pelo menos 110 GPa, e vai de encontro a algumas conclusões vistas em trabalhos anteriores que afirmam que o Si atinge uma coordenação maior a seis em pressões mais baixas.

Obtenção de imagem direta em 3D:

Uma aplicação importante da espectroscopia Raman de raios X é a realização de imagens 3D. Em um de seus trabalhos, S. Huotari *et al.* [16] apresentou uma nova técnica de tomografia baseada em espectroscopia por espalhamento inelástico de raios X, chamada de Tomografia Direta (DT). Outros processos para obtenção de imagem 3D como a tomografia computadorizada (CT), envolvem subseqüentes sondagens em diferentes planos, reconstrução por algoritmos, e não possibilitam uma avaliação clara e precisa da estrutura de ligação química, pois seu mecanismo de contraste está baseado na densidade do material sondado. Na tomografia

direta, um feixe de raios X duros paralelo ao eixo x , com dimensões ao longo de z e y da ordem de poucos micrometros, pode atravessar amostras de até milímetros de comprimento. A Figura 12, mostra um exemplo de uma amostra tetraédrica que foi subdividida em cubos (voxels). Nesse caso, o feixe que incide na face zy da amostra na direção do eixo x , produz uma imagem de uma linha no detector. Um espectro de XRS é obtido a partir de cada ponto ao longo dessa linha na imagem no detector. Como cada ponto na imagem é associado a uma coordenada na amostra, é possível obter um espectro de cada voxel na amostra apenas variando o feixe ao longo do plano- zy da amostra.

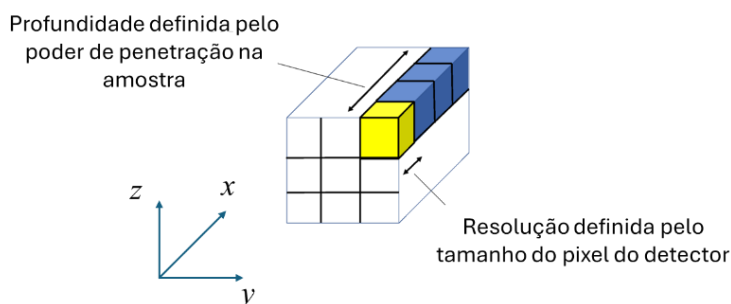


Figura 12 – Exemplo de voxel na imagem tridimensional obtida por XRS. Kaneko, 2025. Acervo pessoal

Para exemplificar a versatilidade e a potencialidade da tomografia direta por XRS, Huotari obteve uma imagem tridimensional de uma amostra composta por um diamante literalmente enterrado em uma pastilha de grafite. A parte de baixo da Figura 13 apresenta uma imagem tridimensional mostrando parte do diamante (vermelho) enterrado no pó de grafite (azul). Como a compactação do grafite tem uma direção preferencial é possível determinar inclusive a orientação de cada floco de grafite. Seguindo uma linha na direção x perpendicular ao plano zy com coordenadas aproximadamente (0.3 e 0.0) percebe-se que o feixe interage com uma região que só tem grafite em seguida com uma região do diamante e volta para uma região com apenas grafite. Cada voxel (determinado pela resolução do detector e tamanho do feixe) ao longo dessa linha representa um espectro XRS, como é possível observar na parte de cima da Figura 13. Verifica-se que ao longo da coordenada x a presença do pico π , sua ausência e seu reaparecimento. Ou seja, a cor é atribuída pela presença ou ausência de ligação π e, portanto, dizemos que DT é uma técnica de imageamento 3D direto (sem reconstrução por algoritmos) com contraste por ligação química.

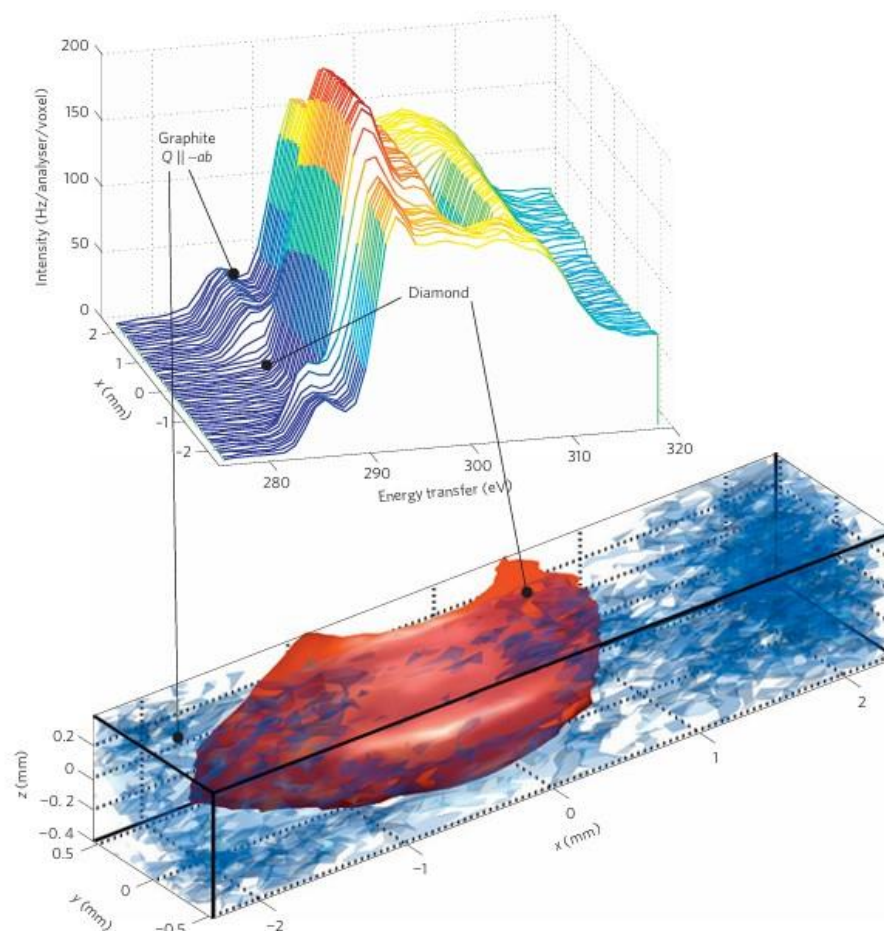


Figura 13 – Identificação dos limites do diamante com base nos múltiplos espectros de XRS resultantes.

Retirado de [16]

Mapeamento de matéria orgânica:

A dificuldade geral em se analisar matéria orgânica é que os métodos atuais empregados são na maioria muito agressivos e não captam a complexidade da informação presente. Até mesmo certas técnicas alternativas à base de raios X, como a espectroscopia por absorção, não representa uma forma analítica muito aceitável. Mesmo que possibilite a diferenciação de componentes orgânicos com uma resolução considerável, o feixe utilizado ainda é demasiadamente fraco para permitir uma sondagem a nível volumétrico. Além disso quaisquer impurezas presentes na superfície da amostra contaminaria o espectro.

Pensando nas limitações mencionadas, R. Georgiou *et al.* [17] fez o uso de raios X duros através na técnica de XRS. Além de contornar as dificuldades, a ferramenta apresenta uma vantagem considerável de permitir análises sem a preparação previa da amostra ou do ambiente experimental em questão.

Com o objetivo de avaliar sua capacidade, a técnica de sondagem baseada em XRS foi aplicada a duas amostras distintas, visando obter dois tipos diferentes de mapeamento. Inicialmente, utilizou-se uma amostra de *Lepidodendron* (gênero de planta licopodiófito extinta), que resultou em uma imagem 2D capaz de diferenciar seus componentes com base na energia transferida (Figura 14 (b)), característica das transições do tipo π ou σ (Figura 14 (a)).

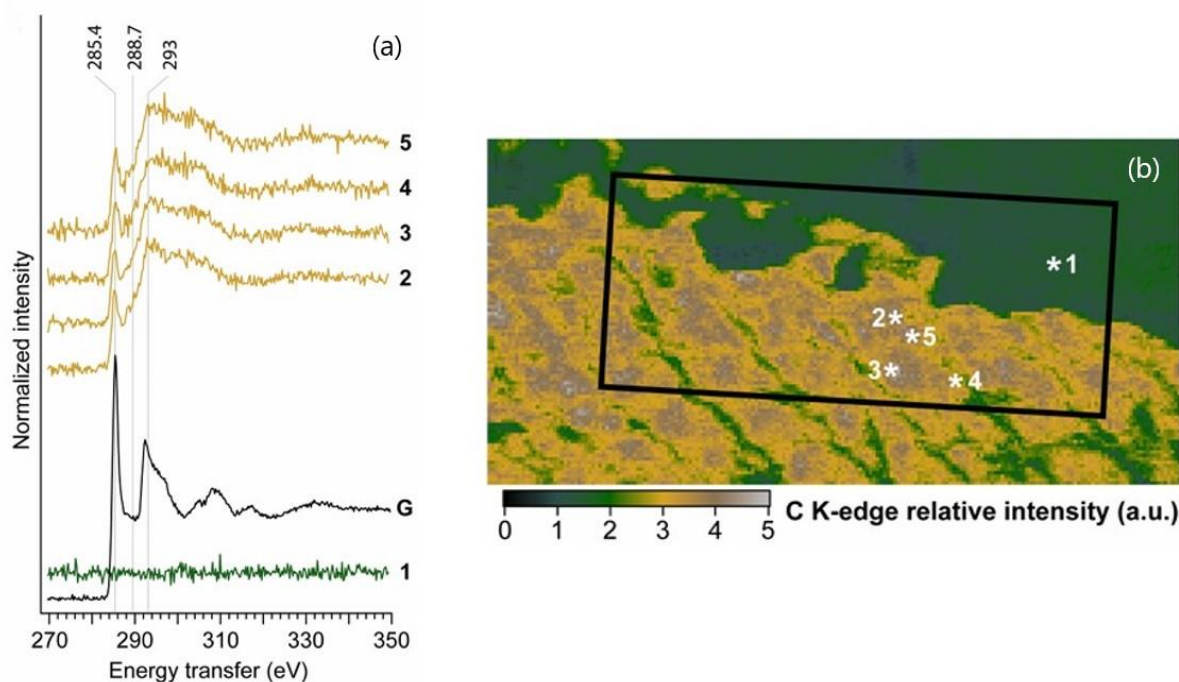


Figura 14 – (a) espectro normalizado da amostra de *Lepidodendron*. (b) imagem 2D montada com base no espectro observado. Retirado de [17]

A segunda amostra trata-se de um exoesqueleto de formiga operária preservada em âmbar. Para testar as possibilidades da sondagem de volume e do poder de penetração dos raios X, foi produzida uma imagem 3D através da diferenciação dos tipos de ligação química. O espectro obtido, assim como o anterior, mostra uma variação de intensidade em torno de 285.4 eV característica da transição π de carbonos aromáticos ou olefinicos (com dupla ligação) e que estão presentes no âmbar.

A identificação das componentes químicas para cada um dos voxels da amostra é combinada, resultando em uma imagem 3D nítida do corpo da formiga [Figura 15(a)]. Na Figura 15 (b) é mostrado o poder de diferenciação química no próprio torso, onde são encontrados traços de quitina (polissacarídeo muito presente em invertebrados).

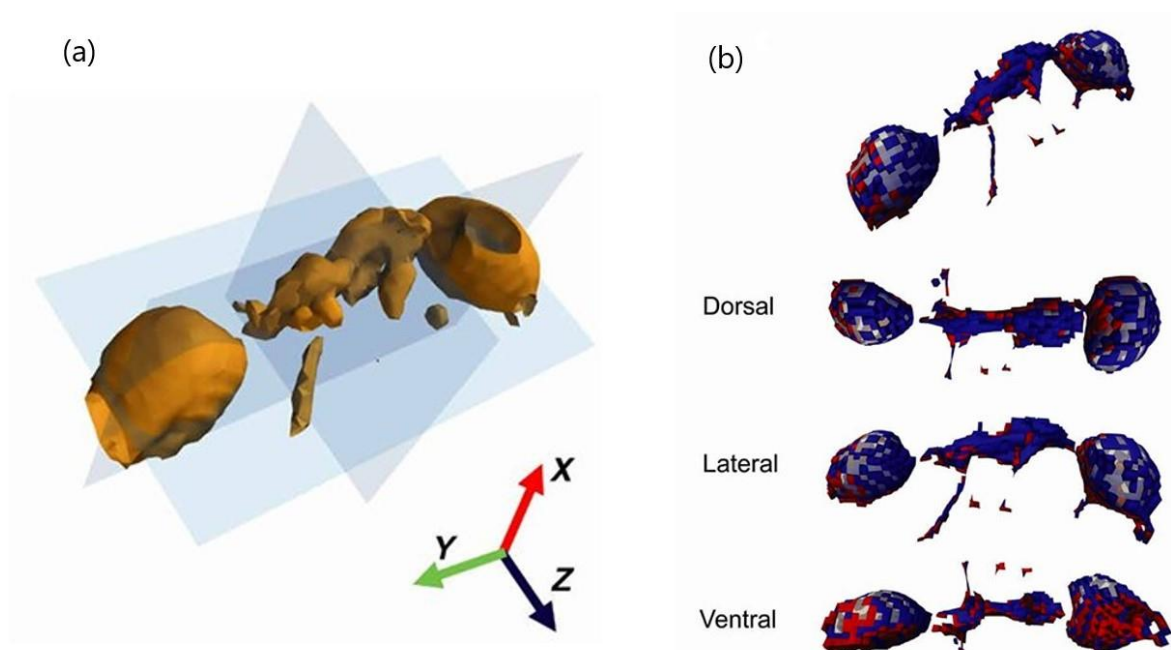


Figura 15 – (a) Imagem tridimensional com base em XRS de uma formiga presa em âmbar. (b) contraste do exoesqueleto da formiga com diferenciação da presença de quitina (voxels vermelhos) ou sua ausência (voxels azuis) Retirado de [17]

Mapeamento de orbitais atômicos:

A presença de orbitais do tipo d ou f é frequente nas pesquisas voltadas à descoberta de novos materiais. Compreender as propriedades que governam os elétrons desses orbitais é fundamental para o avanço dos materiais quânticos. Para auxiliar nessa compreensão, o espalhamento inelástico de raios X pode ser empregado como ferramenta para visualizar a forma e a orientação dos orbitais presentes.

A observação proposta por H. Yavas *et al.* [18] foi verificada por meio da varredura de um feixe de raios X incidindo ao longo de diferentes planos cristalinos. Neste estudo em particular, utilizou-se uma amostra de NiO mantida a baixas temperaturas, com o objetivo de analisar as transições $3s \rightarrow 3d$ proibidas por dipolo. Durante a análise, o cristal foi rotacionado, e para cada valor definido do ângulo φ foi obtido um espectro de XRS (Figura 16). Observa-se também a presença do pico correspondente à transição $3p \rightarrow 3d$, permitida por dipolo.

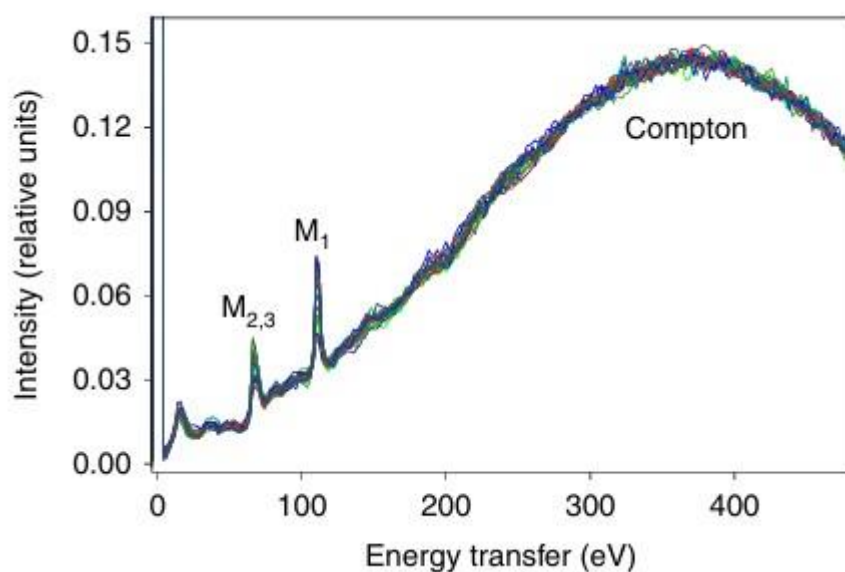


Figura 16 – Espectro do cristal de NiO para múltiplos valores de φ . Retirado de [18]

Cada espectro foi normalizado e posteriormente representado em um gráfico correspondente a cada plano de orientação do cristal. Os pontos resultantes coincidem de forma precisa com a forma teórica do orbital do Níquel (Figura 17).

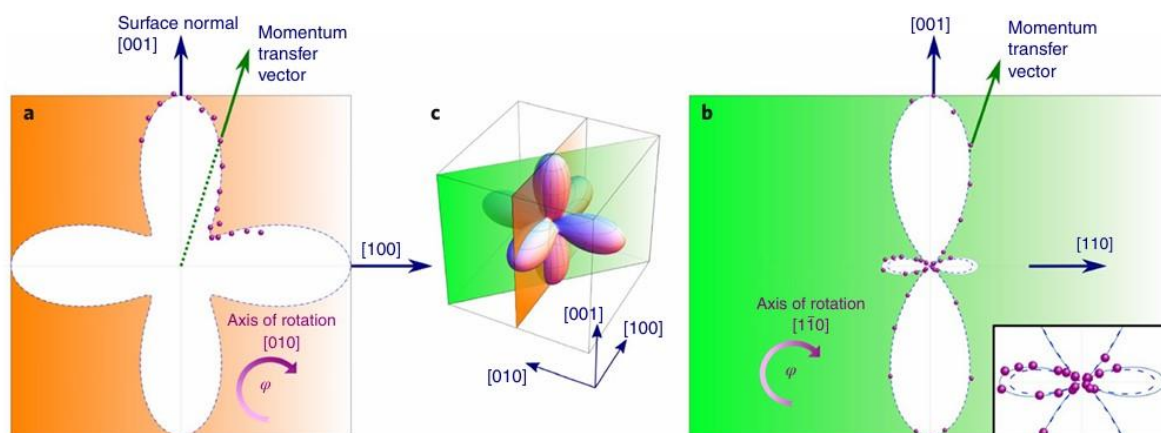


Figura 17 – Forma do orbital do Níquel obtida experimentalmente. Retirado de [18]

Aqui o método de obtenção de imagem por espalhamento Raman de raios X se mostrou novamente eficiente produzindo uma imagem clara, coerente e detalhada de um orbital atômico. Podendo ainda ser aplicado em condições extremas e sondar sistemas hibridizados.

As aplicações aqui apresentadas exemplificam como a espectroscopia Raman de raios X pode ser empregada em uma ampla variedade de estudos científicos, evidenciando seu

potencial e eficiência. Além disso, demonstram como suas vantagens contribuem para superar desafios e ampliar as possibilidades na pesquisa de fronteira.

6. Conclusão

Tendo como objetivo compreender a técnica de espectroscopia Raman de raios X (XRS), buscou-se revisar trabalhos publicados nos últimos anos a fim de entender os estágios atuais de seu desenvolvimento e suas aplicações viáveis, bem como analisar seu desdobramento histórico e os procedimentos que envolvem sua realização.

A partir do estudo realizado, conclui-se que o XRS, sendo um método experimental relativamente recente, apresenta uma evolução notável, com amplas possibilidades de aplicação e perspectivas promissoras. Seu alto poder de penetração e a ausência de certos fatores limitantes fazem dela uma técnica que se destaca em relação a métodos similares, sendo capaz de obter resultados equivalentes de forma mais eficiente.

Embora ainda apresente algumas dificuldades quanto à praticidade de sua execução, essas vêm sendo gradualmente superadas. O XRS tem se tornado, assim, uma alternativa cada vez mais atrativa no campo da pesquisa e do desenvolvimento de materiais. Esse avanço decorre tanto da modernização dos equipamentos e do aprimoramento das técnicas experimentais quanto da crescente compreensão teórica dos processos envolvidos. Dessa forma, o método se consolida como uma ferramenta poderosa para a caracterização detalhada de propriedades estruturais e eletrônicas, contribuindo significativamente para o progresso científico e tecnológico na área de materiais avançados.

Referências

- [1] C. V. Raman, Part II.—The Raman effect. Investigation of molecular structure by light scattering, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 781 (1929).
- [2] T. Suzuki, X-Ray Raman Scattering Experiment. I, *J Physical Soc Japan* **22**, 1139 (1967).
- [3] Y. Mizuno and Y. Ohmura, Theory of X-Ray Raman Scattering, *J Physical Soc Japan* **22**, 445 (1967).
- [4] U. Bergmann and S. P. Cramer, *High-Resolution Large-Acceptance Analyzer for x-Ray Fluorescence and Raman Spectroscopy*, in edited by A. T. Macrander, A. K. Freund, T. Ishikawa, and D. M. Mills (1998), p. 198.
- [5] D. Sokaras et al., A high resolution and large solid angle x-ray Raman spectroscopy end-station at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, *Review of Scientific Instruments* **83**, (2012).
- [6] P. Chow, Y. M. Xiao, E. Rod, L. G. Bai, G. Y. Shen, S. Sinogeikin, N. Gao, Y. Ding, and H.-K. Mao, Focusing polycapillary to reduce parasitic scattering for inelastic x-ray measurements at high pressure, *Review of Scientific Instruments* **86**, (2015).
- [7] R. D. dos Reis, U. F. Kaneko, B. A. Francisco, J. Fonseca Jr., M. A. S. Eleoterio, and N. M. Souza-Neto, Preliminary Overview of the Extreme Condition Beamline (EMA) at the new Brazilian Synchrotron Source (Sirius), *J Phys Conf Ser* **1609**, 012015 (2020).
- [8] D. Ketenoglu et al., X-ray Raman spectroscopy of lithium-ion battery electrolyte solutions in a flow cell, *J Synchrotron Radiat* **25**, 537 (2018).
- [9] J.-P. Rueff, J. M. Ablett, D. Céolin, D. Prieur, Th. Moreno, V. Balédent, B. Lassalle-Kaiser, J. E. Rault, M. Simon, and A. Shukla, The GALAXIES beamline at the SOLEIL synchrotron: inelastic X-ray scattering and photoelectron spectroscopy in the hard X-ray range, *J Synchrotron Radiat* **22**, 175 (2015).
- [10] 5.4: Hybridization of Carbon - *Chemistry LibreTexts*,
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_I_\(Cortes\)/05%3A_Orbital_Picture_of_Bonding-](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_I_(Cortes)/05%3A_Orbital_Picture_of_Bonding-)

_Orbital_Combinations_Hybridization_Theory_and_Molecular_Orbitals/5.04%3A_Hybridization_of_Carbon.

- [11] P. T. Moseley, D. A. J. Rand, A. Davidson, and B. Monahov, Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead–acid battery: A review of progress, *J Energy Storage* **19**, 272 (2018).
- [12] Y. Lin, L. Zhang, H. Mao, P. Chow, Y. Xiao, M. Baldini, J. Shu, and W. L. Mao, Amorphous Diamond: A High-Pressure Superhard Carbon Allotrope, *Phys Rev Lett* **107**, 175504 (2011).
- [13] Z. Zeng et al., Synthesis of quenchable amorphous diamond, *Nat Commun* **8**, 322 (2017).
- [14] E. de Clermont Gallerande, D. Cabaret, G. Radtke, Ch. J. Sahle, J. M. Ablett, J.-P. Rueff, and G. Lelong, Quantification of non-bridging oxygens in silicates using X-ray Raman scattering, *J Non Cryst Solids* **528**, 119715 (2020).
- [15] S. Petitgirard, C. J. Sahle, C. Weis, K. Gilmore, G. Spiekermann, J. S. Tse, M. Wilke, C. Cavallari, V. Cerantola, and C. Sternemann, Magma properties at deep Earth’s conditions from electronic structure of silica, *Geochem Perspect Lett* **32** (2019).
- [16] S. Huotari, T. Pylkkänen, R. Verbeni, G. Monaco, and K. Hämäläinen, Direct tomography with chemical-bond contrast, *Nat Mater* **10**, 489 (2011).
- [17] R. Georgiou, P. Gueriau, C. J. Sahle, S. Bernard, A. Mirone, R. Garrouste, U. Bergmann, J.-P. Rueff, and L. Bertrand, Carbon speciation in organic fossils using 2D to 3D x-ray Raman multispectral imaging, *Sci Adv* **5**, (2019).
- [18] H. Yavaş, M. Sundermann, K. Chen, A. Amorese, A. Severing, H. Gretarsson, M. W. Haverkort, and L. H. Tjeng, Direct imaging of orbitals in quantum materials, *Nat Phys* **15**, 559 (2019).

Bibliografia consultada

- [1] S. Huotari et al., A large-solid-angle X-ray Raman scattering spectrometer at ID20 of the European Synchrotron Radiation Facility, J Synchrotron Radiat 24, 521 (2017).

- [2] Winfried Schülke, Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering (Oxford University Press, New York, 2007).