

Difração Dinâmica de raios X para ângulos de Bragg próximos de  $\pi/2$

Autor: Ariel Caticha Alfonso

Orientador: Prof.Dr.S.Caticha Ellis

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção de título de Mestre em Física.

Campinas - São Paulo - Agosto de 1979

Este trabalho foi realizado no laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas com a ajuda financeira de uma bolsa de mestrado outorgada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

## AGRADECIMENTOS

A todos os colegas do grupo de Cristalografia pelo apoio, em particular a Lisandro P. Cardoso pela valiosa ajuda no trabalho de datilografia.

Ao Dr. Shih-Lin Chang, com quem mantive várias discussões .

À minha mãe.

# ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - A equação de onda e suas soluções	5
2.1 - A susceptibilidade Dielétrica para raios X	5
2.2 - A equação de onda e suas soluções	8
2.3 - As soluções da equação de onda no caso de dois feixes	12
2.4 - Condições de Contorno	18
2.5 - Sobre a influência de variações de temperatura	20
Capítulo 3 - A formulação usual da teoria dinâmica	26
3.1 - O defeito de ressonância em função do ângulo de incidência	26
3.2 - Caso Laue e Caso Bragg	30
3.3 - O perfil de difração para um cristal semi-infinito	32
3.4 - Estudo do perfil em cristais não absorventes	36
3.5 - Estudo do perfil em cristais absorventes	37
3.5.1 - Estudo da função $Z(y)=L-(L^2-1)^{1/2}$	38
3.5.2 - A relação linear entre $y_i$ e $y_r$	40
3.5.3 - Valor e posição da refletividade máxima	41
3.5.4 - Comentários	42
3.6 - Distribuição do campo eletromagnético dentro do cristal	42
3.6.1 - Considerações gerais	42
3.6.2 - A modulação periódica	43
3.6.3 - A modulação exponencial: Extinção	46

Capítulo 4 - Estudo geométrico da superfície de Dispersão quando $\theta_b = \pi/2$	48
Capítulo 5 - Difração Dinâmica de raios X quando $\theta_b = \pi/2$	54
5.1 - Algumas expressões úteis quando $\theta_b = \pi/2$	55
5.1.1 - Relação entre o ângulo de incidência e o de reflexão	56
5.1.2 - Expressão para o parâmetro de assimetria <u>b</u>	58
5.1.3 - Expressão para a variável <u>a</u>	58
5.1.4 - Expressão para a variável auxiliar y	58
5.1.5 - Expressões para $\delta\theta_o$ e $\delta\theta_h$ em função de y	59
5.2 - O perfil do pico em cristais não absorventes	61
5.2.1 - A largura do pico	62
5.2.2 - A influência da orientação da superfície do cristal	65
5.2.3 - O feixe difratado	67
5.2.4 - Comentário sobre a possibilidade de haver difração quando o ângulo de Bragg é complexo	68
5.3 - O perfil de difração em cristais absorventes	71
5.3.1 - A relação linear entre $y_i$ e $y_r$	72
5.3.2 - A transformação de $y_r$ para $\delta\theta_o$	74
5.3.3 - O perfil de difração	77
Capítulo 6 - Difração de $\text{CoK}\alpha_1$ por $\text{Ge}(620)$	80
Capítulo 7 - Conclusões e Resultados	89
Bibliografia	93

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Embora a teoria dinâmica da difração de raios X tenha se originado no começo do século pode-se dizer que é uma teoria relativamente recente. De fato, a verificação experimental de muitos efeitos dinâmicos e a descoberta de outros teve de aguardar o desenvolvimento da tecnologia necessária para o crescimento de cristais perfeitos. Em troca, a extrema sensibilidade dos efeitos dinâmicos a pequenos desvios da perfeição cristalina nos fornece um dos métodos mais refinados para o estudo dos diversos tipos de defeitos em monocristais.

Neste trabalho dedicamo-nos ao estudo de um aspecto da difração dinâmica que não tem recebido quase nenhuma atenção por parte dos pesquisadores. Trataremos da difração dos raios X por cristais perfeitos quando o ângulo de Bragg é próximo de  $\pi/2$ .

A necessidade deste tipo de estudo tornou-se evidente ao tentarmos desenvolver cavidades ressonantes nas frequências de raios X. Dada a pouca eficiência com que é possível na maioria dos casos obter reflexões especulares dos raios X é imprescindível empregar reflexões de Bragg por monocristais como meio de confinar a radiação.

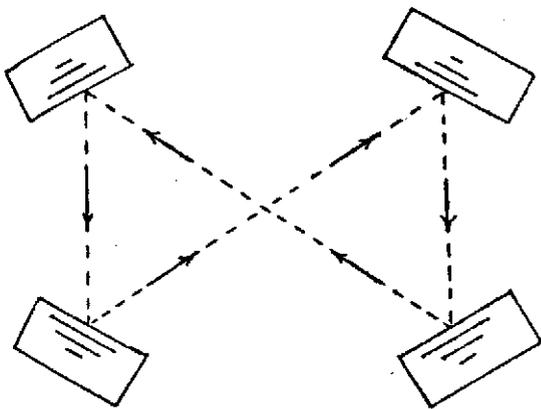
O emprego de cristais perfeitos é inevitável, pois embora a intensidade integrada difratada seja baixa, a sua refletividade pode atingir valores altos (mais de 90%). Além disso em

pregando efeitos dinâmicos análogos ao efeito Borrmann é possível diminuir bastante a absorção o que é obviamente muito conveniente.

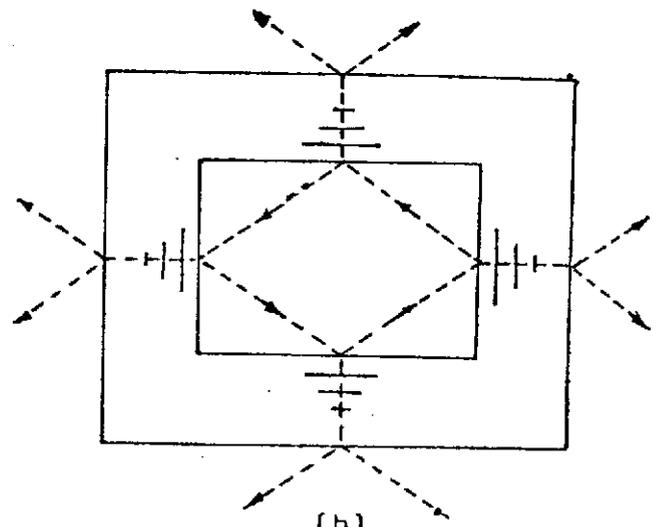
Vários arranjos geométricos dos cristais refletores tem sido considerados para a construção da cavidade ressonante mas não tem sido entretanto bem sucedidos. Por exemplo, na fig.1.1 mostram-se os arranjos sugeridos por Cotterill<sup>(1)</sup> e por Deslattes<sup>(2)</sup>.

No arranjo de Cotterill resolve-se de maneira simples o problema de sintonizar a cavidade para radiação de comprimento de onda dado, mas há uma dificuldade de caráter prático que é intransponível: não é possível orientar os cristais perfeitos que funcionam como refletores com a alta precisão necessária (da ordem de segundos de arco).

No arranjo de Deslattes o problema da orientação precisa e estável dos vários cristais é resolvido, fazendo reflexões por diversas partes de um mesmo bloco cristalino a sua superfície.



(a)



(b)

fig.1.1 Cavidades ressonantes para raios X em que  $\theta_B \neq \pi/2$  (x)

(a) arranjo de Cotterill.

(b) arranjo de Deslattes.

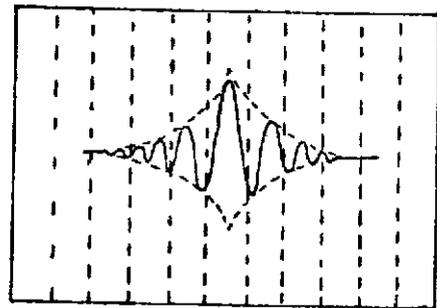
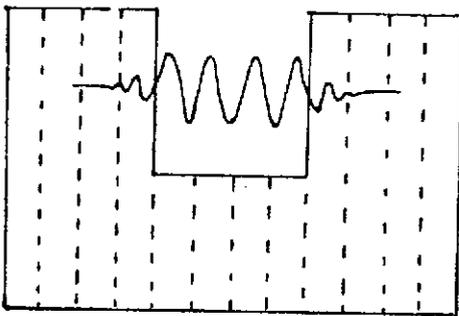


fig.1.2 Cavidades ressonantes em que  $\theta_B \approx \pi/2$ .

(a) fonte da radiação externa ao cristal.

(b) fonte da radiação interna ao cristal.

(x) No que segue  $\theta_B \neq \pi/2$  significa que  $\theta_B$  não é próximo de  $\pi/2$ , i.e. difere de  $\pi/2$  por uma quantidade da ordem de um grau ou mais.

seja precisamente a apropriada para provocar a difração nos ângulos desejados mas esta dificuldade não é insuperável: bastaria escolher planos que satisfaçam essa condição apenas aproximadamente para depois fazer uma sintonia fina da cavidade no comprimento de onda dado, através de pequenas variações de temperatura. Para poder desenvolver estes dispositivos é necessário dispor de uma extensão da teoria dinâmica ao caso  $\theta_b = \pi/2$ , entretanto, na teoria dinâmica usual várias das aproximações empregadas não são válidas quando  $\theta_b = \pi/2$ .

Nosso objetivo consiste, portanto em (a) elucidar a natureza das novas aproximações que é necessário fazer, (b) obter expressões relacionando as várias quantidades físicas de interesse com o ângulo de incidência, e (c) fazer a interpretação dessas novas expressões.

É importante notar que a relevância deste estudo não está relacionada unicamente ao desenvolvimento de cavidades ressonantes pois como veremos adiante (cap. 5 e 6) há outras aplicações de bastante interesse.

Além disso existe uma conexão com a ótica cristalina. A propagação de ondas eletromagnéticas em meios cristalinos tem sido bastante estudada tanto no caso da radiação de pequeno comprimento de onda (raios X), em que há feixes difratados, como no caso de comprimentos de onda mais longos (ultravioleta, raios X moles) em que não há feixes difratados. Nosso trabalho é uma contribuição ao estudo da propagação de ondas eletromagnéticas em meios cristalinos na pequena região espectral em que ocorre a transição entre essas duas situações.

## A EQUAÇÃO DE ONDA E SUAS SOLUÇÕES

Na formulação de Laue<sup>(3-7)</sup> a teoria da propagação dos raios X em meios cristalinos é tratada como um problema de eletromagnetismo clássico. O problema consiste em resolver as equações de Maxwell num meio contínuo inhomogêneo que tem simetria translacional tridimensional.

A constante dielétrica apropriada para descrever esse meio cristalino pode ser obtida usando a teoria clássica do elétron desenvolvida originalmente por Lorentz. Considerando a simplicidade dessa teoria parece realmente surpreendente que as previsões teóricas possam ser confirmadas pela experiência mas acontece que a teoria quântica conduz essencialmente ao mesmo formalismo matemático em bora a interpretação física seja diferente. De fato, o comportamento de um átomo sob a ação de um campo radiante externo pode ser estudado quânticamente usando métodos perturbativos. Resulta então que o átomo pode ser formalmente substituído por um conjunto de osciladores lineares sendo que cada oscilador está associado a cada uma das transições permitidas ao átomo.

### 2.1. A Susceptibilidade Dielétrica para Raios X

Segundo a teoria clássica do elétron o átomo é composto por cargas positivas que não interagem com o campo externo e elétrons que se comportam como se ligados a uma posição de equilíbrio por uma força restauradora elástica e sujeitos a uma força dissipativa proporcional à velocidade. A equação do movimento é:

$$\frac{d^2 \vec{x}_s}{dt^2} + \gamma_s \frac{d\vec{x}_s}{dt} + \omega_s^2 \vec{x}_s = \frac{e \vec{E}(t)}{m}$$

se o campo externo aplicado varia harmonicamente no tempo com frequência  $\omega$  a solução de regime permanente é:

$$\vec{x}_s = \frac{e \vec{E}(t)}{m} \cdot \frac{1}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_s}$$

O momento de dipolo elétrico induzido num oscilador de tipo  $s$  é  $\vec{p}_s = e \vec{x}_s$ . Se a densidade de osciladores de tipo  $s$  é dada por  $N_s(\vec{r})$  então a polarização dielétrica  $\vec{P}$  fica

$$\vec{P} = \frac{e^2 \vec{E}(t)}{m\omega^2} \sum_s \frac{\omega_s^2 N_s(\vec{r})}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_s},$$

expressão esta que é normalmente escrita na forma

$$\vec{P} = - \frac{e^2 \vec{E}(t)}{m\omega^2} N_\omega(\vec{r}),$$

onde

$$N_\omega(\vec{r}) = \sum_s \frac{\omega_s^2 N_s(\vec{r})}{\omega^2 - \omega_s^2 - i\omega\gamma_s} \quad (2.1)$$

é uma densidade eletrônica generalizada e as quantidades complexas

$$f_s = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 - i\omega\gamma_s}$$

são chamadas de **fatores** de ressonância. É feita a aproximação de que as densidades  $N_s(\vec{r})$  são iguais às densidades eletrônicas de equilíbrio na ausência de campos externos.

A susceptibilidade dielétrica  $\chi(\vec{r})$  é a razão entre a

ja uma função complexa da posição. Seja

$$\chi(\vec{r}) = \chi'(\vec{r}) + i\chi''(\vec{r})$$

sendo  $\chi'$  e  $\chi''$  funções periódicas e reais temos

$$\chi'(\vec{r}) = \sum_h \chi'_h e^{-j\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad , \quad \chi''(\vec{r}) = \sum_h \chi''_h e^{-j\vec{H}\cdot\vec{r}}$$

onde

$$\chi'_{-h} = \chi'_h \quad , \quad \chi''_{-h} = \chi''_h \quad . \quad (2.5)$$

Notemos que devido ao arranjo espacial dos átomos ou à escolha da origem de coordenadas os coeficientes  $\chi_h$  podem ser complexos.

## 2.2. A Equação de Onda e suas Soluções

Supomos que nas frequências dos raios X o meio cristalino se comporta como sendo não condutor ( $\sigma=0$ ), não magnético ( $\mu=\mu_0$ ) e eletricamente neutro. Nessas condições as equações de Maxwell assumem a forma

$$\text{rot } \vec{E} = - \partial \vec{B} / \partial t \quad (2.6) \quad ; \quad \text{rot } \vec{H} = \partial \vec{D} / \partial t \quad (2.7)$$

$$\text{div } \vec{D} = 0 \quad (2.8) \quad ; \quad \text{div } \vec{B} = 0 \quad (2.9)$$

onde

$$\vec{D} = \epsilon(\vec{r}) \vec{E} = (1 + \chi(\vec{r})) \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.10)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.11)$$

É conveniente descrever o campo através do vetor deslocamento elétrico  $\vec{D}$ . Eliminando  $\vec{B}$ ,  $\vec{H}$  e  $\vec{E}$  de (2.6), (2.7), (2.10) e (2.11) obtemos a seguinte equação de onda:

$$\text{rot rot } \frac{\vec{D}}{1+\chi(\vec{r})} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.12)$$

Lembramos agora que  $\chi$  é uma quantidade da ordem de  $10^{-5}$ , fato que denotaremos no que segue usando o símbolo  $O(10^{-5})$  e fazemos a seguinte aproximação:

Aproximação Fundamental da Teoria Dinâmica: Na presença de quantidades de  $O(1)$  mantemos apenas quantidades de  $O(1)$  e desprezamos sistematicamente quantidades de  $O(\chi^2)$  (2.13)

Fazemos

$$(1+\chi)^{-1} \approx 1-\chi$$

e notamos que usando (2.8)

$$\begin{aligned} \text{rot rot } \vec{D} &= \text{grad div } \vec{D} - \nabla^2 \vec{D} \\ &= -\nabla^2 \vec{D} \end{aligned}$$

A equação de onda assume a forma

$$\nabla^2 \vec{D}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \text{rot rot } [\chi(\vec{r}) \vec{D}(\vec{r}, t)] = 0 \quad (2.14)$$

Procuramos soluções desta equação na forma de uma onda

de Bloch

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = e^{j(\omega t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r})} \sum_h \vec{D}_h e^{-j\vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (2.15a)$$

ou seja

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = e^{j\omega t} \sum_h \vec{D}_h e^{-j\vec{k}_h \cdot \vec{r}} \quad (2.15b)$$

onde

$$\vec{k}_h = \vec{k}_0 + \vec{H} \quad (2.16)$$

A expressão (2.15a) pode ser interpretada como uma onda plana de vetor de onda  $\vec{k}_0$  cuja amplitude é uma função vetorial da posição que tem a periodicidade da rede ou, alternativamente, (2.15b) pode ser interpretada como uma superposição de ondas planas cujos vetores de onda estão relacionados através de (2.16).

As condições para que (2.15) seja solução de (2.14) são obtidas fazendo a substituição. Isto é feito notando que:

(a) Uma vez que  $\vec{k}_n + \vec{H} = \vec{k}_{n+h}$ , então

$$\chi \vec{D} = e^{j\omega t} \sum_{hn} \chi_h \vec{D}_n e^{-j\vec{k}_{n+h} \cdot \vec{r}}$$

pode ser escrito de maneira mais conveniente usando o fato de que as somas se estendem sobre todos os nós da rede recíproca o que permite escolher novos índices de soma mais convenientes. Então, fazendo  $m = n+h$  vem

$$\chi \vec{D} = e^{j\omega t} \sum_{m,n} \chi_{m-n} \vec{D}_n e^{-j\vec{k}_m \cdot \vec{r}} \quad (2.17)$$

(b) Para uma onda plana  $\vec{U} = \vec{U}_0 e^{j(\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$  temos que

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{U} &= -4\pi^2 k^2 \vec{U} \\ \text{rot rot } \vec{U} &= -4\pi^2 k \times (k \times \vec{U}) \\ \frac{\partial^2 \vec{U}}{\partial t^2} &= -4\pi^2 \nu^2 \vec{U}\end{aligned}$$

Então a substituição de (2.15) em (2.14) conduz a

$$\sum_m e^{j(\nu t - \vec{k}_m \cdot \vec{r})} \left[ \left( k_m^2 - \frac{\nu^2}{c^2} \right) \vec{D}_m + \sum_n \chi_{m-n} \vec{k}_m \times (\vec{k}_m \times \vec{D}_n) \right] = 0$$

As funções  $\exp j(\nu t - \vec{k}_m \cdot \vec{r})$  são linearmente independentes logo

$$\vec{D}_m = \frac{k_m^2}{k_m^2 - K^2} \sum_n \chi_{m-n} \vec{D}_n[m] \quad (2.18)$$

onde definimos  $\vec{D}_n[m]$  como sendo a componente de  $\vec{D}_n$  normal a  $\vec{k}_m$ , e  $K = \nu/c$  é o número de onda da radiação de frequência  $\nu$  no vácuo.

O sistema de equações (2.18) é denominado sistema fundamental de equações da teoria dinâmica e é a condição que as amplitudes  $\vec{D}_m$  e os vetores de onda  $\vec{k}_m$  devem satisfazer para que a onda de Bloch (2.15) seja solução da equação de onda (2.14). Embora uma interpretação física detalhada desta condição no caso geral seja muito complicada podemos facilmente tirar algumas conclusões. Por exemplo, nenhuma onda poderá propagar-se com a velocidade  $c$  pois nesse caso  $|\vec{k}_m| = K$  e a correspondente amplitude  $\vec{D}_m$  seria infinita. Pelo mesmo motivo  $\vec{D}_m$  será grande apenas quando  $|\vec{k}_m| \approx K$  o que implica por um lado que embora (2.15) represente um número infinito de ondas apenas um pequeno número delas tem amplitude apreciável, e por outro que os campos de ondas difratados que satisfazem a condição (2.16) também satisfazem aproximadamente a lei de Bragg:

$$\vec{k}_h = \vec{k}_o + \vec{H} \quad \text{com} \quad |\vec{k}_h| = |\vec{k}_o|$$

A interpretação de (2.18) pode ser feita de maneira bastante exaustiva quando apenas duas das ondas tem amplitude apreciável.

### 2.3. As Soluções da Equação de Onda no Caso de Dois Feixes

Quando apenas são apreciáveis as amplitudes de dois feixes  $\vec{D}_o$  e  $\vec{D}_h$  o sistema fundamental de equações (2.18) se reduz a:

$$(K^2 - k_o^2) \vec{D}_o + \chi_o k_o^2 \vec{D}_o - \chi_{-h} \{ (\vec{k}_o \cdot \vec{D}_h) \vec{k}_o - k_o^2 \vec{D}_h \} = 0$$

$$(K^2 - k_h^2) \vec{D}_h - \chi_h \{ (\vec{k}_h \cdot \vec{D}_o) \vec{k}_h - k_h^2 \vec{D}_o \} + \chi_o k_h^2 \vec{D}_h = 0$$

Multiplicando respectivamente por  $\frac{\vec{D}_o}{D_o} \frac{1}{k_o^2(1-\chi_o)}$  e  $\frac{\vec{D}_h}{D_h} \frac{1}{k_h^2(1-\chi_h)}$ , notando que a equação de Maxwell (2.8) implica  $\vec{k}_o \cdot \vec{D}_o = \vec{k}_h \cdot \vec{D}_h = 0$  e desprezando termos de  $O(\chi^2)$  podemos escrever:

$$\frac{k^2 - k_o^2}{k^2} D_o + P \chi_{-h} D_h = 0 \tag{2.19}$$

$$P \chi_h D_o + \frac{k^2 - k_h^2}{k^2} D_h = 0$$

onde  $k = K(1 + \frac{1}{2} \chi_o)$  (2.20)

é o número de onda corrigido pelo índice de refração médio e P é o chamado fator de polarização definido por

$$P = \frac{\vec{D}_o \cdot \vec{D}_h}{D_o D_h} = \begin{cases} 1 & \text{polarização } \sigma \\ \cos 2\theta & \text{polarização } \pi \end{cases} \tag{2.21}$$

A polarização  $\sigma$  se refere àquela polarização em que os vetores  $\vec{D}_o$  e  $\vec{D}_h$  são normais ao plano de incidência definido por  $\vec{k}_o$ ,  $\vec{k}_h$  e  $\vec{H}$  enquanto que na polarização  $\pi$  os vetores  $\vec{D}_o$  e  $\vec{D}_h$  são paralelos ao plano de incidência.

Notemos que é suficiente lidar com a polarização  $\sigma$  já que os resultados correspondentes à polarização  $\pi$  podem ser facilmente obtidos substituindo  $X_h$  e  $X_{-h}$  nos resultados correspondentes à polarização  $\sigma$  por  $X_h \cos 2\theta_B$  e  $X_{-h} \cos 2\theta_B$  respectivamente.

O sistema linear (2.19) é homogêneo, terá soluções não triviais apenas quando se anule o determinante

$$\begin{vmatrix} \frac{k^2 - k_o^2}{k^2} & X_{-h} \\ X_h & \frac{k^2 - k_h^2}{k^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.22)$$

Esta equação é chamada relação de dispersão pois relaciona os vetores de onda  $\vec{k}_o$ ,  $\vec{k}_h$  das ondas que se propagam no cristal com sua frequência  $\nu = cK$ .

Graças à relação  $\vec{k}_h = \vec{k}_o + \vec{H}$  podemos representar os dois vetores de onda por meio de um único ponto denominado ponto de enlace ("tiepoint") no espaço recíproco complexo. O lugar geométrico dos pontos que representam vetores de onda  $\vec{k}_o$  e  $\vec{k}_h$  que satisfazem a relação de dispersão é chamado de superfície de dispersão (SD).

Em geral as partes imaginárias dos vetores de onda são pequenas em relação às partes reais. Isto significa que uma "projeção" da SD complexa no espaço recíproco real constitui uma aproximação bastante boa e que possui a vantagem adicional de poder ser visualizada.

Suponhamos que  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}_h$  são reais, i.e.

fazemos

$\vec{k}_0^1 \rightarrow 0$  e  $\vec{k}_h^1 \rightarrow 0$ . (\*) A relação de dispersão (2.22) pode ser escrita na forma

$$[k^2 - \vec{k}_0^2][k^2 - (\vec{k}_0 + \vec{H})^2] - k^4 \chi_h \chi_{-h} = 0$$

o segundo termo representa uma correção de  $O(\chi^2)$ . A SD é, portanto, composta basicamente de duas esferas de raio  $k$  centradas em  $O$  e  $H$ . Quando o ponto de enlace se aproxima da interseção das duas esferas o primeiro termo torna-se também uma quantidade de segunda ordem: o segundo termo não pode mais ser desprezado e a SD desvia-se da forma esférica. (Vide figura 2.1)

Pode-se mostrar entretanto, que a amplitude  $D_0$  somente é apreciável quando o ponto de enlace está próximo da esfera centrada em  $O$  e que a amplitude  $D_h$  somente é apreciável quando o ponto de enlace está próximo à região de interseção entre as duas esferas. Em outras palavras, há dois casos de interesse. Se o ponto de enlace está próximo à interseção das duas esferas temos dois campos de onda se propagando no cristal com vetores de onda  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}_h$  que obedecem com muita boa aproximação à lei de Bragg. Se o ponto de enlace está próximo à esfera centrada em  $O$  mas distante da centrada em  $H$  temos apenas um campo de onda se propagando no cristal com vetor de onda  $\vec{k}_0$  tal que  $|\vec{k}_0| = k$  (ou seja, há apenas uma correção pelo índice de refração médio  $(1 + \frac{1}{2} \chi_0)$ ). Um terceiro caso em que o tiepoint se situe distante da esfera centrada em  $O$  não é interessante pois não haverá nenhum campo de ondas apreciável se propagando.

Para simplificar a notação é conveniente introduzir -

---

(\*) Sendo que  $\vec{H}$  é um vetor real, resulta:  $\vec{k}_h^1 = \vec{k}_0^1$ .

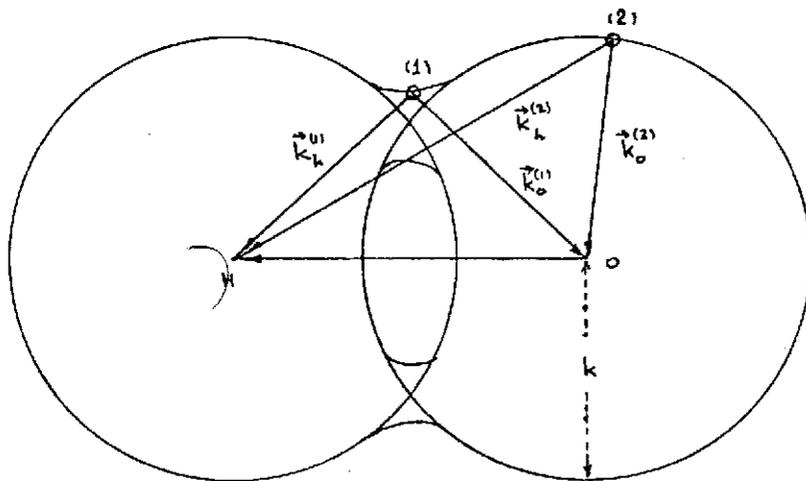


fig.2.1 Superfície de dispersão no caso de dois feixes para cristais não absorventes.

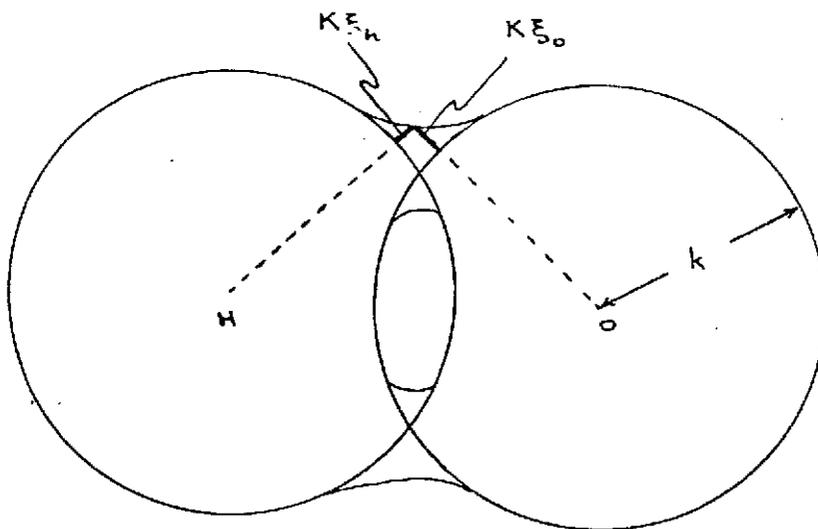


fig.2.2 Definição dos defeitos de ressonância em cristais sem absorção.

quantidades adimensionais  $\xi_0$  e  $\xi_h$  definidas pelas relações

$$\begin{aligned} k_0 &= k + K\xi_0 \\ k_h &= k + K\xi_h \end{aligned} \quad (2.23)$$

Chamamos as quantidades  $\xi_0$  e  $\xi_h$  de defeitos de ressonância (Resonanzfehler). Para evitar confusões futuras convém notar que  $k_0$  e  $k_h$ , "módulos" de  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}_h$  respectivamente, são complexos.

Os conceitos de módulo de um vetor real e módulo de um número complexo são completamente diferentes e isso pode induzir a erros quando consideramos o módulo de um vetor complexo a menos que disponhamos de uma definição analítica precisa. Definimos, portanto, o módulo de um vetor complexo  $\vec{x}$ , e o denotamos por  $x$ , através da relação  $x = (\vec{x} \cdot \vec{x})^{1/2}$  que não é, em geral, um número real. (\*)

Os defeitos de ressonância são passíveis de uma interpretação geométrica simples. Desprezando as partes imaginárias é fácil ver que  $K\xi_0$  e  $K\xi_h$  constituem acréscimos (ou decréscimos) ao vetor de onda que teríamos caso o meio fosse homogêneo com índice de refração  $n = 1 + \frac{1}{2} \chi_0$ . O fato de que esses acréscimos sejam apreciáveis apenas quando estamos próximos da condição de Bragg ou seja próximos da ressonância justifica o nome defeitos de ressonância. (ver figura 2.2)

Como veremos adiante (seção 3.1)  $\xi_0$  e  $\xi_h$  são quantidades de  $O(x)$  de maneira que na aproximação (2.13) podemos desprezar  $\xi_0^2$  e  $\xi_h^2$  em relação à unidade.

Temos que:  $k_0^2 = k^2 + 2kK\xi_0 \cong k^2 + 2K^2 \xi_0$

$$k_h^2 = k^2 + 2kK\xi_h \cong k^2 + 2K^2 \xi_h$$

---

(\*) Uma outra definição comum é  $x = (\vec{x} \cdot \vec{x}^*)^{1/2}$  que é real.

Então o sistema de equações (2.19) assume a forma:

$$\begin{aligned} \xi_o D_o - \frac{1}{2} X_{-h} D_h &= 0 \\ -\frac{1}{2} X_h D_o + \xi_h D_h &= 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

e a relação de dispersão fica:

$$\xi_o \xi_h = \frac{1}{4} X_h X_{-h} \quad (2.25)$$

Em geral o raio de curvatura  $k$  é tão grande em relação às dimensões da região em que a SD se desvia da forma esférica que é justificável aproximar essas esferas pelos cones tangentes. Nesse caso a região de ressonância da SD assume a forma de um hiperbolóide de revolução. Esta aproximação usada habitualmente não é obviamente adequada quando lidamos com ângulos de difração dos raios  $X$  próximos a  $\pi/2$ .

A razão entre amplitudes  $R_A = D_h/D_o$  tem uma expressão simples em função dos defeitos de ressonância. De (2.24) obtemos:

$$R_A = \frac{2\xi_o}{X_{-h}} = \frac{X_h}{2\xi_h} \quad (2.26)$$

ou alternativamente

$$R_A = \left[ \frac{\xi_o}{\xi_h} \cdot \frac{X_h}{X_{-h}} \right]^{1/2} \quad (2.27)$$

O problema da resolução da equação de onda no caso de dois feixes está em princípio resolvido. As soluções possíveis são ondas de Bloch do tipo

$$(\vec{D}_o e^{-j\vec{k}_o \cdot \vec{r}} + \vec{D}_h e^{-j\vec{k}_h \cdot \vec{r}}) e^{j\omega t}$$

que devem satisfazer a condição de que a extremidade de  $\vec{k}_0$  se situe sobre a SD e que a razão entre amplitudes seja dada por (2.26) ou (2.27).

Temos conseguido então, expressões simples relacionando as quantidades de interesse físico ( $k_0$ ,  $k_h$ ,  $R_A$ ) com os defeitos de ressonância. Devemos agora expressar esses defeitos de ressonância em função de variáveis que sejam de interpretação física mais imediata como por exemplo em função de ângulos de incidência. Isto é feito na seção (3.1) para uma fonte de raios X externa do cristal. Com a imposição de condições de contorno apropriadas o problema da difração dinâmica dos raios X fica então finalmente resolvido.

#### 2.4. Condições de Contorno

Consideramos agora o problema da obtenção de soluções das equações de Maxwell quando o meio cristalino é limitado.

Dentro do cristal o campo é do tipo descrito na seção (2.2) com o vetor de onda  $\vec{k}_0$  satisfazendo a relação de dispersão do meio cristalino. Fora do cristal o campo tem a forma de ondas planas usuais cujos vetores de onda  $\vec{K}$  satisfazem a relação de dispersão do vácuo  $|\vec{K}| = K$ . A imposição de que as equações de Maxwell sejam também satisfeitas na superfície de separação entre os dois meios, o que é feito impondo as condições de contorno habituais sobre os vetores eletromagnéticos tem como consequência a limitação do número de soluções internas ao cristal compatíveis com uma solução externa dada.

Suporemos que a superfície de separação cristal-vácuo é uma superfície plana. Uma vez que o comprimento de onda dos raios X é da ordem das distâncias interatômicas pareceria que deveríamos considerar a estrutura real da superfície com toda uma série de desvios microscópicos da forma plana ideal, mas isto não é necessário. Como os

raios X interagem fracamente com a matéria (o índice de refração é próximo da unidade) a influência de uma pequena irregularidade é desprezível. O problema é, em última instância, resolvido pela experiência. A suposição de uma superfície plana ideal conduz a previsões teóricas que concordam muito bem com os resultados experimentais.

O pequeno valor da susceptibilidade  $\chi$  permite novamente introduzir aproximações que simplificam sobremaneira os cálculos. Nos problemas usuais da ótica os vetores de deslocamento no vácuo  $\epsilon_0 \vec{E}$  e no cristal  $\vec{D}$  diferem apreciavelmente entre si o que causa, na superfície de separação entre os dois meios, o aparecimento de um campo refletido especularmente. No caso dos raios X a influência desta reflexão especular sobre os feixes refratado e difratado não é detetável (exceto quando os raios X incidem quase tangenciando a superfície do cristal) porque as medidas experimentais das intensidades, e portanto das amplitudes, são feitas com precisões não muito melhores que 1%. Isto significa que a condição de continuidade tangencial do campo elétrico também é aplicável com boa aproximação ao deslocamento elétrico. Combinando com a condição de contorno da continuidade da componente normal do deslocamento elétrico obtemos

$$\epsilon_0 \vec{E} = \vec{D} \quad (2.28)$$

na superfície do cristal.

É fácil embora trabalhoso mostrar<sup>(5)</sup> usando a independência linear das diversas componentes de Fourier, que para os vetores de onda a imposição desta condição (2.28) aos campos de ondas, implica na continuidade tangencial à superfície dos vetores de onda dirigidos a um mesmo nó da rede recíproca. Este resultado é expressado matematicamente por

$$\vec{k}_h = \vec{k}_h + \text{Cte.} \cdot \hat{n}$$

(2.29)

onde  $\vec{k}_h$ ,  $\vec{k}_h$  são os vetores de onda no vácuo e no cristal respectivamente e  $\hat{n}$  é a normal à superfície do cristal.

Notemos que nas considerações acima não foi feita nenhuma referência ao fato da superfície cristalina ser uma superfície através da qual os raios X penetram no cristal ou saem dele.

A aproximação (2.28) introduzida nesta seção decorre essencialmente do fato de que para descrever fenômenos de interferência apropriadamente não é necessário manter uma alta precisão no cálculo das amplitudes e sim no cálculo dos vetores de onda para os quais usaremos a aproximação (2.13).

No que segue para manter uma notação coerente usaremos  $\vec{k}$  (minúscula) e  $\vec{D}$  para representar vetores de onda e deslocamento no meio cristalino e  $\vec{K}$  (maiuscúla) e  $\epsilon_0 \vec{E}$  para representar essas quantidades no vácuo.

## 2.5. Sobre a influência de variações de temperatura

Estudaremos abaixo usando uma aproximação elementar o efeito de variações de temperatura sobre a susceptibilidade dielétrica do cristal para os raios X. Estamos interessados em apenas dois tipos de contribuições:

- a) a contribuição das oscilações térmicas anarmônicas que resultam na dilatação térmica do cristal, e
- b) a influência das oscilações térmicas harmônicas sobre a radiação difratada no pico de Bragg.

Supomos por simplicidade que o material é isotrópico, hipótese esta aplicável aos cristais cúbicos que são o tipo de amostra

mais comumente empregada no estudo experimental do espalhamento dinâmico dada a perfeição com que é possível crescer alguns deles:

Seja  $\alpha_T$  o coeficiente de expansão térmica. As cargas que ocupam no cristal a temperatura  $T$  a posição  $\vec{r}$  passam a ocupar a temperatura  $T+\Delta T$  a posição  $\vec{r}(1+\alpha_T\Delta T)$ . Isto implica que a susceptibilidade  $\chi_{DT}$  do cristal dilatado a temperatura  $T+\Delta T$  esteja relacionada com a susceptibilidade  $\chi$  do cristal a temperatura  $T$  através de:

$$\chi_{DT}[\vec{r}(1+\alpha_T\Delta T)] = \chi(\vec{r})$$

ou seja:

$$\chi_{DT}(\vec{r}) = \chi\left(\frac{\vec{r}}{1+\alpha_T\Delta T}\right)$$

onde desprezamos uma pequena variação volumétrica, o que é justificável porque  $\alpha_T\Delta T \lesssim 10^{-5}$ , (pois  $\alpha_T \sim 10^{-6}$ ,  $\Delta T \lesssim 10$ ). Mas  $\chi(\vec{r})$  é expressa pela expansão de Fourier (2.3), logo

$$\chi_{DT}(\vec{r}) = \sum_h \chi_h \exp(-j \vec{H} \cdot \frac{\vec{r}}{1+\alpha_T\Delta T})$$

ou seja

$$\chi_{DT}(\vec{r}) = \sum_h \chi_h \exp -j \vec{H}_T \cdot \vec{r}$$

onde

$$\vec{H}_T = \frac{\vec{H}}{1+\alpha_T\Delta T} \tag{2.30}$$

resultado este que concorda com o que obteríamos usando diretamente

$$H = 1/d \text{ e } d_T = d(1 + \alpha_T \Delta T).$$

Conclue-se então que com aproximação muito boa a dilatação térmica afeta apenas os vetores  $\vec{H}$ . A pequena variação de volume produz pequenas alterações nas amplitudes de Fourier  $\chi_h$  dadas por  $3 \alpha_T \Delta T \chi_h \sim 10^{-10}, 10^{-11}$  e que podem ser desprezadas.

O estudo da contribuição das oscilações térmicas harmônicas é mais complicado (ver e.g. referências 8,9,10,11).

A oscilação térmica harmônica mais geral é uma superposição de ondas planas com amplitudes que são determinadas a partir de considerações da mecânica estatística sobre o equilíbrio térmico. O deslocamento  $\vec{u}$  de um átomo é:

$$\vec{u} = \sum_p \vec{a}_p \cos 2\pi(\nu_p t - \vec{q}_p \cdot \vec{r} - \delta_p)$$

onde a soma é feita sobre todos os possíveis modos normais  $p$  da rede e supomos por simplicidade que o cristal é monoatômico. Fazendo novamente a aproximação de que as variações volumétricas são desprezíveis e supondo que os átomos oscilam sem se deformar e que não se superpõem os uns aos outros vemos que as cargas que no cristal estático ocupam a posição  $\vec{r}$  passam a ocupar no cristal em oscilação térmica a posição  $\vec{r} + \vec{u}(t)$ . A susceptibilidade dielétrica modificada pela oscilação térmica harmônica satisfaz

$$\chi_{OT}(\vec{r} + \vec{u}) = \chi(\vec{r})$$

ou seja

$$\chi_{OT}(\vec{r}) = \chi(\vec{r} - \vec{u}) = \sum_h \chi_h \exp[-j \vec{H} \cdot (\vec{r} - \vec{u})]$$

Para transformar essa expressão convenientemente usa-se a identidade

$$\exp(iz \cos \theta) = J_0(z) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} i^m J_m(z) \cos m \theta ,$$

onde  $J_m(z)$  é a função de Bessel de ordem  $m$ . Então

$$\begin{aligned} \exp j \vec{H} \cdot \vec{U} &= \prod_p \exp [ j \vec{H} \cdot \vec{a}_p \cos 2\pi (\nu_p t - \vec{q}_p \cdot \vec{r} - \delta_p) ] \\ &= \prod_p [ J_0(2\pi \vec{H} \cdot \vec{a}_p) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} i^m J_m(2\pi \vec{H} \cdot \vec{a}_p) \cos 2\pi m (\nu_p t - \vec{q}_p \cdot \vec{r} - \delta_p) ] \end{aligned}$$

e portanto

$$\chi_{OT}(\vec{r}) = \sum_h \chi_h e^{-j \vec{H} \cdot \vec{r}} \prod_p [ J_0(2\pi \vec{H} \cdot \vec{a}_p) + (\text{termos dependentes do tempo}) ] \quad (2.31)$$

Pode-se mostrar<sup>(8,9)</sup> que o efeito dos termos dependentes do tempo é fazer com que além da onda de Bloch de frequência  $\nu$  e vetor de onda  $\vec{k}_0$  apareçam ondas com frequências  $(\nu + \Sigma \pm n\nu_p)$  e vetores de onda  $(\vec{k}_0 + \Sigma \pm n\vec{q}_p)$  características do espalhamento difuso térmico.

Como estamos interessados na influência das oscilações térmicas sobre apenas a onda de Bloch  $[\nu, \vec{k}_0]$  podemos esquecer dos termos dependentes do tempo em (2.31) o que equivale essencialmente a tomarmos uma média temporal. Escrevemos então

$$\bar{\chi}_{OT}(\vec{r}) = \sum_h \chi_h e^{-j \vec{H} \cdot \vec{r}} \prod_p [ J_0(2\pi \vec{H} \cdot \vec{a}_p) ] .$$

O produto das funções de Bessel é conhecido por fator de Debye-Waller e é denotado por  $\exp -M_h$ . Para calculá-lo devemos recorrer à física estatística e tomar uma média sobre as diversas amplitudes possíveis

tais cúbicos

$$M_h = \frac{2\pi^2}{3} H^2 \langle u^2 \rangle$$

Um estudo quântico apropriado mostra que estas expressões são corretas mesmo a baixas temperaturas.

A determinação da dependência do deslocamento quadrático médio  $\langle u^2 \rangle$  dos átomos com a temperatura é feita usando a teoria dos calores específicos de Debye. Mostra-se então que

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9h^2}{m k_B \Theta_D} \cdot \frac{T}{\Theta_D} \cdot \left\{ \frac{1}{4} \frac{\Theta_D}{T} + \psi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right\}$$

onde  $\Theta_D$  é a temperatura de Debye e  $\psi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1}$ . É interessante notar que para  $T > \Theta_D$  a função  $\frac{1}{4} \frac{\Theta_D}{T} + \psi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$  difere da unidade em menos de 3% o que significa que  $M_h$  é aproximadamente proporcional a  $T$ .

Concluimos então que

$$\bar{X}_{0T} = \sum_h X_{hT} e^{-j\vec{H} \cdot \vec{r}}$$

onde

$$X_{hT} = X_h e^{-M_h} \quad (2.32)$$

Isto significa que com boa aproximação o efeito das oscilações térmicas harmônicas atinge apenas as amplitudes de Fourier  $X_h$  através do fator de Debye-Waller. Este fato tem sido confirmado experimentalmente (12,13,14) desde que escolhamos apropriadamente a temperatura de Debye  $\Theta_D$ . De fato, como foi mostrado por Batterman e Chipman (15) as temperaturas de Debye apropriadas para os estudos de difração de

raios X são aproximadamente 20% inferiores às temperaturas de Debye apropriadas para o estudo dos calores específicos. Isto pode ser compreendido notando que as contribuições dos diferentes modos normais da rede não são necessariamente iguais em ambas teorias: os modos ópticos de alta frequência contribuem apreciavelmente para a energia média de oscilação mas não à amplitude quadrática média de oscilação.

O efeito conjunto, portanto, da dilatação e das oscilações térmicas sobre a susceptibilidade é expressado por:

$$\chi_T = \sum_h \chi_{hT} \exp -j \vec{H}_T \cdot \vec{r} \quad (2.33)$$

com  $\vec{H}_T$  dado por (2.30) e  $\chi_{hT}$  dado por (2.32).

## A FORMULAÇÃO USUAL DA TEORIA DINÂMICA

Neste capítulo trataremos de alguns aspectos do problema de difração dinâmica de raios X mais usualmente encontrado na prática: uma onda plana  $\epsilon_0 \vec{E}$  e  $-j\vec{K}_0 \cdot \vec{r}$  incide sobre uma superfície do cristal e dentro dele excita campos de onda como os estudados na seção (2.3) e que satisfazem as condições de contorno da seção (2.4).

Obtivemos anteriormente expressões simples para as quantidades físicas de interesse ( $k_o$ ,  $k_h$ ,  $R_A$ ) em função dos defeitos de ressonância e devemos agora expressar esses defeitos de ressonância em função de um ângulo de incidência pois este é uma variável de interpretação física mais imediata.

Vemos de início que é possível definir vários ângulos de incidência. Quando lidamos com um problema do tipo mencionado acima em que uma onda plana gerada fora do cristal incide sobre este é conveniente escolher como ângulo de incidência o ângulo  $\theta_o$  formado entre o vetor de onda  $\vec{K}_o$  e os planos cristalinos.

Algumas características da formulação da teoria dinâmica em termos deste ângulo de incidência externo são vistos neste capítulo. Nas seções (3.1) e (3.2) fazemos considerações de caráter geral e nas seções sucessivas estudamos o caso particular da reflexão de Bragg por um cristal semi-infinito.

### 3.1. O Defeito de Ressonância em Função do Ângulo de Incidência

Toda a informação necessária para relacionar  $\xi_o$  com

a) a condição de contorno (2.29) da continuidade tangencial dos vetores de onda na superfície do cristal

$$\vec{k}_o = \vec{K}_o + K \Delta_o \hat{n} \quad (3.1)$$

que relaciona a onda incidente com as ondas de Bloch, internas ao cristal, que lhe são compatíveis.  $\hat{n}$  é a normal à superfície dirigida para dentro do cristal;

b) a condição de Laue (2.16)

$$\vec{k}_h = \vec{k}_o + \vec{H}$$

que permite (introduzir a orientação dos planos cristalinos, através do vetor  $\vec{H}$ , relativa aos vetores de onda;

c) a relação de dispersão (2.25)

$$\xi_o \xi_h = \frac{1}{4} X_h X_{-h}$$

juntamente com as definições (2.23)

$$k_o = k + K \xi_o \quad ,$$

$$k_h = k + K \xi_h \quad .$$

Convém inicialmente relacionar a quantidade  $\Delta_o$  com  $\xi_o$ . Isto é feito comparando (3.1) com (2.23) ambas elevadas ao quadrado. Obtém-se então:

$$\Delta_o = \frac{\frac{1}{2} X_o + \xi_o}{|K_o| K_o \cdot \hat{n}} \quad (3.2)$$

Elevando (2.16) ao quadrado e nessa expressão substituindo as definições (2.23) e mais as expressões (3.1) e (3.2) vem:

$$\xi_h = \frac{X_0}{2} \frac{1-b}{b} + \frac{1}{b} \xi_0 + \frac{1}{2} a \quad (3.3)$$

onde definimos

$$b = \frac{\vec{n} \cdot \vec{K}_0}{\vec{n} \cdot (\vec{K}_0 + \vec{H})} \quad (3.4)$$

$$a = K^{-2} (2\vec{K}_0 \cdot \vec{H} + H^2) \quad (3.5)$$

Substituindo (3.3) em (2.25) vem

$$\xi_0^2 + \xi_0 z - b X_h X_{-h} = 0 \quad (3.6)$$

onde

$$z = \frac{X_0}{2} (1-b) + \frac{1}{2} b a \quad (3.7)$$

resolvendo (3.6)

$$\xi_0 = \frac{1}{2} \left( -z \pm \sqrt{z^2 + b X_h X_{-h}} \right) \quad (3.8)$$

Como veremos adiante (seções 3.4 e 3.5) é mais conveniente introduzir uma nova variável auxiliar  $y$  definida por

$$y = \frac{z}{(|b| X_h X_{-h})^{1/2}} = \frac{X_0 (1-b) + ab}{2|b|^{1/2} (X_h X_{-h})^{1/2}} \quad (3.9)$$

$$\xi_0 = \frac{1}{2} |b|^{1/2} (\chi_h \chi_{-h})^{1/2} \left( -y \pm \sqrt{y^2 + \frac{b}{|b|}} \right) \quad (3.10)$$

No trabalho de Fingerland<sup>(16)</sup> são feitas interessantes considerações a respeito das possíveis maneiras de escolher essas variáveis auxiliares  $y$ .

Resta agora relacionar  $\underline{b}$ ,  $\underline{a}$  e  $\underline{y}$  com  $\theta_0$ .

Para calcularmos o módulo do vetor  $\vec{k}_0$  na aproximação (2.13) devemos calcular  $\xi_0$  com precisão até termos de  $O(\chi)$ . As equações (3.9) e (3.10) nos mostram que é então suficiente calcular  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  até  $O(\chi)$  e  $O(1)$  respectivamente.

Estamos interessados apenas na região de difração ou seja o caso em que  $\theta_0$  é próximo do ângulo de Bragg cinemático  $\theta_B$  definido por

$$H = 2 K \sin \theta_B \quad (3.11)$$

É importante notar que nas deduções de (3.9) e (3.10) assim como nas considerações acima a respeito das precisões com que é necessário calcular  $\underline{b}$ ,  $\underline{a}$  e  $\underline{y}$ , não foi feita menção alguma ao fato do ângulo de Bragg  $\theta_B$  ser próximo ou não de  $\pi/2$ . Elas tem validade geral.

Restringindo-nos ao caso usualmente encontrado na prática em que  $\theta_B$  não é próximo de  $\frac{\pi}{2}$ , ou seja difere deste por um ângulo da ordem de um grau ou mais, podemos obter as expressões abaixo para  $\underline{b}$ ,  $\underline{a}$  e  $\underline{y}$ .

A expressão para  $\underline{b}$  é trivial:

$$b = - \frac{\vec{n} \cdot \vec{k}_0}{\vec{n} \cdot \vec{k}_h} = \frac{\gamma_0}{\gamma_h} = \text{const.} \quad (3.12)$$

onde  $\gamma_o$  e  $\gamma_h$  são os cossenos diretores do feixe incidente e difratado em relação à normal  $\hat{n}$  entrante à superfície e são considerados constantes sobre a região de difração. A quantidade  $b$  é chamada parâmetro de assimetria.

Para expressar  $a$  em função do ângulo de incidência - basta notar que

$$\vec{K}_o \cdot \vec{H} = -K_o H \sin \theta_o$$

usar (3.11) e o fato, provado a posteriori, de que somente pode ocorrer difração quando o desvio do ângulo de Bragg  $\Delta\theta_o = \theta_B - \theta_o$  é uma quantidade de  $O(\chi)$ . Nessas condições

$$a \approx 2 \Delta\theta_o \sin 2\theta_B \quad (3.13)$$

e a variável auxiliar  $y$  torna-se:

$$y = \frac{\frac{1}{2} \chi_o (1-b) + b \Delta\theta_o \sin 2\theta_B}{|b|^{1/2} (\chi_h \chi_{-h})^{1/2}} \quad (3.14)$$

Temos então relacionado o defeito de ressonância  $\xi_o$  com o ângulo de incidência externo  $\theta_o$  através de uma relação composta do tipo

$$\xi_o(\theta_o) = \xi_o[y(\theta_o)]$$

### 3.2. Caso Laue e Caso Bragg

Ao impormos condições de contorno sobre os campos de onda vemos imediatamente que é necessário distinguir entre duas si-

tuações possíveis. Seguindo a nomenclatura introduzida por Kato<sup>(6)</sup>, que é apenas uma generalização da empregada usualmente para cristais com forma de placa de faces planas e paralelas, dizemos que lidamos com um caso Laue na superfície de entrada se o feixe difratado se propagar para dentro do cristal e que lidamos com um caso Bragg na superfície de entrada se o feixe difratado se propagar para fora do cristal. Mencionamos abaixo algumas diferenças entre ambos casos.

É fácil ver que no caso Laue  $\gamma_h > 0$  e  $b > 0$  e que no caso Bragg  $\gamma_h < 0$  e  $b < 0$ . (Obviamente  $\gamma_0 > 0$  quando  $\hat{n}$  é entrante ao cristal).

A expressão (3.10) mostra claramente que a um dado valor da variável auxiliar  $y$  ou seja a um dado valor de  $\theta_0$  estão associados dois valores de  $\xi_0$  e portanto dois "tie points" através dos sinais (+) e (-). Este fato (ver fig. 3.1) é consequência da condição de contorno (3.1) e da forma da superfície de dispersão na região de difração.

Na figura 3.1 vemos que no caso Laue os pontos de enlace  $T_1$  e  $T_2$  compatíveis com um campo externo dado situam-se em folhas diferentes da superfície de dispersão enquanto que no caso Bragg situam-se na mesma folha.

Vemos ainda que no caso Bragg há outras direções de incidência (e.g. a direção AO) em que os pontos de enlace não podem situar-se sobre a SD. Ocorre então um fenômeno que por analogia à ótica é usualmente chamado de "reflexão total" embora talvez fosse mais apropriado denominá-lo de "difração total" e que estudaremos mais adiante.

Outra diferença importante entre ambos casos aparece ao tratar da distribuição da energia incidente entre as duas ondas de Bloch selecionadas pela condição (3.1). Esse estudo é feito

considerando novamente a condição de contorno (2.28). Escolhendo a origem de coordenadas sobre a superfície cristalina e usando a independência linear das várias componentes de Fourier vemos que a condição (2.28) além de implicar na condição (2.29) ou (3.1) implica também numa "continuidade das amplitudes". No caso Laue isto significa

$$\epsilon_o E_o = D_o^{(1)} + D_o^{(2)}$$

$$D = D_h^{(1)} + D_h^{(2)},$$

pois não há feixe difratado no vácuo, e no caso Bragg

$$\epsilon_o E_o = D_o^{(1)} + D_o^{(2)}$$

$$\epsilon_o E_h = D_h^{(1)} + D_h^{(2)} \quad (3.15)$$

### 3.3. O Perfil do Pico de Difração para um Cristal Semi-infinito.

Nesta seção aplicamos a formulação da teoria dinâmica apresentadas nas seções anteriores à difração no caso Bragg por um cristal semi-infinito.

A grandeza física que queremos estudar é a refletividade do cristal  $R_p$  que é definida como sendo a razão entre a potência difratada e a potência incidente. Chamando  $S_o$  e  $S_h$  as seções transversais dos feixes incidentes e difratado temos

$$R_p = \frac{S_h}{S_o} \left| \frac{E_h}{E_o} \right|^2$$

Mostra-se facilmente que

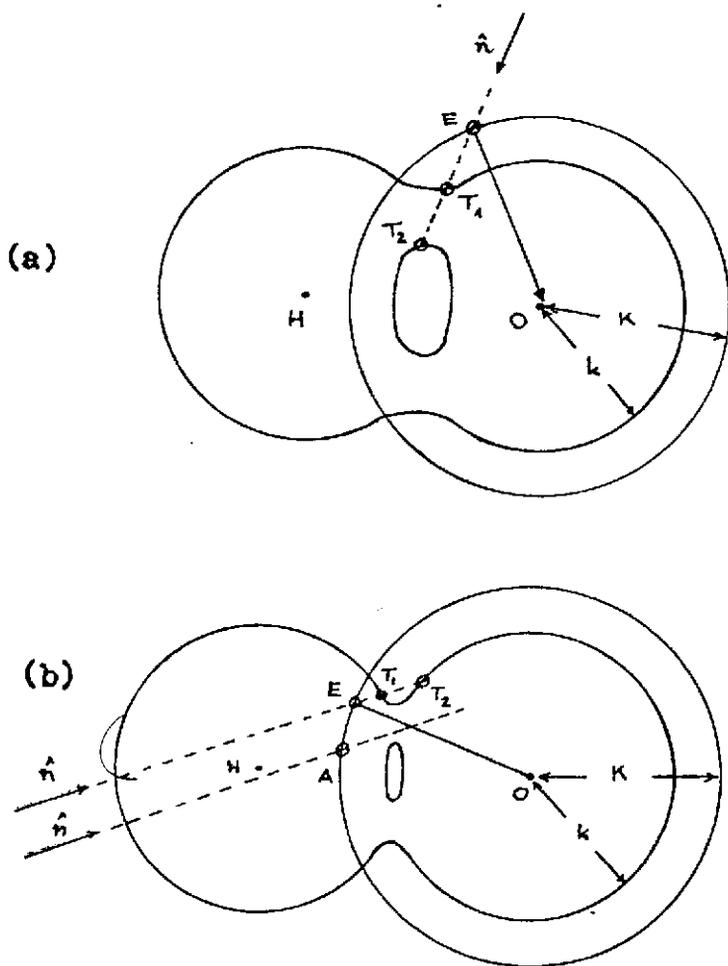


fig.3.1 (a) Caso Laue :  $r_h, b > 0$   
 (b) Caso Bragg :  $r_h, b < 0$

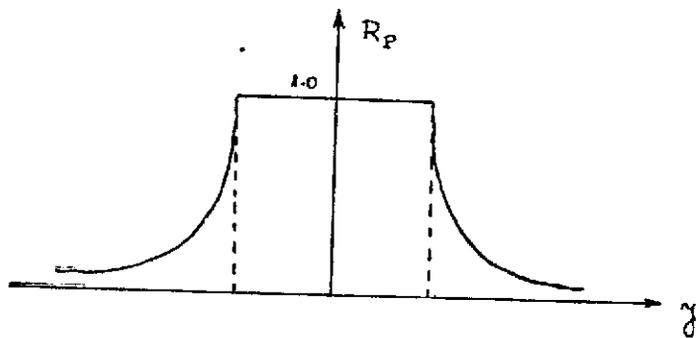


fig.3.2 0 Perfil de Darwin.

$$\frac{S_h}{S_o} = \frac{1}{|b|}$$

logo

$$R_P = \frac{1}{|b|} \left| \frac{E_h}{E_o} \right|^2 \quad (3.16)$$

Para determinar as amplitudes  $E_h$  e  $E_o$  num cristal finito deveríamos empregar a condição de contorno (3.15). Entretanto é possível mostrar que num cristal semi-infinito apenas um ponto de enlace é excitado. Isto é uma consequência do fato de que no caso Bragg os fluxos de energia (i.e. vetores de Poynting) correspondentes a cada um dos dois pontos de enlace estão dirigidos um para dentro do cristal e o outro para fora. A onda de Bloch cuja energia flui para fora do cristal não pode ser excitada pois o fato de que seja atenuada exponencialmente devido à absorção a medida em que se aproxima da superfície significa automaticamente que ela cresce exponencialmente na direção contrária. Isto implica em intensidades infinitas no infinito o que não é fisicamente possível. Em outras palavras, essa onda de Bloch não satisfaz uma condição de contorno apropriada no infinito ( $D(\infty) = 0$ ) e não pode portanto ser fisicamente significativa.

As condições de contorno (3.15) tornam-se

$$\epsilon_o E_o = D_o$$

$$\epsilon_o E_h = D_h = R_A D_o \quad ,$$

de maneira que a refletividade (3.16) fica

$$R_P = \frac{|R_A|^2}{|b|}$$

ou seja, empregando (2.25) e (3.10)

$$R_p = \left| \frac{\chi_h}{\chi_{-h}} \right| \cdot \left| -y \pm \sqrt{y^2 - 1} \right|^2, \quad (3.17)$$

onde usamos o fato de que no caso Bragg  $b < 0$  e devemos escolher apropriadamente o sinal para que  $R_p \leq 1$ .

A expressão (3.17) pode ser escrita na Forma de Miller (17) que é mais conveniente pois além de facilitar os cálculos numéricos permite eliminar a ambiguidade do sinal.

Seja  $x = \sqrt{y^2 - 1}$ , então

$$R_p \left| \frac{\chi_{-h}}{\chi_h} \right| = (y \pm x)(-y^* \pm x^*) = |y|^2 + |x|^2 \pm (yx^* + y^*x)$$

Mas

$$(y^2 - x^2)(y^{*2} - x^{*2}) = 1,$$

conduz a

$$|y|^4 + |x|^4 - y^2 x^{*2} - y^{*2} x^2 = 1,$$

donde segue que

$$(yx^* + y^*x)^2 = (|y|^2 + |x|^2)^2 - 1.$$

Definindo

$$L = |y|^2 + |x|^2$$

obtemos

$$R_p = \left| \frac{\chi_h}{\chi_{-h}} \right| (L \pm \sqrt{L^2 - 1}) .$$

Como  $L \geq 1$  vemos que apenas o sinal negativo é significativo pois o positivo conduz a  $R_p > 1$ .

Logo a refletividade  $R_p$  é dada por

$$R_p = \left| \frac{\chi_h}{\chi_{-h}} \right| (L - \sqrt{L^2 - 1}) \quad (3.18)$$

onde

$$L = |y|^2 + |y^2 - 1| \quad (3.19)$$

O perfil do pico de difração seja na forma (3.17) ou na (3.18) é conhecido como perfil de Darwin-Prins.

#### 3.4. Estudo do Perfil em Cristais não Absorventes: o Perfil de Darwin

Quando não há absorção a susceptibilidade dielétrica é uma função real de maneira que  $\chi_h = \chi_{-h}^*$  e  $\chi_0$  é real. Isto significa que a variável auxiliar  $y$  é real e a quantidade  $L$  torna-se:

$$L = \begin{cases} 1 & \text{se } |y| < 1 \\ 2y^2 - 1 & \text{se } |y| > 1 \end{cases} .$$

A refletividade assume a forma

$$R_p = \begin{cases} 1 & \text{se } |y| < 1 \\ (|y| - \sqrt{y^2 - 1})^2 & \text{se } |y| > 1 \end{cases} \quad (3.20)$$

conhecida como perfil de Darwin (fig. 3.2).

Notar o fenômeno de reflexão total quando  $|y| < 1$ .

### 3.5. Estudo do Perfil em Cristais Absorventes

Fazemos aqui um estudo do perfil de Darwin-Prins (3.18) seguindo o método de Fingerland<sup>(15)</sup>. A construção do perfil é feita em três etapas:

1ª etapa - Estuda-se a função

$$Z(y) = L - \sqrt{L^2 - 1} \quad . \quad (3.21)$$

Trata-se de uma função real da variável complexa  $y = y_r + iy_i$  que pode ser representada por uma superfície num espaço tridimensional de coordenadas  $(y_i, y_r, Z)$ . Este estudo é de aplicação completamente geral: a superfície  $Z = Z(y)$  que consideramos é a mesma para todos os casos de difração por um cristal semi-infinito independentemente do cristal, reflexão, radiação ou ângulo de Bragg (próximo ou não a  $\frac{\pi}{2}$ ).

2ª etapa - Mostra-se que a parte imaginária  $y_i$  depende linearmente da parte real  $y_r$ :

$$y_i = My_r + N \quad . \quad (3.22)$$

No espaço  $(y_i, y_r, Z)$  (3.22) é a equação de um plano paralelo ao eixo  $Z$ . As características particulares de cada caso de difração possível são levadas em consideração através dos parâmetros  $M$  e  $N$ :  $M$  e  $N$  dependem da estrutura do cristal, da particular reflexão considerada, da radiação, etc.

O perfil de Darwin-Prins na escala  $y_r$  multiplicado por

$|X_{-h}/X_h|$  é dado pela projeção no plano  $(y_r, Z)$  da interseção entre o plano (3.22) e a superfície (3.21).

3ª etapa - Fazemos a transformação da variável  $y_r$  para a variável angular  $\theta_0$  usando a definição (3.9) de  $y$ . Basta agora multiplicar por  $|X_h/X_{-h}|$  e obtemos finalmente o perfil de Darwin-Prins  $R_p(\theta_0)$ .

### 3.5.1. Estudo da função $Z(y) = L - \sqrt{L^2 - 1}$

Da expressão (3.19) temos:

$$L = |y|^2 + |y^2 - 1| = y_r^2 + y_1^2 + \sqrt{(y_r^2 + y_1^2 - 1)^2 + 4y_1^2}$$

expressão que pode ser escrita na forma

$$\frac{y_r^2}{\frac{1}{2}(L+1)} + \frac{y_1^2}{\frac{1}{2}(L-1)} = 1$$

Mas de (3.21):

$$L = \frac{1+Z^2}{2Z}$$

logo

$$\frac{y_r^2}{a_1^2(Z)} + \frac{y_1^2}{a_2^2(Z)} = 1 \quad , \quad (3.23)$$

que é a equação de uma elipse de semieixos

$$a_1(Z) = \frac{1+Z}{2\sqrt{Z}} \quad , \quad a_2(Z) = \frac{1-Z}{2\sqrt{Z}} \quad , \quad (3.24)$$

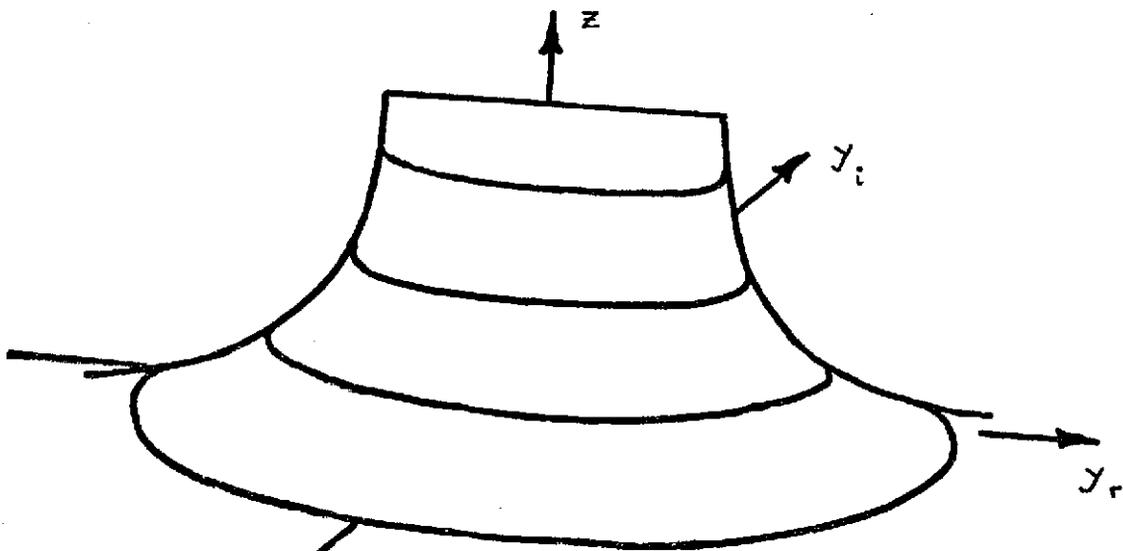


fig.3.3 Esboço da superfície  $Z(y) = L - (L^2 - 1)^{1/2}$

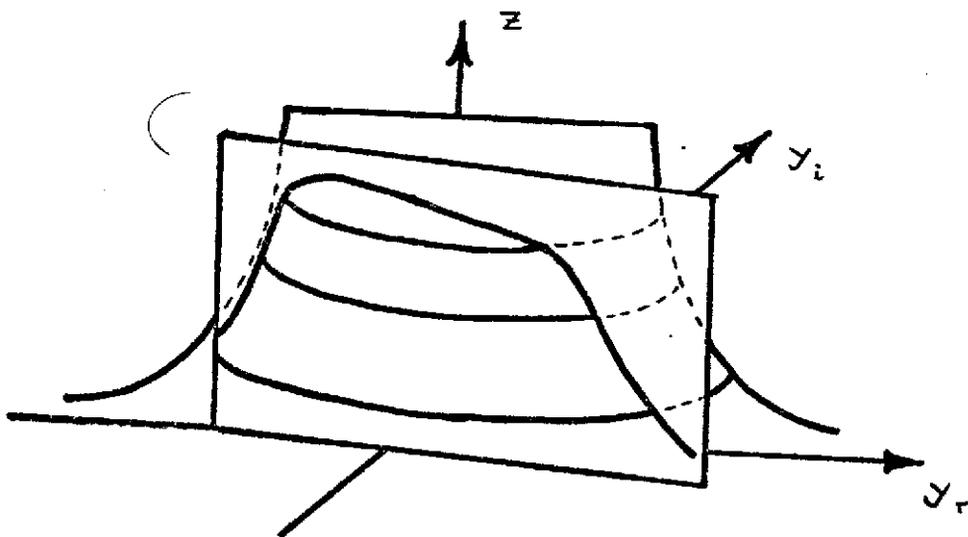


fig.3.4 Esboço da interseção entre o plano (3.22) e a superfície (3.21)

com focos em  $y_1^{(f)} = 0$  ,  $y_r^{(f)} = \pm \sqrt{a_1^2 - a_2^2} = \pm 1$  , (3.25)

e excentricidade:

$$\epsilon = \frac{|y_r^{(f)}|}{a_f(z)} = \frac{2\sqrt{z}}{z+1} . \quad (3.26)$$

As curvas de nível  $Z = \text{const.}$  são portanto elipses com focos em  $(y_1, y_r) = (0, \pm 1)$ .

Notar que quando  $Z \rightarrow 1$ ,  $\epsilon \rightarrow 1$  e a elipse degenera no segmento de reta entre  $(y_r, z) = (-1, +1)$  e  $(+1, +1)$ . Quando  $Z \rightarrow 0$ ,  $\epsilon \rightarrow 0$  e a elipse tende para um círculo. Ver as figuras 3.3 e 3.4.

### 3.5.2. A relação linear entre $y_1$ e $y_r$ .

A variável auxiliar  $y$  definida por (3.9) é uma função complexa da variável real  $\theta_0$  e pode ser escrita de acordo à (3.14) - na forma

$$y = \alpha \Delta\theta_0 + \beta \quad (3.27)$$

onde  $\Delta\theta_0$  é real e  $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ ,  $\beta = \beta' + i\beta''$  são complexas.

Separando em partes real e imaginária vem

$$y_r = \alpha' \Delta\theta_0 + \beta' \quad , \quad y_i = \alpha'' \Delta\theta_0 + \beta'' \quad (3.28)$$

Eliminando  $\Delta\theta_0$  obtemos  $y_i = My_r + N$  , (3.22)

onde 
$$M = \frac{\alpha''}{\alpha'} \quad e \quad N = \beta'' - \frac{\alpha''}{\alpha'} \beta' \quad (3.29)$$

### 3.5.3. Valor e posição da refletividade máxima.

O valor máximo da refletividade é encontrado procurando uma elipse que seja tangente ao plano (3.22).

As interseções entre o plano (3.22) e a elipse (3.23) são dadas por

$$\frac{y_r^2}{a_1^2} + \frac{(My_r + N)^2}{a_2^2} = 1$$

ou seja:

$$y_r = (a_2^2 - M^2 a_1^2)^{-1} [-MN a_1^2 \pm \sqrt{(MNa_1^2)^2 - (a_2^2 + M^2 a_1^2)(N^2 - a_2^2)a_1^2}]$$

A condição para que o plano e a elipse sejam tangentes é que ocorra apenas um ponto de interseção: a quantidade sob o radical deve se anular, ou seja

$$N^2 - a_2^2 - M^2 a_1^2 = 0$$

Usando (3.24) obtemos finalmente

$$Z^{\max} = \frac{1}{1+M^2} [(1+N^2)^{1/2} \pm (N^2 - M^2)^{1/2}] \quad (3.31)$$

onde devemos escolher o sinal negativo para termos  $Z^{\max} \leq 1$ , e da equação (3.30) obtemos

$$y_r^{\max} = -\frac{M}{N} \frac{1+N^2}{1+M^2}, \quad \text{ou seja} \quad y_r^{\max} = -\frac{N + \frac{1}{N}}{M + \frac{1}{M}}$$

(3.32)

### 3.5.4. Comentários

- a) Quando  $M = N = 0$ ,  $y$  é real o que significa que a interseção da superfície (3.21) com o plano ( $y_1 = 0, y_r, z$ ) é o perfil de Darwin para cristais não absorventes.
- b) Pode-se mostrar a partir da definição (3.4) que o plano (3.22) não passa entre os dois focos das elipses pois  $|N/M| \geq 1$ . Isto significa que não é possível ter um perfil de Darwin-Prins em que a refletividade atinja o valor 1.

### 3.6. A Distribuição do Campo Eletromagnético Dentro do Cristal.

#### 3.6.1. Considerações Gerais.

Fazemos a seguir um estudo sobre a estrutura do campo de ondas descrito por uma única onda de Bloch seguindo de perto o tratamento clássico do assunto<sup>(4,5)</sup>.

Consideremos a onda de Bloch correspondente a um dado ponto de enlace:

$$\vec{D} = \exp j(\omega t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r}) D_0 (D_0 + R_A D_h e^{-j\vec{H} \cdot \vec{r}}) \quad (3.33)$$

que pode ser interpretada como uma onda semelhante a uma plana, de valor de onda  $\vec{k}_0$  cuja amplitude, constante no tempo, varia com a posição. Vemos que há uma modulação periódica da amplitude que tem a simetria translacional dos planos atômicos representados por  $\vec{H}$  e que há uma modulação exponencial real da amplitude descrita pelo fator  $\exp 2\pi \vec{k}_{0i} \cdot \vec{r}$ .

Embora o estudo possa ser feito diretamente sobre a expressão (3.33) é mais conveniente considerar o campo de intensidades

$|\vec{D}|^2$ :

$$|\vec{D}|^2 = |D_0 \exp j(\omega t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r})|^2 |D_0 + R_A D_h e^{-j\vec{H} \cdot \vec{r}}|^2$$

ou seja

$$|\vec{D}|^2 = e^{4\pi\vec{k}_{01} \cdot \vec{r}} |D_0|^2 \{1 + |R_A|^2 + 2P |R_A| \cos(2\pi\vec{H} \cdot \vec{r} - \psi_R)\} \quad (3.34)$$

onde P é o fator de polarização dado por (2.21) e  $R_A = |R_A| e^{i\psi_R}$ . (3.35)

Vê-se claramente que o campo de intensidades consiste de um fundo constante  $|D_0|^2 \{1 + |R_A(y)|^2\}$  cujo valor depende de y modulado por um campo senoidal e um fator exponencial que também dependem de y.

### 3.3.2. A modulação periódica.

A localização dos máximos e mínimos do campo senoidal em relação aos planos cristalinos pode ser feita de maneira simples quando o cristal não é absorvente. Os resultados obtidos são entre tanto válidos mesmo quando há absorção. Basta apenas que a distribuição de matéria espalhadora representada por  $\chi'(\vec{r})$  coincida aproximadamente com a distribuição de matéria absorvedora representada por  $\chi''(\vec{r})$ .

Em cristais não absorventes  $\chi_h = \chi_h^*$ , ou seja

$$\chi_{\pm h} = |\chi_h| e^{\pm i\psi_h} \quad (3.36)$$

Mas nas equações (2.2) e (2.3) vemos que a contribuição dos termos  $\pm h$  à densidade eletrônica é descrita por

$$N_h(\vec{r}) = - \frac{m\epsilon_0 \omega^2}{e^2} 2 |X_h| \cos(2\pi\vec{H}\cdot\vec{r} - \psi_h)$$

$$= \frac{m\epsilon_0 \omega^2}{e^2} 2 |X_h| \cos \left[ 2\pi\vec{H}\cdot\vec{r} - (\psi_h + \pi) \right]. \quad (3.37)$$

Devemos comparar a fase  $\psi_R$  da modulação de intensidade com a fase  $(\psi_h + \pi)$  da modulação de densidade eletrônica.

Para calcular a fase  $\psi_R$  usamos as equações (2.26), (3.10), (3.36) e o fato de que na ausência de absorção a variável  $y$  é real.

Caso Laue. Como  $b > 0$  temos que

$$R_A = |b|^{1/2} (\sqrt{y^2 + 1} \mp y) (\pm e^{i\psi_h})$$

Como  $(\sqrt{y^2 + 1} \mp y) > 0$  segue que  $\psi_R = \psi_h$  no ramo externo da SD (sinal superior) (vide fig. 3.5.a) e  $\psi_R = \psi_h + \pi$  no ramo interno (sinal inferior).

Caso Bragg. Como  $b < 0$  temos que:

$$R_A = |b|^{1/2} [-y \pm \sqrt{y^2 - 1}] e^{i\psi_h}$$

Vemos que quando  $y < -1$  (ramo externo da SD, vide fig. 3.5.b) temos  $\psi_R = \psi_h$  enquanto que quando  $y > 1$  (ramo interno) temos  $\psi_R = \psi_h + \pi$ . Na região de reflexão total ( $|y| < 1$ ) a fase varia continuamente desde  $\psi_h$  até  $\psi_h + \pi$  de acordo com a expressão

$$\psi_R = \psi_h \mp \arctan \frac{\sqrt{y^2 - 1}}{y}. \quad (3.38)$$

Tomando o devido cuidado com o caráter plurívoco da função arco tangente podemos ver que a dependência da fase  $\psi_R$  com a variável  $y$  é da

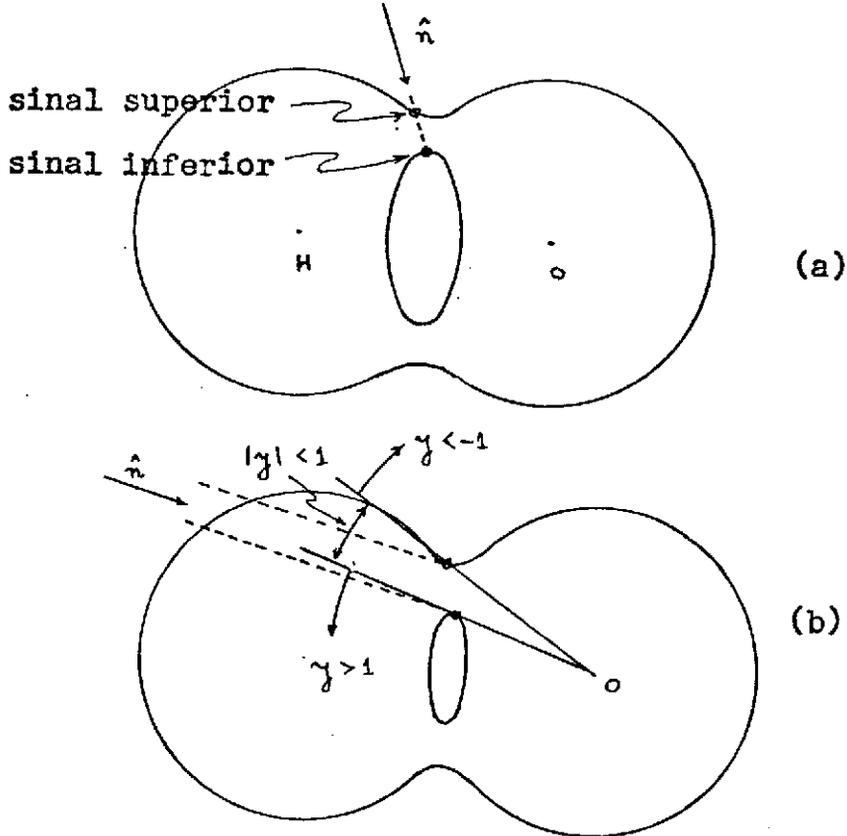


fig.3.5 (a) Caso Laue : relação entre os sinais  $\pm$  e os ramos da SD.

(b) Caso Bragg: relação entre o valor de  $\gamma$  e os ramos da SD

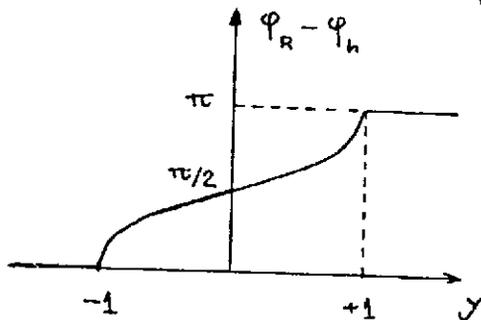


fig.3.6 Fase  $\varphi_R$  do campo modulante no caso Bragg.

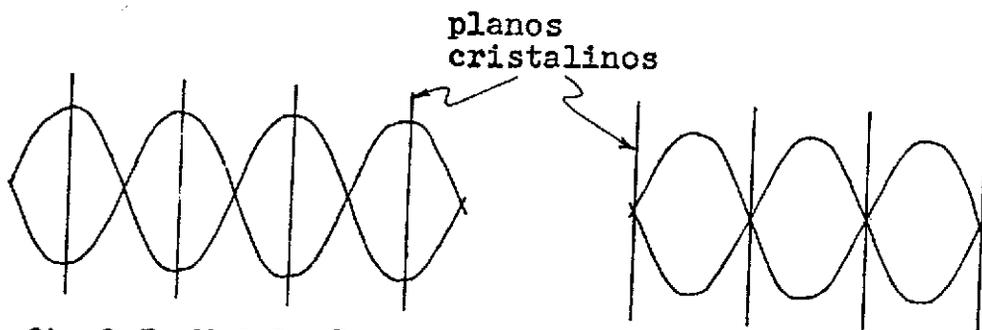


fig.3.7 Modulação senoidal do campo.

(a) ponto de enlace no ramo interno da SD.

(b) ponto de enlace no ramo externo da SD.

forma mostrada na fig. 3.6 .

Comparando a fase  $\psi_R$  da modulação do campo de intensidades com a fase  $\psi_h$  da modulação da densidade de carga é imediato que os máximos do campo coincidem com os máximos de densidade eletrônica quando o ponto de enlace está no ramo interno da SD e coincidem com os máximos de densidade eletrônica quando o ponto de enlace está no ramo externo (fig. 3.7.a,b).

Caso seja possível deslocar continuamente o ponto de enlace desde um ramo da SD ao outro (como é feito por exemplo ao "atravessar" a região de reflexão total) poderemos deslocar continuamente o campo de intensidades em relação aos planos passando por situações intermediárias entre as mostradas em (a) e (b).

As características da modulação senoidal dos campos podem ser verificadas experimentalmente através de efeitos de absorção. Obviamente a absorção somente poderá ser alta se o campo na posição dos átomos absorvedores for apreciável, daí que campos cujos pontos de enlace se situem no ramo externo da SD sejam menos absorvidos que aquela cujos pontos de enlace se situem sobre o ramo interno. É esta a origem física da assimetria do perfil de Darwin-Prins (no caso Bragg) e do efeito de transmissão anômala dos raios X ou efeito Borrmann (no caso Laue).

### 3.6.3. A modulação exponencial: Extinção.

Lidamos agora com a modulação da amplitude descrita pelo fator  $\exp(4\pi\vec{k}_{oi} \cdot \vec{r})$ .

A introdução de uma parte imaginária ao vetor de onda serve para descrever matematicamente uma atenuação da amplitude independentemente de sua origem física. Em particular a atenuação de uma onda não é devida à perda irreversível de energia por proces

os de absorção, pode ser causada por processos de absorção, pode ser causada por processos de redistribuição de energia como é o caso da extinção.

O fenômeno da extinção aparece nos casos Bragg. Consideremos por simplicidade um cristal não absorvente. Na equação (3.10) vemos que quando  $|y| < 1$  mesmo que não haja absorção aparece uma parte imaginária não nula:

$$|y| < 1 \rightarrow \xi_{oi} = \frac{1}{2} |b|^{1/2} |x_h| \sqrt{1-y^2} .$$

É interessante notar que a atenuação da onda devido à extinção, descrita através de um coeficiente de extinção  $\sigma_{ext}$  dado por

$$\sigma_{ext} = -4\pi k_{oi} = \mp 2\pi K |b|^{1/2} |x_h| \sqrt{1-y^2} , \quad (3.39)$$

pode ser em alguns casos várias ordens de grandeza mais intensa que a atenuação da onda devida à absorção linear descrita pelo coeficiente  $\mu_o = -2\pi K \chi_o''$ .

O coeficiente de extinção é máximo no centro da região de reflexão total quando  $y = 0$  e cai a zero nas extremidades  $y = \pm 1$ .

## CAPÍTULO 4

### ESTUDO GEOMÉTRICO DA SUPERFÍCIE DE DISPERSÃO

QUANDO  $\theta_B \approx \pi/2$  .

Iniciamos neste capítulo o estudo da difração dinâmica de raios X quando o ângulo de Bragg é próximo de  $\pi/2$  analisando algumas características geométricas da SD. Kohra e Matsushita fizeram um estudo deste tipo<sup>(18)</sup> que não é entretanto tão completo quanto o que segue.

Escrevemos a equação da SD (2.22) na forma

$$(k_o^2 - k^2)(k_h^2 - k^2) - K^4 X_h X_{-h} = 0 \quad (4.1)$$

Como vimos na seção (2.3) na ausência de absorção esta equação representa uma superfície composta basicamente de duas esferas levemente deformadas na sua interseção. Quando há absorção os vetores  $\vec{k}_o$  e  $\vec{k}_h$  são complexos e não é possível visualizar a SD, mas como em geral as partes imaginárias  $\vec{k}_{oi}$  e  $\vec{k}_{hi}$  são pequenas certos resultados obtidos supondo que o cristal não absorve mantem-se qualitativamente corretos.

Consideramos portanto , cristais não absorventes. De

(2.5) temos  $X_h = X_{-h}^*$  ou seja  $X_h X_{-h} = |X_h|^2$  , e  $X_o = X_o^*$  .

Usamos um sistema de coordenadas como o mostrado na

figura 4.1 .Então,

$$\vec{k}_o = (H/2 - x)\hat{x} - z\hat{z}$$

$$\vec{k}_h = (H/2 + x)\hat{x} - z\hat{z}$$

substituindo em (4.1),

$$[(H/2-x)^2 + z^2 - k^2][(H/2+x)^2 + z^2 - k^2] - K^4 |X_h|^2 = 0$$

ou seja  $(H^2/4 + x^2 + z^2 - k^2)^2 - H^2 x^2 - K^4 |X_h|^2 = 0$

As interseções com o eixo z são obtidas fazendo  $x=0$  :

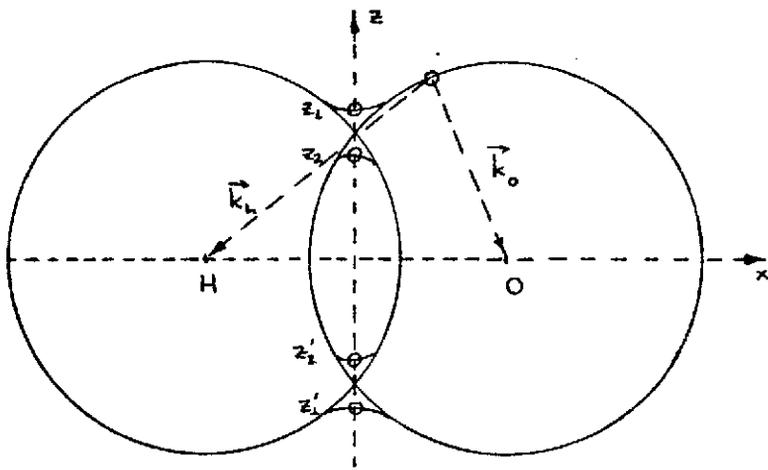


fig.4.1 Sistema de coordenadas usado no estudo geométrico da SD.

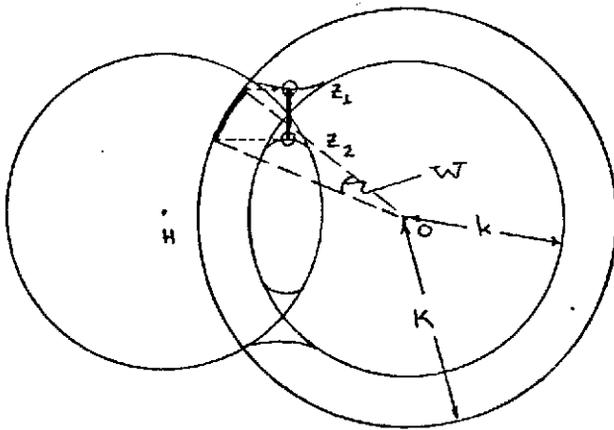


fig.4.2 Largura da região de reflexão total no caso Bragg simétrico.

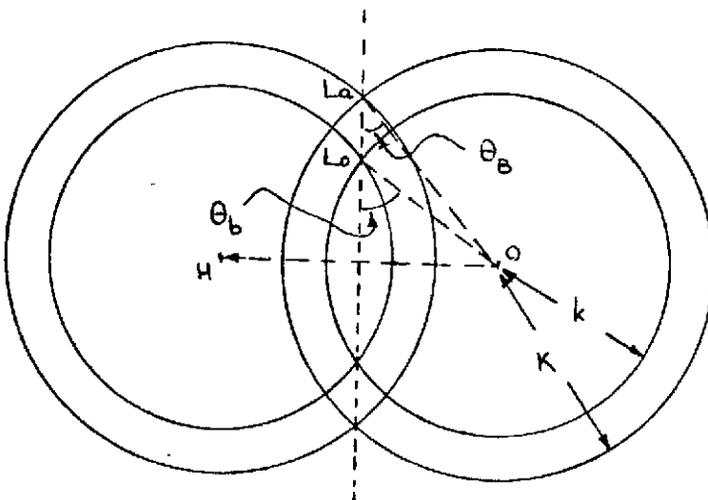


fig.4.3 ângulos de Bragg  $\theta_b$  e  $\theta_B$ .

$$(H^2/4 + z^2 - k^2)^2 - k^4 |X_h|^2 = 0$$

ou seja 
$$z = \pm (k^2 - H^2/4 \pm k^2 |X_h|)^{1/2} \quad (4.2)$$

Esta expressão é completamente geral, ela nos fornece os quatro pontos  $z_1, z_2, z_1', z_2'$  em que a SD corta o eixo z.

Quando  $\theta_B$  não é próximo de  $\pi/2$  a largura angular da região de reflexão total pode ser calculada facilmente. De (4.2):

$$\overline{z_1 z_2} = (k^2 - H^2/4 + k^2 |X_h|)^{1/2} - (k^2 - H^2/4 - k^2 |X_h|)^{1/2}$$

Como  $k^2 - H^2/4 \ll k^2 |X_h|$ , podemos escrever

$$\overline{z_1 z_2} = \frac{k^2 |X_h|}{(k^2 - H^2/4)^{1/2}} + O(\chi^2)$$

e usando (3.11)

$$\overline{z_1 z_2} = k |X_h| / \cos \theta_B + O(\chi^2)$$

Mas a largura angular no caso Bragg simétrico ( $b=-1$ ) é dada por (ver figura 4.2) :

$$W = \frac{\overline{z_1 z_2}}{K \sin \theta_B}$$

logo 
$$W = 2 |X_h| / \sin 2\theta_B \quad (4.3)$$

que é um resultado conhecido da teoria dinâmica usual.

É conveniente definir um novo "ângulo de Bragg" que denotaremos por  $\theta_b$  através da relação

$$H = 2k_r \sin \theta_b = 2K(1 + \chi_{or}/2) \sin \theta_b \quad (4.4)$$

Como vemos  $\theta_b$  é o ângulo de Bragg corrigido pelo índice de refração médio  $(1 + \chi_{or}/2)$ . Na figura 4.3 este ângulo é mostrado juntamente com o ângulo de Bragg cinemático  $\theta_B$ . Esses ângulos tem como vértices respectivamente os pontos denominados de Lorentz ( $L_0$ ) e

Supomos agora que  $\theta_B \approx \pi/2$ . Seja

$$H = 2K (1 + \epsilon) \quad (4.5)$$

onde  $\epsilon$  é uma quantidade pequena de  $O(\chi)$ . Usando (2.20) vem

$$z = \pm K (\chi_0 - 2\epsilon \pm |\chi_h|)^{1/2}$$

Vale a pena enfatizar que quando  $\theta_B \approx \pi/2$  a quantidade  $k^2 - H^2/4$  é pequena (o que é óbvio de (4.5)), fato que não acontece quando  $\theta_B \neq \pi/2$ .

Podemos facilmente distinguir tres casos possíveis (figura 4.4):

$$\text{CASO I : } \chi_0 - 2\epsilon > |\chi_h|$$

Há quatro pontos de interseção. Este caso corresponde ao normalmente encontrado na prática.

$$\text{CASO II : } -|\chi_h| < \chi_0 - 2\epsilon < |\chi_h|$$

Há apenas dois pontos de interseção (os outros dois tornam-se complexos).

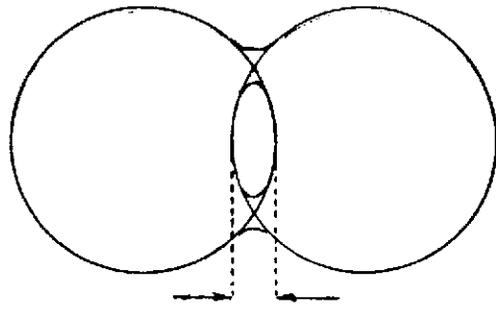
$$\text{CASO III : } \chi_0 - 2\epsilon < |\chi_h|$$

Não há nenhum ponto de interseção.

Analisando a figura 4.4 vemos que as várias formas possíveis da SD podem ser visualizadas considerando-a composta por esferas de raio  $k$  centradas em  $O$  e  $H$  que se comportam como se por algum fenômeno de coalescência se fundissem nas regiões em que uma dista da outra menos de  $K |\chi_h|$ .

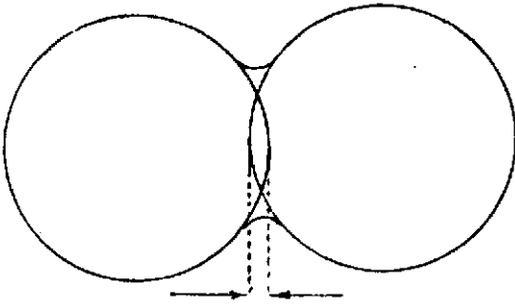
Estamos interessados nas regiões de reflexão total.

No caso I esta região estende-se entre os pontos  $z_1 = K(\chi_0 - 2\epsilon + |\chi_h|)^{1/2}$  e  $z_2 = K(\chi_0 - 2\epsilon - |\chi_h|)^{1/2}$ . A largura angular dessa região é

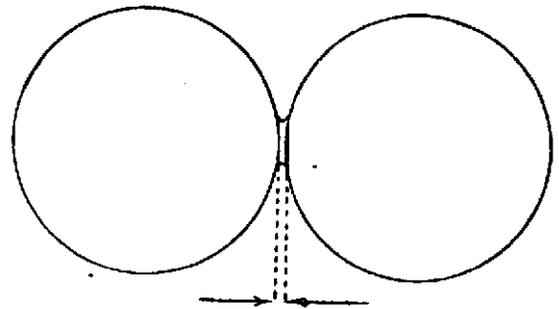


(a) CASO I

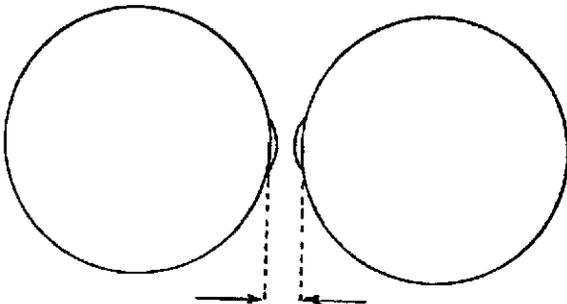
$$k(x_0 - 2\epsilon) > k|x_h|$$



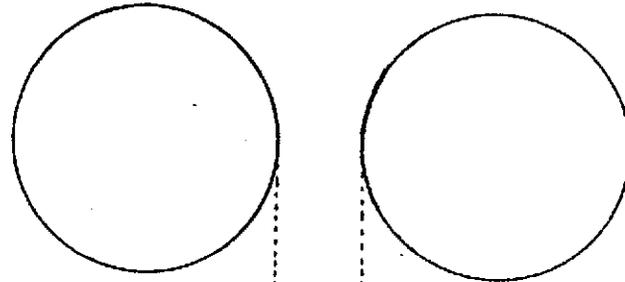
$$0 < k(x_0 - 2\epsilon) < k|x_h|$$



$$-k|x_h| < k(x_0 - 2\epsilon) < 0$$



$$k(x_0 - 2\epsilon) < -k|x_h|$$



$$k(x_0 - 2\epsilon) \ll -k|x_h|$$

fig.4.4 Formas da superfície de dispersão quando  $\theta_b \approx \pi/2$ .

$$W^{(I)} = \frac{\overline{z_1 z_2}}{K} = (\chi_0 - 2\varepsilon + |\chi_h|)^{1/2} - (\chi_0 - 2\varepsilon - |\chi_h|)^{1/2} \quad (4.6)$$

No caso II a região de reflexão total estende-se desde  $z_1$  até  $z'_1 = -z_1$  e a sua largura angular é :

$$W^{(II)} = \frac{\overline{z_1 z'_1}}{K} = 2 (\chi_0 - 2\varepsilon + |\chi_h|)^{1/2} \quad (4.7)$$

Quando  $\theta_b = \pi/2$  ou seja  $\chi_0 - 2\varepsilon = 0$  (4.7) fica

$$W = 2 |\chi_h|^{1/2}, \quad \theta_b = \pi/2 \quad (4.8)$$

que é um resultado importante obtido originalmente por Kohra e Matsushita<sup>(18)</sup>.

Comparando (4.3) com (4.6), (4.7) ou (4.8) vemos que a largura angular da região de difração é de ordem  $\chi$  quando  $\theta_b$  não é próximo de  $\pi/2$  e é de ordem  $\chi^{1/2}$  ou seja duas a tres ordens de grandeza maior quando  $\theta_b$  é próximo de  $\pi/2$ . Este fato é de importância capital no desenvolvimento da teoria dinâmica quando  $\theta_b \approx \pi/2$  no próximo capítulo.

## CAPÍTULO 5

### DIFRAÇÃO DINÂMICA DE RAIOS X QUANDO $\theta_B \approx \pi/2$ .

Como já temos notado anteriormente a maneira de evitar que a complexidade analítica do problema da propagação dos raios X em meios cristalinos impeça uma interpretação física satisfatória consiste em empregar funções compostas. Assim, as grandezas físicas de interesse ( $k_o, k_h$  e  $R_A$ ) são expressas em termos dos defeitos de ressonância os quais por sua vez são funções de variáveis auxiliares e somente estas últimas são relacionadas com os ângulos de incidência. Por exemplo no caso da razão entre amplitudes  $R_A$  temos:

$$R_A = R_A(\xi_o(y(\theta_o)))$$

É importante notar que nas deduções e considerações dos capítulos 2 e 3 que permitiram obter expressões para  $R_A(\xi_o)$ ,  $k_o(\xi_o)$ ,  $k_h(\xi_o)$  e  $\xi_o(y)$  não foi feita menção alguma ao fato do ângulo de Bragg ser próximo ou não a  $\pi/2$ . Estas expressões preservam sua forma quando  $\theta_B \approx \pi/2$ . [\*]

Por outro lado ao obter expressões que relacionem a variável auxiliar  $y$  com o ângulo de incidência  $\theta_o$  fizemos a hipótese de que o ângulo de Bragg não fosse próximo de  $\pi/2$ . De fato, como mostramos no capítulo 4 essa hipótese está implícita na aproximação de que sendo os pequenos desvios angulares  $\Delta\theta_o$  sobre os quais ocorre difração de  $O(\chi)$  podemos desprezar  $\Delta\theta_o^2$ .

Vimos no capítulo 4 que quando  $\theta_B \approx \pi/2$  deveremos supor  $\Delta\theta_o \approx O(\chi^{1/2})$  o que significa que não poderemos desprezar  $\Delta\theta_o^2$  se quisermos obter expressões apropriadas para a variável auxiliar  $y$ .

---

[\*] Este é um fato de importância capital na teoria que segue e que aparentemente não foi levado em consideração por Kohra e Matsushita [18]

A natureza das aproximações que é necessário empregar é ditada pela aproximação fundamental (2.13) ou seja, para poder prever acuradamente fenômenos de interferência devemos calcular os vetores de onda e portanto os defeitos de ressonância desprezando apenas termos de  $O(\chi^2)$ . Na teoria dinâmica usual isto é feito preservando de até  $O(\chi)$  mas agora deveremos também preservar termos de  $O(\chi^{3/2})$ .

Concluimos então que a forma da expressão  $y=y(\theta_o)$  dependerá de  $\theta_o$  ser próximo ou não a  $\pi/2$ . Procedemos primeiro à obtenção dessas novas expressões para  $y$  e depois as aplicamos no estudo da difração por um cristal semi-infinito.

### 5.1 Algumas expressões úteis quando $\theta_o \approx \pi/2$ .

No que segue adotaremos as seguintes definições e convenções. Sejam  $\theta_o$  e  $\theta_h$  os ângulos de incidência e reflexão formados entre os vetores de onda  $\vec{k}_o$  e  $\vec{k}_h$  externos ao cristal e os planos cristalinos. Em geral consideram-se pequenos desvios do ângulo de Bragg,  $\Delta\theta_o = \theta_b - \theta_o$  e  $\Delta\theta_h = \theta_b - \theta_h$ . No nosso caso, convém medir esses desvios a partir da normal aos planos cristalinos i.e. definimos

$$\delta\theta_o = \pi/2 - \theta_o \quad , \quad \delta\theta_h = \pi/2 - \theta_h \quad (5.1)$$

Por conveniência chamaremos ângulo de incidência tanto a  $\theta_o$  como a  $\delta\theta_o$  e de ângulo de reflexão tanto a  $\theta_h$  como a  $\delta\theta_h$  pois sendo de ordens de grandeza diferentes não há perigo de confusão.

Seja  $\eta$  o ângulo formado entre a superfície do cristal e os planos cristalinos e  $\tau$  sua tangente i.e.  $\tau = \tan \eta$ .

Convencionaremos tomar como sentido positivo na medida de ângulos o sentido anti-horário (ver figura 5.1).

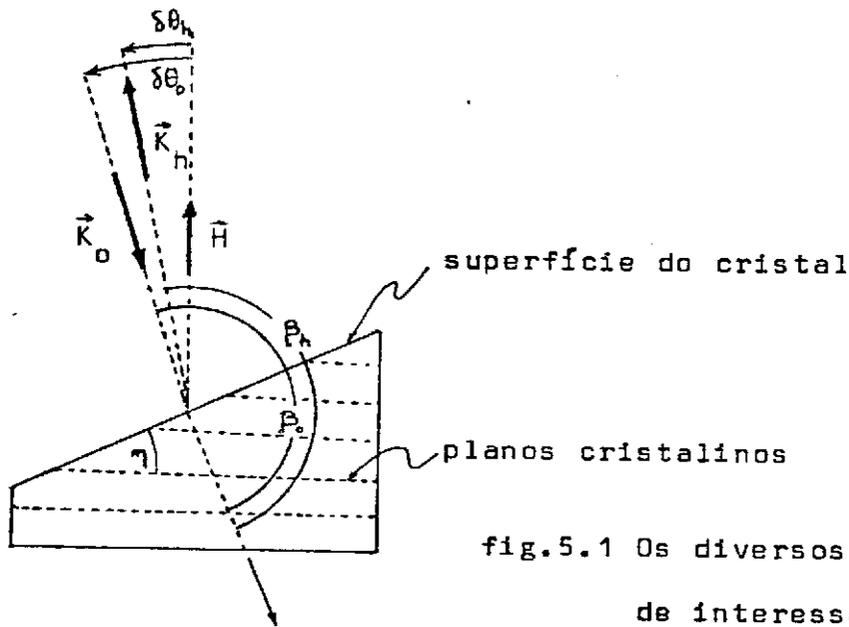


fig.5.1 Os diversos ângulos de interesse.

Uma vez que a dependência de  $y$  com  $\delta\theta_o$  se dá através do parâmetro de assimetria  $\underline{b}$  e da variável  $\underline{a}$  procedemos inicialmente à obtenção de suas expressões em função de  $\delta\theta_o$ .

É útil também relacionar o ângulo de incidência  $\delta\theta_o$  com o ângulo de reflexão  $\delta\theta_h$ , o que é feito a seguir usando as condições de contorno sobre os vetores de onda.

### 5.1.1 Relação entre o ângulo de incidência e o de reflexão.

A continuidade tangencial dos vetores de onda na superfície do cristal, equação (2.29) nos permite escrever

$$\vec{k}_o = \vec{k}_o + K\Delta_o \hat{n}$$

$$\vec{k}_h = \vec{k}_h + K\Delta_h \hat{n}$$

Mas  $\vec{k}_h = \vec{k}_o + \vec{H}$ , logo :  $\vec{k}_h - \vec{k}_o = \vec{H} + K(\Delta_o - \Delta_h)\hat{n}$ .

Tomando as componentes tangenciais à superfície obtemos

$$\vec{k}_{ht} - \vec{k}_{ot} = \vec{H}_t$$

ou seja (ver figura 5.1)

$$K(\text{sen}\beta_h + \text{sen}\beta_o) = H \text{sen } \eta \quad (5.2)$$

Na figura vemos que

$$\begin{aligned}\beta_o &= \pi - \eta + \delta\theta_o \\ \beta_h &= \pi - \eta + \delta\theta_h\end{aligned}\quad (5.3)$$

Portanto :

$$\begin{aligned}\sin \beta_o &= \sin(\eta - \delta\theta_o) = \cos\eta \left( \tau - \delta\theta_o - \frac{1}{2}\tau\delta\theta_o^2 \right) \\ \sin \beta_h &= \sin(\eta - \delta\theta_h) = \cos\eta \left( \tau - \delta\theta_h - \frac{1}{2}\tau\delta\theta_h^2 \right)\end{aligned}$$

Substituindo na equação (5.2) e usando (4.5) obtemos

$$\delta\theta_o + \delta\theta_h + \frac{1}{2}\tau(\delta\theta_o^2 + \delta\theta_h^2) + 2\epsilon\tau = 0 \quad (5.4)$$

Notar a simetria formal que há entre  $\delta\theta_o$  e  $\delta\theta_h$  que pode ser interpretada de maneira simples : assim como na ótica da luz visível um certo caminho raio incidente - raio difratado pode ser percorrido no sentido contrário.

(5.4) é uma equação quadrática em  $\delta\theta_o$  ;

$$\frac{1}{2}\tau\delta\theta_o^2 + \delta\theta_o + \left( \delta\theta_h + \frac{1}{2}\tau\delta\theta_h^2 + 2\epsilon\tau \right) = 0$$

logo

$$\delta\theta_o = 1/\tau \left\{ -1 \pm \sqrt{1 - 2\tau(\delta\theta_h + \frac{1}{2}\tau\delta\theta_h^2 + 2\epsilon\tau)} \right\}$$

Usando a expansão  $(1+x)^{1/2} = 1+x/2 - x^2/8 + \dots$

e desprezando termos em  $\delta\theta_o^3$  vem

$$\delta\theta_o = -\delta\theta_h - \tau\delta\theta_h^2 - 2\epsilon\tau \quad (5.5)$$

A outra raiz é da ordem de  $-2/\tau \sim O(1)$  não é consistente com as aproximações feitas e carece portanto de significado físico.

Analogamente podemos determinar  $\delta\theta_h$  em função de  $\delta\theta_o$

$$\delta\theta_o = -\delta\theta_h - \tau\delta\theta_h^2 - 2\epsilon\tau \quad (5.6)$$

### 5.1.2 Expressão para o parâmetro de assimetria $b$

Para relacionar o parâmetro de assimetria  $b$  definido por (3.4) com o ângulo de incidência notamos que

$$\hat{n} \cdot \vec{K}_o = -K \cos\beta_o$$

ou usando (5.3) :

$$\hat{n} \cdot \vec{K}_o = K \cos\eta \left( 1 + \tau\delta\theta_o - \frac{1}{2}\delta\theta_o^2 \right)$$

Substituindo em (3.4) vem :

$$b = -1 - 2\tau\delta\theta_o \quad (5.7)$$

onde conservamos apenas termos em  $\delta\theta_o$ . Neste caso não é necessário conservar termos em  $\delta\theta_o^2$  pois  $b$  aparece sempre como um fator em termos que já são de  $O(\chi)$ .

### 5.1.3 Expressão para a variável $a$

Para relacionar a variável  $a$  definida por (3.5) com o ângulo de incidência notamos que

$$\vec{H} \cdot \vec{K}_o = -H K \cos\delta\theta_o$$

e usamos (4.5). Então (3.5) fica

$$a = 2 \left( \delta\theta_o^2 + 2\epsilon \right) \quad (5.8)$$

que é uma expressão correta até  $O(\chi^{3/2})$ .

Expressões para  $a$  e  $b$  em função do ângulo de reflexão podem ser obtidas facilmente usando a relação (5.5).

### 5.1.4 Expressão para a variável auxiliar $y$

Para obter a expressão  $y=y(\delta\theta_o)$  basta substituir (5.7) e (5.8) na definição (3.9) :

$$y = \frac{\chi_o (1 + \tau \delta \theta_o) - (\delta \theta_o^2 + 2\epsilon)(1 + 2\tau \delta \theta_o)}{(1 + 2\tau \delta \theta_o)^{1/2} (\chi_h \chi_{-h})^{1/2}}$$

Usando a expansão  $(1+x)^{-1/2} = 1 - x/2 + \dots$ , vem:

$$y = - (\chi_h \chi_{-h})^{-1/2} \{ \tau \delta \theta_o^3 + \delta \theta_o^2 + 2\tau \epsilon \delta \theta_o - (\chi_o - 2\epsilon) \} \quad (5.9)$$

### 5.1.5. Expressões para $\delta \theta_o$ e $\delta \theta_h$ em função de $y$

Para obter  $\delta \theta_o = \delta \theta_o(y)$  basta inverter a expressão (5.9). A utilidade desta nova expressão é evidente: fazendo  $y=0$  ou  $y=\pm 1$  podemos facilmente determinar quantidades tais como a posição do centro do pico de difração, os limites da região de reflexão total e a sua largura assim como a influência da orientação do corte da superfície do cristal.

(5.9) pode ser escrita na forma

$$\tau \delta \theta_o^3 + \delta \theta_o^2 + 2\tau \epsilon \delta \theta_o - \{ \chi_o - 2\epsilon - y(\chi_h \chi_{-h})^{1/2} \} = 0 \quad (5.10)$$

Para resolver esta equação de 3º grau em  $\delta \theta_o$  não é necessário empregar a conhecida fórmula de Cardan, podemos resolvê-la por aproximações sucessivas notando que o 1º e 3º termos são de  $O(\chi^{3/2})$  enquanto que o 2º e o 4º são de  $O(\chi)$  ou seja mil vezes maiores.

Em primeira aproximação:

$$\delta \theta_o(y) \approx \pm \{ \chi_o - 2\epsilon - y(\chi_h \chi_{-h})^{1/2} \}^{1/2} = \pm G^{1/2} \quad (5.11)$$

Supomos agora que  $\delta \theta_o(y)$  e  $\pm G^{1/2}$  diferem por uma pequena quantidade de  $O(\chi)$ . Desprezando, como sempre, termos de  $O(\chi^2)$  temos

$$\begin{aligned} \delta \theta_o &= \pm G^{1/2} + \zeta \\ \delta \theta_o^2 &= G + 2\zeta G^{1/2} \end{aligned}$$

$$\delta\theta_0^3 = \pm G^{3/2}$$

substituindo em (5.10) vem

$$\xi = -\frac{1}{2} \tau \{x_0 - y(x_h x_{-h})^{1/2}\}$$

e a expressão para  $\delta\theta_0(y)$  finalmente fica

$$\delta\theta_0(y) = \pm \{x_0 - 2\epsilon - y(x_h x_{-h})^{1/2}\}^{1/2} - \frac{1}{2} \tau \{x_0 - y(x_h x_{-h})^{1/2}\} \quad (5.12)$$

A expressão correspondente para  $\delta\theta_h(y)$  pode ser obtida facilmente substituindo (5.12) em (5.6) :

$$\delta\theta_h(y) = \pm \{x_0 - 2\epsilon - y(x_h x_{-h})^{1/2}\}^{1/2} - \frac{1}{2} \tau \{x_0 - y(x_h x_{-h})^{1/2}\} \quad (5.13)$$

Apresença do duplo sinal em (5.12) e (5.13) é facilmente interpretada. Num mesmo plano de incidência há sempre duas direções de incidência que satisfazem a condição de difração; a uma delas corresponde o ângulo de Bragg  $\theta_b$  e à outra o ângulo  $\pi - \theta_b$ .

A terceira raiz da equação de 3º grau não tem significado físico pois sendo da ordem de  $1/\tau \approx 0(1)$  não é consistente com as aproximações e hipóteses feitas.

A simetria que existe entre (5.12) e (5.13) pode ser considerada como uma demonstração da aplicabilidade do princípio da reciprocidade de Helmholtz à difração dinâmica de raios X por cristais com ou sem absorção quando  $\theta_b \approx \pi/2$ .

O princípio de Helmholtz estabelece que a amplitude produzida num ponto Q por uma fonte no ponto P é igual à amplitude que haveria no ponto P caso a fonte estivesse em Q.

## 5.2 - O perfil do pico em cristais não absorventes.

O estudo do perfil de difração em cristais não absorventes é feito de maneira simples combinando a refletividade do cristal semi-infinito dada por (3.20) que não se modifica quando  $\theta_b \approx \pi/2$  com as expressões (5.9) ou (5.12) para a variável auxiliar  $y$ . Este estudo é importante porque como já foi mencionado certas características do pico são semelhantes em cristais absorventes ou não. É este o caso da largura e posição do pico embora não seja obviamente o caso da altura do pico.

Consideramos então um cristal não absorvente para o qual  $(\chi_h \chi_{-h})^{1/2} = |\chi_h|$ ,  $\chi_0 = \chi'_0$  e  $y$  é uma variável real.

Prestaremos atenção principalmente à região de reflexão total em que  $|y| \leq 1$  conduz a  $R_p = 1$ . A região em que  $|y| > 1$  não parece ser muito interessante.

Para determinar os limites da região da reflexão total basta determinar os ângulos de incidência  $\delta\theta_0$  para os quais  $|y| = 1$  o que é feito facilmente usando (5.12) na forma

$$\delta\theta_0(y) = (\chi'_0 - 2\varepsilon - y|\chi_h|)^{1/2} - 1/2 \tau(\chi'_0 - y|\chi_h|) \quad (5.14)$$

O número de posições em que  $|y| = 1$  permite-nos distinguir três casos de interesse. A coincidência destes três casos com aqueles obtidos no capítulo 4 por meios completamente diferentes nos oferece uma verificação das considerações feitas até aqui sobre a aplicabilidade da teoria dinâmica usual, das modificações que é necessário fazer e dos cálculos e aproximações feitos na seção anterior.

Caso I :  $\chi'_0 - 2\varepsilon > |\chi_h|$

Há quatro posições em que  $|y|=1$  mostradas na fig.5.2a. Temos 2 picos de difração que em geral se situam de forma assimétrica em torno de  $\delta\theta_0=0$ . De (5.14) temos:

$$\begin{aligned} \delta\theta_0(++)&=+(\chi'_0-2\varepsilon-|\chi_h|)^{1/2}-1/2 \tau(\chi'_0-|\chi_h|) \\ \delta\theta_0(+-)&=+(\chi'_0-2\varepsilon+|\chi_h|)^{1/2}-1/2 \tau(\chi'_0+|\chi_h|) \\ \delta\theta_0(-+)&=-(\chi'_0-2\varepsilon-|\chi_h|)^{1/2}-1/2 \tau(\chi'_0-|\chi_h|) \\ \delta\theta_0(--)&=-(\chi'_0-2\varepsilon+|\chi_h|)^{1/2}-1/2 \tau(\chi'_0+|\chi_h|) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Nestas expressões o primeiro sinal associado a cada  $\delta\theta_0$  se refere ao sinal  $\pm$  na frente do radial em (5.14) enquanto que o segundo sinal se refere ao valor de  $y$  ser  $+1$  ou  $-1$ .

$$\text{Caso II: } -|\chi_h| < \chi'_0 - 2\varepsilon < |\chi_h|$$

Há duas posições em que  $|y|=1$ , (as outras duas possíveis soluções são complexas) dadas por  $\delta\theta_0(--)$  e  $\delta\theta_0(+)$ . Ver fig.5.2b. Aparentemente ocorre uma "superposição" dos dois picos encontrados no caso I.

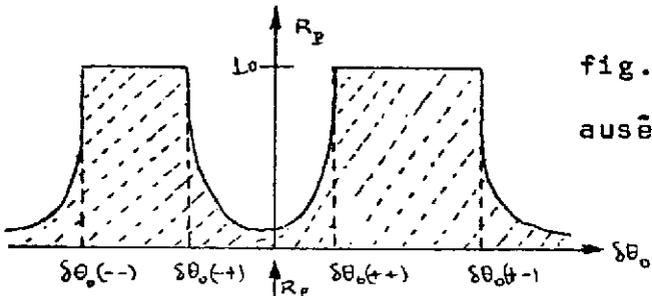
$$\text{Caso III: } \chi'_0 - 2\varepsilon < |\chi_h|$$

Não há solução real para  $|y|=1$ . O pico de difração não desaparece, entretanto, de uma maneira descontínua (fig.5.2c).

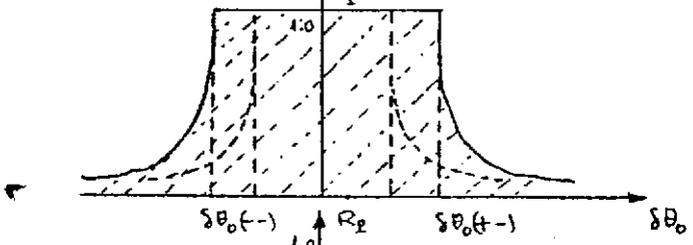
### 5.2.1 - A largura do pico

Uma vez determinados os ângulos em que  $|y|=1$  é muito fácil determinarmos a largura da região de reflexão total a qual por conveniência definimos aqui como sendo a largura do pico. Convém frisar que uma largura do pico assim definida (ie largura da região em que  $|y| < 1$ ) é valiosa mesmo no ca-

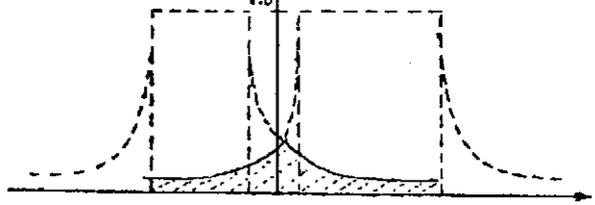
fig.5.2 Perfís de difração na ausência de absorção quando  $\theta_b \approx \frac{\pi}{2}$ .



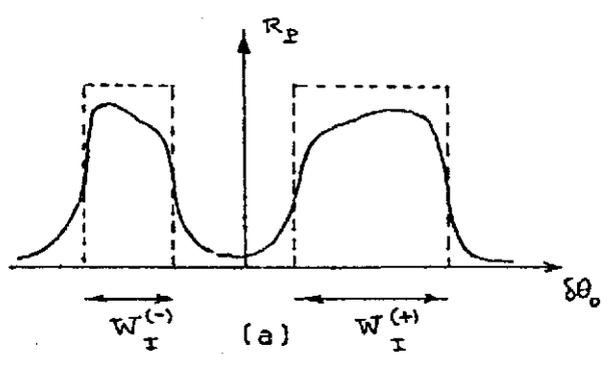
(a) CASO I



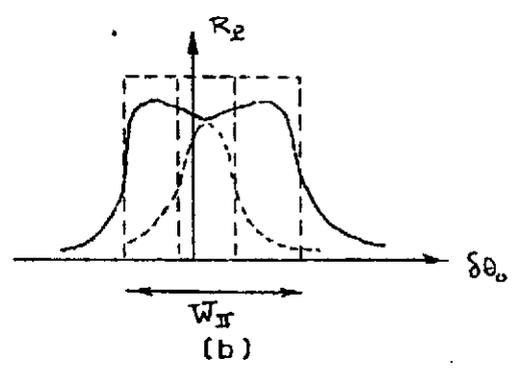
(b) CASO II



(c) CASO III



(a)



(b)

fig.5.3 Largura do pico de difração .

(a) CASO I , (b) CASO II .

so em que os cristais sejam absorventes (fig.5.3).

Usando (5.15) temos:

Caso I. As larguras dos dois picos  $W_I^{(+)}$  (para  $\delta\theta_o > 0$ ) e  $W_I^{(-)}$  (para  $\delta\theta_o < 0$ ) são dadas por:

$$W_I^{(\pm)} = (\chi_o' - 2\epsilon + |\chi_h|)^{1/2} - (\chi_o' - 2\epsilon - |\chi_h|)^{1/2} \pm \tau |\chi_h| \quad (5.16)$$

Caso II. Há apenas um pico central cuja largura é dada por:

$$W_{II} = 2 (\chi_o' - 2\epsilon + |\chi_h|)^{1/2} \quad (5.17)$$

Notar que a largura  $W_{II}$  independe de  $\tau$  e portanto independe da orientação da superfície do cristal, resultado este que difere do entrado na teoria dinâmica usual.

No caso particular em que  $\theta_b = \pi/2$  ou seja  $\chi_o' - 2\epsilon = 0$  a largura do pico é

$$W_{II} = 2 |\chi_h|^{1/2} \quad (5.18)$$

que coincide precisamente com o resultado (4.8) obtido por Kohra e Matsushita, mas que é deduzido agora como um caso particular numa formulação muito mais geral.

Caso III: Não há uma região de reflexão total e de acordo com a definição anterior a largura do pico é zero. Não significa isto entretanto, que não ocorra difração. Poderíamos aqui definir a largura do pico como sendo a largura a meia altura e poderíamos mostrar que tende a zero quando  $\epsilon$  tende a infinito.

### 5.2.2 - A influência da orientação da superfície do cristal.

O efeito da orientação da superfície do cristal pode ser estudado considerando como mudam os extremos da região de reflexão total  $\delta\theta_0 (\pm)$  quando a quantidade  $\tau$  deixa de ser nula.

Lembramos que  $\chi'_0 < 0$ , supomos que  $|\chi'_0| > |\chi_h|$  condição esta que é geralmente satisfeita e consideramos  $\tau = \tan \eta$  positivo de acordo com a convenção assumida em 6.1.

Nas expressões (5.15) notamos que o efeito de uma inclinação  $\eta$  entre a superfície e os planos é deslocar de ângulos  $\zeta_+$  e  $\zeta_-$  as direções em que  $y = +1$  e  $y = -1$  respectivamente, onde

$$\zeta_{\pm} = \frac{1}{2} \tau (|\chi'_0| \pm |\chi_h|) \quad (5.19)$$

Notar que  $\zeta_+ > \zeta_- > 0$  (Se  $\tau > 0$ ). Este efeito é mostrado na figura 5.4 para  $\tau > 0$ .

É interessante notar no caso I o alargamento do pico no lado de ângulos de incidência negativos e estreitamento do pico no lado de ângulos de incidência positivos. Este efeito é análogo ao previsto na teoria dinâmica usual que tem encontrado ampla aplicação nos monocromadores assimétricos de Fankuchen e de Kohra. Por outro lado devemos notar que no caso II ao variar a orientação da superfície do cristal o pico se desloca como um todo sem deformar apreciavelmente.

A variação da orientação da superfície do cristal provoca portanto deslocamentos angulares de  $O(\chi)$  do perfil tanto quando  $\theta_b$  é próximo de  $\pi/2$  como quando não é. Esses deslocamentos são importantes quando  $\theta_b$  difere bastante de  $\pi/2$ ,

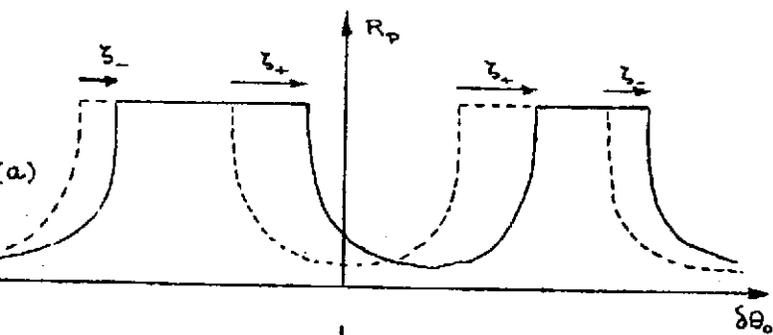
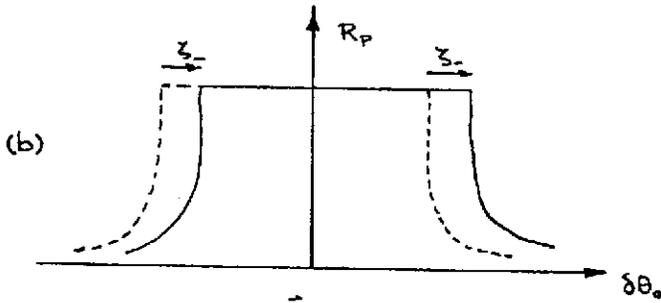


fig.5.4 Efeito da orientação da superfície do cristal.

(a) caso I



(b) caso II

-----  $z = 0$   
 ————  $z > 0$

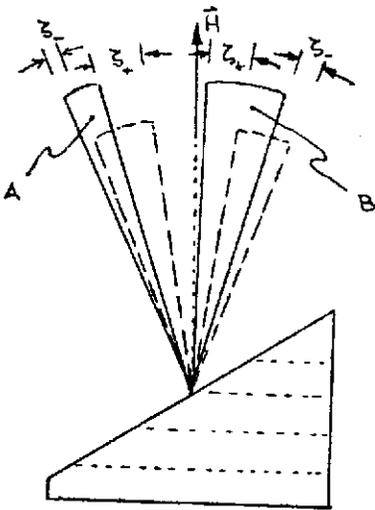


fig.5.5 Efeito da orientação da superfície (caso I).

-----  $z = 0$   
 ————  $z > 0$

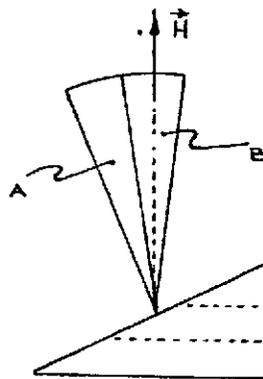
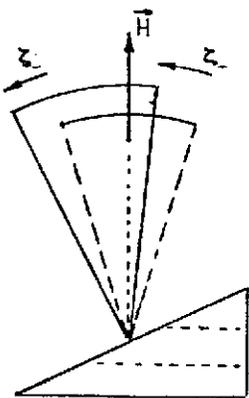


fig.5.6 Efeito da orientação da superfície (caso II).

pois são da mesma ordem de grandeza da largura do pico mas são quase desprezíveis em relação à largura do pico quando  $\theta_b \approx \pi/2$ .

Concluimos então que quando  $\theta_b \approx \pi/2$  o perfil de difração é bastante insensível à orientação da superfície.

### 5.2.3 - O feixe difratado.

Os esquemas anteriores referem-se ao estudo da refletividade em função do ângulo de incidência. O estudo do comportamento do feixe difratado pode ser feito de maneira simples notando a simetria que existe entre as expressões (5.12) e (5.13). Essa simetria é no fundo uma expressão da idéia da ótica convencional de que um raio de luz pode ser percorrido em qualquer um de seus dois sentidos.

A análise no caso I pode ser feita com a ajuda da figura 5.5 que é essencialmente igual à fig.5.4a.

As regiões sombreadas A e B que representam direções sobre as quais ocorre reflexão total devem ser interpretadas da forma seguinte: um feixe incidente na região A sofrerá reflexão total e o correspondente feixe difratado estará em B. Reciprocamente, um feixe incidente na região B sofrerá reflexão total e será difratado em A.

A análise no caso II é semelhante, só que temos agora apenas uma região sombreada (fig.5.6a). É possível dividir esta única região sombreada em duas que chamaremos A e B (fig.5.6b) com propriedades análogas às das regiões A e B definidas no caso I ou seja um feixe incidente em A é refletido totalmente em B e viceversa. A direção que separa essas duas regiões é obviamente a direção do feixe que é refletido sobre

si próprio. Analisando as expressões (5.12) e (5.13) vemos que em geral (ie qualquer um dos três casos, cristais com ou sem absorção) o valor de  $y$  para o qual o feixe é difratado sobre si próprio é dado por

$$\delta\theta_o(\tilde{y}) = \delta\theta_h(\tilde{y})$$

o que equivale a

$$\chi_o - 2\epsilon - \tilde{y}(\chi_h \chi_{-h})^{1/2} = 0$$

ou seja

$$\tilde{y} = \frac{\chi_o - 2\epsilon}{(\chi_h \chi_{-h})^{1/2}} \quad (5.20)$$

o que corresponde ao ângulo de incidência

$$\delta\theta_o(\tilde{y}) = -\tau\epsilon \quad (5.21)$$

independentemente de haver absorção ou não. Interessante notar que no caso I temos  $\tilde{y} > 1$  e  $\delta\theta_o(\tilde{y})$  cai fora das regiões de reflexão total. No caso II  $|\tilde{y}| < 1$  e  $\delta\theta_o(\tilde{y})$  cai dentro da região de reflexão total.

#### 5.2.4 - Comentário sobre a possibilidade de haver difração quando o ângulo de Bragg é complexo.

Calculamos inicialmente o ângulo de Bragg  $\theta_b$ , quando este é próximo de  $\pi/2$  para radiação e planos cristalinos descritos por K e H respectivamente.

$$\text{Seja } \delta\theta_b = \frac{\pi}{2} - \theta_b = 0(\chi^{1/2})$$

$\theta_b$  é dado por (4.4) e H é dado por (4.5), então

$$\begin{aligned}
 2K(1+\epsilon) &= 2K(1+1/2\chi'_0)\text{sen}\theta_b \\
 &= 2K(1+1/2\chi'_0)(1-1/2\delta\theta_b^2).
 \end{aligned}$$

Logo:

$$\delta\theta_b = \pm(\chi'_0 - 2\epsilon)^{1/2} \quad (5.22)$$

Os três casos I, II e III podem ser distinguidos de acordo com o complemento  $\delta\theta_b$  do ângulo de Bragg (ver fig.5.7):

$$\text{Caso I : } \delta\theta_b^2 > |\chi_h|$$

$$\text{Caso II : } -|\chi_h| < \delta\theta_b^2 < |\chi_h|$$

$$\text{Caso III: } \delta\theta_b^2 < -|\chi_h|$$

Na figura vemos que  $\theta_b$  pode assumir valores complexos e que o fato de  $\theta_b$  ser complexo ou não está associado ao fato das esferas de raio  $k_r$  centradas em O e H se interceptarem ou não. Caso não se interceptem mas passem o suficientemente próximas uma da outra,  $\theta_b$  será complexo mas ainda haverá intensidade difratada apreciável.

Em relação ao ângulo de Bragg cinemático  $\theta_B$  definido por (3.11) fazemos  $\delta\theta_B = \frac{\pi}{2} - \theta_B \approx 0$  ( $\chi^{1/2}$ ). Então, usando (4.5) e (3.11)

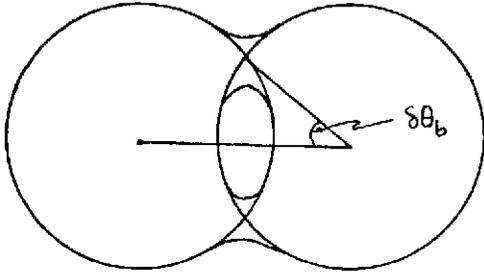
$$2K(1+\epsilon) = 2K(1-1/2\delta\theta_B^2).$$

Logo

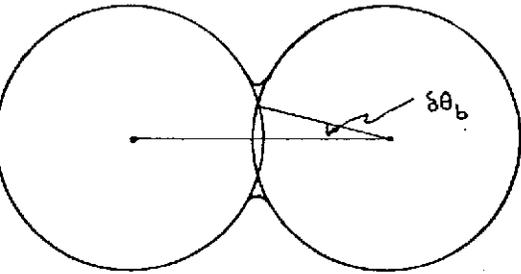
$$\delta\theta_B = \sqrt{-2\epsilon} \quad (5.23)$$

será imaginário se  $\epsilon > 0$ . Mas, como  $|\chi'_0| > |\chi_h|$  isto implica que  $\chi'_0 - 2\epsilon < -|\chi_h|$ . Em outras palavras o ângulo de Bragg cinemático torna-se complexo apenas no caso III em que não havendo região de reflexão total as intensidades difratadas são muito baixas.

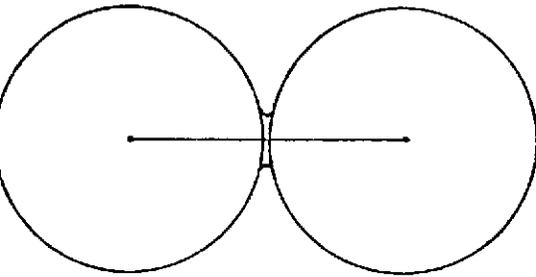
fig.5.7 Mostrando o complemento  
do ângulo de Bragg.



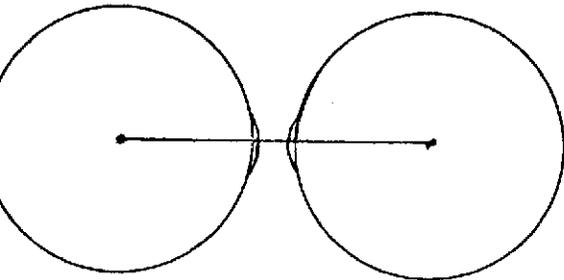
(a) caso I :  $\delta\theta_b^2 > |\chi_n|$   
 $\delta\theta_b$  real



(b) caso II :  $0 < \delta\theta_b^2 < |\chi_n|$   
 $\delta\theta_b$  real



(c) caso II :  $-|\chi_n| < \delta\theta_b^2 < 0$   
 $\delta\theta_b$  imaginário



(d) caso III :  $\delta\theta_b^2 < -|\chi_n|$   
 $\delta\theta_b$  imaginário

### 5.3 - O perfil de difração em cristais absorventes:

Na seção anterior estudamos algumas características do pico de difração fazendo a hipótese de que não seriam muito influenciados pela absorção. Para estudar a altura do pico é essencial levar em consideração desde o início os efeitos da absorção.

Queremos analisar a refletividade do cristal semi-infinito dada por (3.18) quando a variável auxiliar  $y$  é dada por (5.9). A maneira mais simples de fazer isto é seguir um procedimento semelhante ao descrito na seção 3.5 com as modificações apropriadas ao caso  $\theta_b \approx \pi/2$ . O procedimento consta de três etapas.

1a etapa : Estuda-se a função  $Z(y) = L - \sqrt{L^2 - 1}$  com  $L$  definido por (3.19). Como as expressões usuais da teoria dinâmica em função de  $y$  permanecem válidas quando  $\theta_b \approx \pi/2$  o estudo feito na seção 3.5.1 não precisa ser repetido.

2a etapa : Mostra-se que a parte imaginária  $y_i$  depende linearmente da parte real  $y_r$ :

$$y_i = M y_r + N \quad (5.24)$$

O perfil do pico na escala  $y_r$  multiplicado por  $|X_{-h}/X_h|$  é dado pela projeção no plano  $(y_r, z)$  da interseção entre o plano (5.24) e a superfície (3.21).

3a etapa : Fazemos a transformação da variável  $y_r$  para a variável angular  $\theta_o$ . Multiplicando por  $|X_h/X_{-h}|$  obtemos finalmente o perfil do pico.

### 5.3.1 - A relação linear entre $y_i$ e $y_r$ .

Embora a dependência de  $y$  com  $\theta_0$  não seja do tipo (3.27) ainda é possível escrever uma relação entre  $y_i$  e  $y_r$  da forma (5.24).

A expressão (5.9) é da forma:

$$y = \alpha f(\delta\theta_0) + \beta \quad (5.25)$$

onde  $f(\delta\theta_0)$  é uma função real e  $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ ,  $\beta = \beta' + i\beta''$  são complexos:

$$f(\delta\theta_0) = \tau\delta\theta_0^3 + \delta\theta_0^2 + 2\tau\epsilon\delta\theta_0 - (\chi_0' - 2\epsilon) \quad (5.26)$$

$$\alpha = -(\chi_h \chi_{-h})^{-1/2} \quad (5.27)$$

$$\beta = -i\chi_0''\alpha \quad (5.28)$$

Separando (5.25) em partes real e imaginária:

$$\begin{aligned} y_r &= \alpha' f(\delta\theta_0) + \beta' \\ y_i &= \alpha'' f(\delta\theta_0) + \beta'' \end{aligned} \quad (5.29)$$

Eliminado  $f(\delta\theta_0)$  obtemos (5.24) com

$$M = \alpha''/\alpha' \quad (5.30)$$

$$N = \beta'' - \alpha''\beta'/\alpha' = -\chi_0''|\alpha|^2/\alpha'. \quad (5.31)$$

É interessante notar que toda a dependência com a orientação da superfície do cristal está contida na função  $f(\delta\theta_0)$ ;  $\alpha, \beta, M$  e  $N$  independem de  $\tau$ . O perfil na escala  $y_r$  é portanto independente de  $\tau$ , em particular o valor máximo  $R_p^{\max} = R_p(y_r^{\max})$  independe de  $\tau$ .

Podemos agora esboçar o perfil do pico na esca-

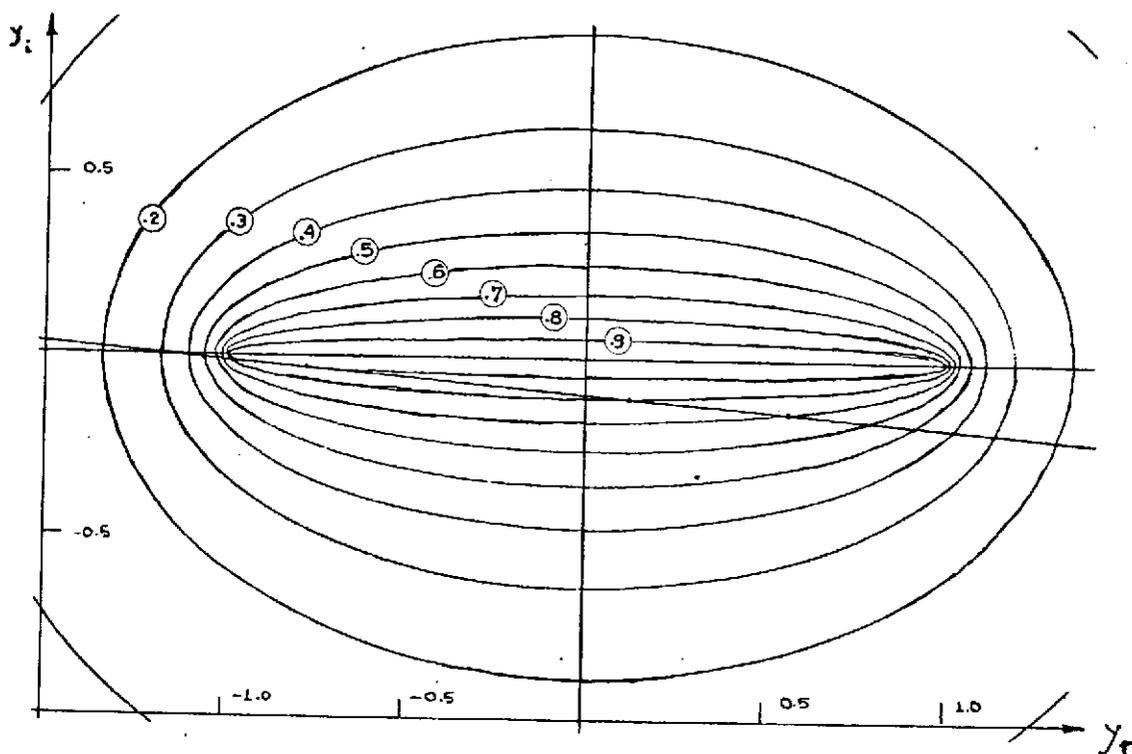


fig.5.8 Curvas de nível da superfície (3.21) e projeção no plano  $(y_r, y_i)$  do plano (5.24).

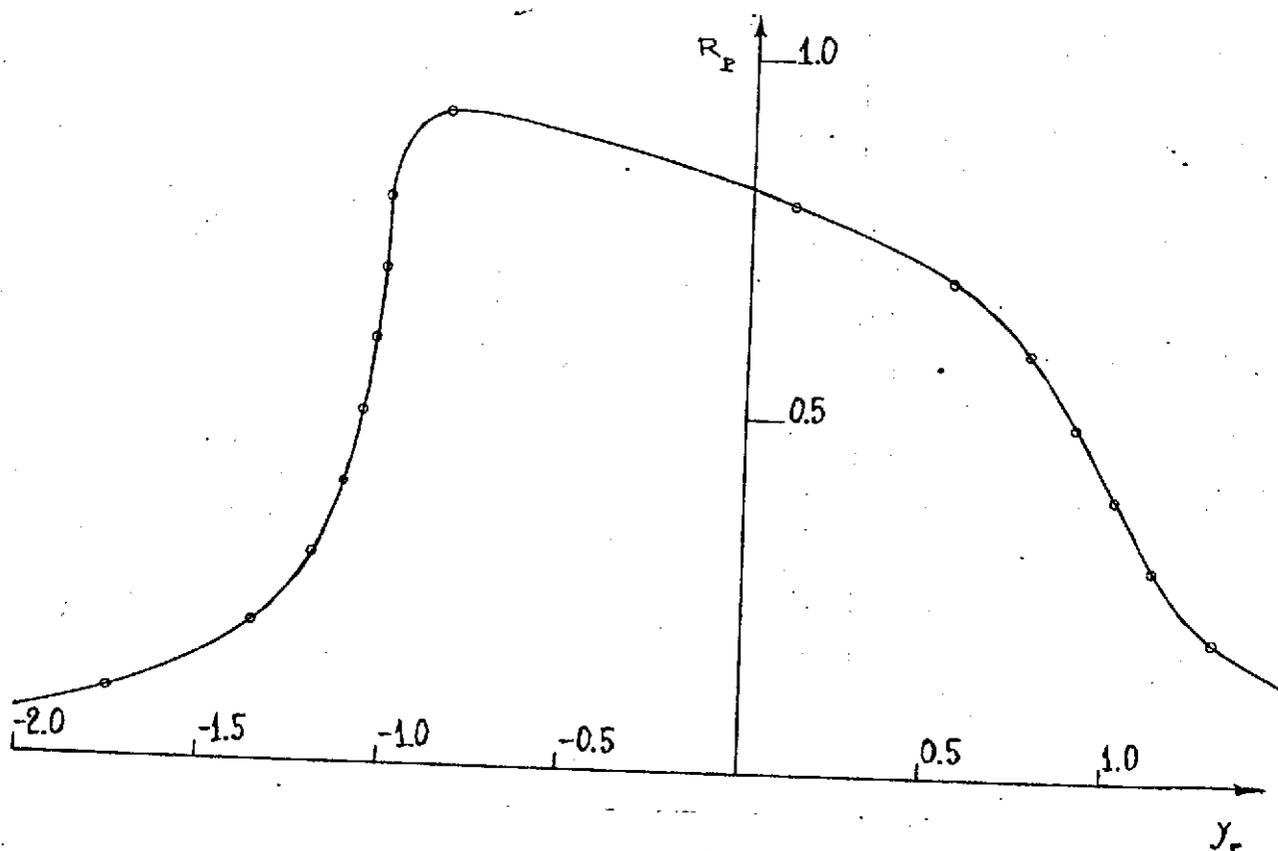


fig.5.9 Esboço do perfil de difração na escala  $y_r$ .

la  $y_r$ , Consideramos a interseção entre a superfície (3.21) da figura 3.3 com o plano (5.24). Na figura 5.8 mostra-se uma projeção no plano  $(y_r, y_i)$  para a situação usual em que  $M < 0$  e  $N < 0$  e na figura 5.9 mostra-se o perfil na escala  $y_r$  que é semelhante ao usualmente encontrado quando  $\theta_b$  não é próximo de  $\pi/2$ .

### 5.3.2 - A transformação de $y_r$ para $\delta\theta_o$ .

A transformação (3.27) de  $y_r$  para  $\Delta\theta_o$  quando  $\theta_b$  não é próximo de  $\pi/2$  é trivial devemos apenas fazer uma mudança de escala e transferir a origem. Quando  $\theta_b \approx \pi/2$  devemos usar (5.29) com  $f(\delta\theta_o)$  dada por (5.26) e a transformação é bastante mais complicada:

$$y_r = \alpha' \{ \tau \delta\theta_o^3 + \delta\theta_o^2 + 2\tau\epsilon\delta\theta_o - (\chi'_o - 2\epsilon) \} + \chi''_o \alpha'' \quad (5.32)$$

Fazemos abaixo um estudo do comportamento da função (5.32).

a) Raízes - As raízes desta função den ser btidas facilmente reescrevendo (5.12) de maneira conveniente. De (5.24)

$$y = y_r + iy_i = y_r (1 + iM) + iN$$

Dividindo por  $\alpha$  e usando (5.30) e (5.31) vem:

$$\frac{y}{\alpha} = \frac{y_r}{\alpha'} - i\chi''_o \left( 1 - i\frac{\alpha''}{\alpha'} \right)$$

Então (5.12) fica:

$$\delta\theta_o(y_r) = \pm \left\{ \chi'_o - 2\epsilon + \frac{y_r}{\alpha'} - \chi''_o \frac{\alpha''}{\alpha'} \right\}^{1/2} - \frac{1}{2} \tau \left\{ \chi'_o + \frac{y_r}{\alpha'} - \chi''_o \frac{\alpha''}{\alpha'} \right\} \quad (5.33)$$

As raízes são

$$\delta\theta_0(\gamma_r=0) = \pm \left( \chi'_0 - 2\varepsilon - \chi''_0 \frac{\alpha''}{\alpha'} \right)^{1/2} - \frac{z}{2} \left( \chi'_0 - \chi''_0 \frac{\alpha''}{\alpha'} \right)$$

ou seja aproximadamente :  $\delta\theta_0(\gamma_r=0) \approx \pm (\chi'_0 - 2\varepsilon)^{1/2} = \pm \delta\theta_0$  (5.34)

A terceira raiz é aproximadamente  $1/\tau \approx 0(1)$  e carece de importância.

b) Máximos e Mínimos. A primeira derivada de (5.32) é:

$$\frac{d\tilde{\gamma}_r}{d\delta\theta_0} = \alpha' (3z\delta\theta_0^2 + 2\delta\theta_0^2 + 2z\varepsilon)$$

que se anula quando  $\delta\theta_0 = \frac{1}{3z} \left( -1 \pm \sqrt{1 - 4z^2\varepsilon} \right)$

ou seja  $\delta\theta_0 \approx \begin{cases} -2/3z \sim 0(1) \\ -z\varepsilon \end{cases}$  (5.35)

Quando  $\delta\theta_0 = -z\varepsilon$ ,  $\tilde{\gamma}$  assume o valor  $\tilde{\gamma}$  definido por (5.20) :

$$\tilde{\gamma} = -\alpha(\chi_0 - 2\varepsilon)$$

logo  $\tilde{\gamma}_r = -\alpha'(\chi'_0 - 2\varepsilon) + \alpha''\chi_0$  (5.36)

Se o cristal não for absorvente podemos mais uma vez distinguir os tres casos I, II e III :

CASO I :  $\tilde{\gamma} > 1 \rightarrow \chi'_0 - 2\varepsilon > |\chi_h|$

CASO II :  $|\tilde{\gamma}| < 1 \rightarrow |\chi'_0 - 2\varepsilon| < |\chi_h|$

CASO III :  $\tilde{\gamma} < -1 \rightarrow \chi'_0 - 2\varepsilon < -|\chi_h|$

Por outro lado, se houver absorção não mais existe uma região em que a reflexão seja total e não tem sentido estabelecer limites rígidos entre os tres casos. Ainda, há, entretanto, diferenças qualitativas importantes entre os tres casos classificados abaixo :

CASO I :  $\tilde{\gamma}_r \geq 1$

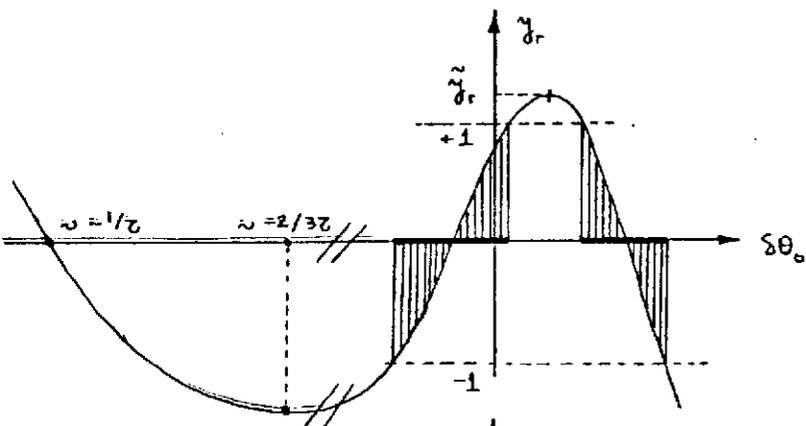
CASO II :  $\tilde{\gamma}_r \leq 1$

CASO III :  $\tilde{\gamma}_r \leq -1$

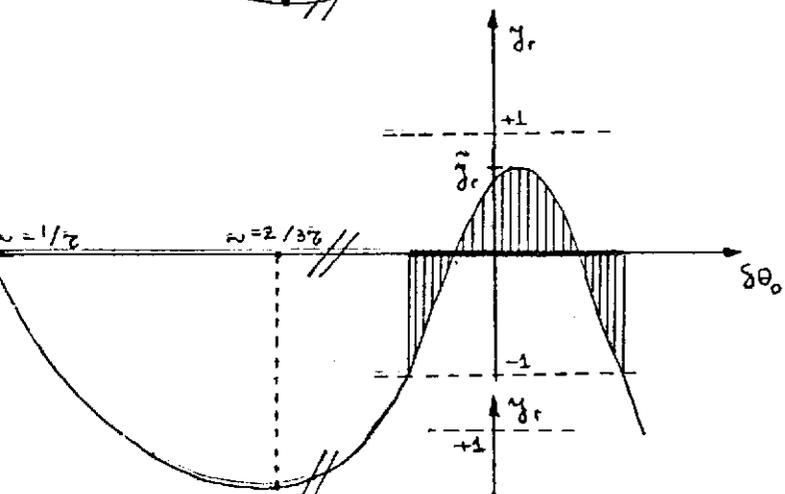
(5.37)

fig.5.10. A transformação

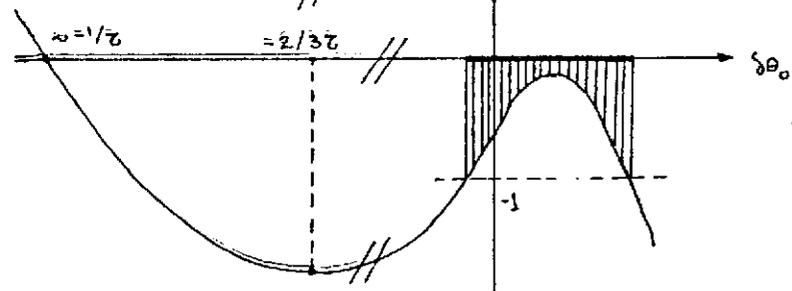
$$y_r = y_r(\delta\theta_0).$$



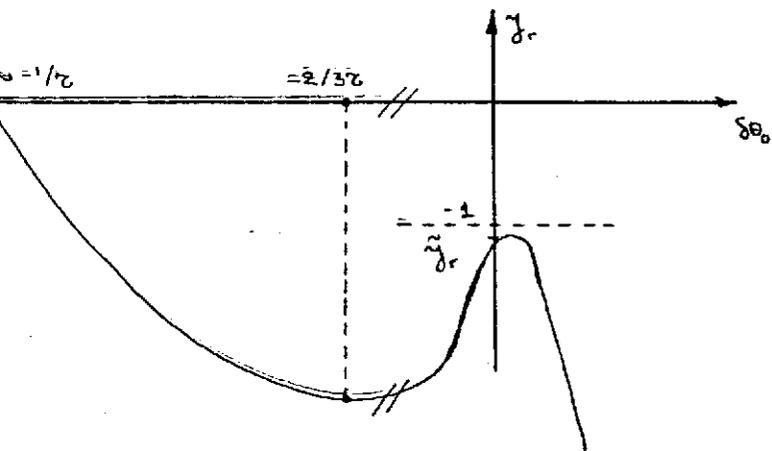
(a) caso I :  $\bar{y}_r \gtrsim 1$



(b) caso II :  $0 \lesssim \bar{y}_r \lesssim 1$



(c) caso II :  $-1 \lesssim \bar{y}_r \lesssim 0$



(d) caso III :  $\bar{y}_r \lesssim -1$

onde os símbolos  $\lesssim$  e  $\gtrsim$  são empregados para enfatizar o fato de que a passagem de um caso a outro se dá de forma gradual.

Podemos agora esboçar o gráfico de  $y_r = y_r(\delta\theta)$  (fig .5.10). Supomos sem perda de generalidade que  $\tau > 0$  e  $\epsilon < 0$ .

### 5.3.3, O perfil de difração

Analizamos agora as curvas das figuras 5.9 e 5.10 simultâneamente. Consideramos uma varredura no sentido de  $\delta\theta_0$  crescente.

CASO I. No gráfico 5.10a vemos que nas proximidades da origem  $y_r$  aumenta penetrando na região em que  $|y_r| \lesssim 1$  e que é de alta refletividade. Isto origina um pico de difração (ver figura 5.11) Aumentando  $\delta\theta_0$  vemos que  $y_r$  torna-se maior que 1 o que provoca uma queda de refletividade ;  $y_r$  cresce até atingir o valor máximo  $\tilde{y}_r$  e começa a diminuir provocando um retorno à região de alta refletividade e originando mais um pico de difração.

Notar que a assimetria do perfil  $R_p(y_r)$  devido à absorção se manifesta em  $R_p(\delta\theta_0)$  de maneira quase simétrica em relação à origem  $\delta\theta_0 = 0$ .

CASO II : Assim como no caso I vemos nos gráficos 5.10b e c que quando  $\delta\theta_0$  se aproxima da origem  $\delta\theta_0 = 0$ ,  $y_r$  aumenta penetrando na região de alta refletividade. Um aumento de  $\delta\theta_0$  provoca um retorno após atingir o valor máximo  $\tilde{y}_r \lesssim 1$  antes de que ocorra um decréscimo apreciável de refletividade (figura 5.12)

Notar que a assimetria de  $R_p(y_r)$  devido à absorção se manifesta em  $R_p(\delta\theta_0)$  como uma queda de refletividade no centro do perfil. Em certas aplicações pode resultar conve-

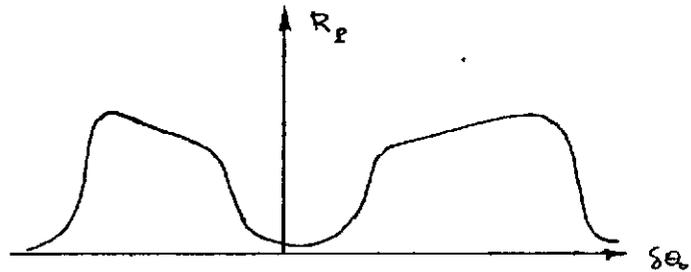
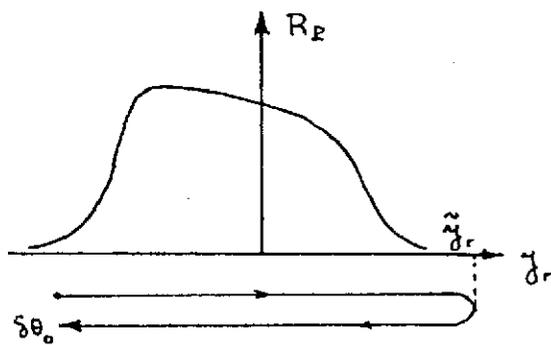


fig.5.11. Refletividade no caso I.

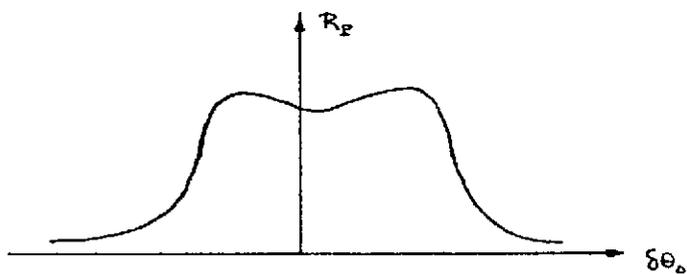
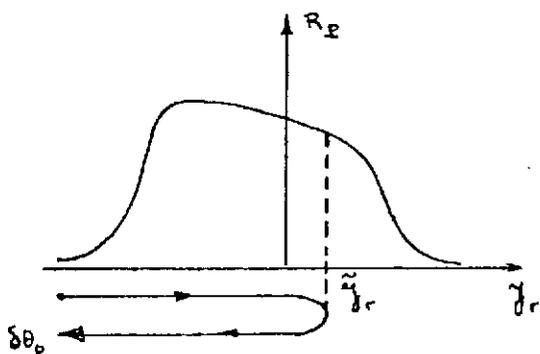


fig.5.12. Refletividade no caso II.

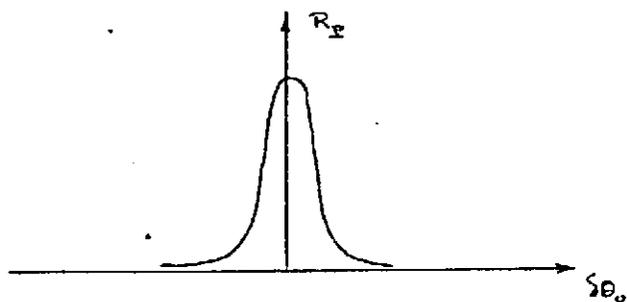
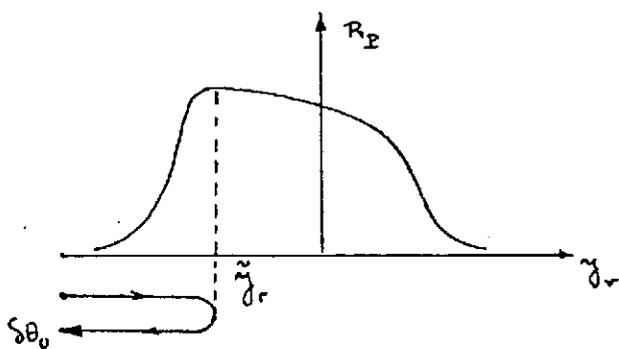


fig.5.13. Refletividade quando  $\tilde{y}_r = \dot{y}_r^{\max}$ .

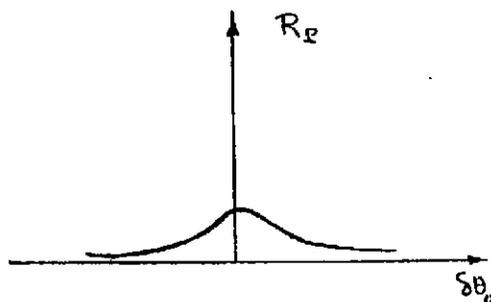
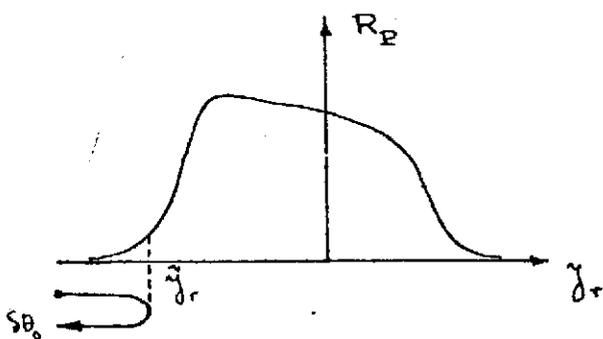


fig.5.14. Refletividade no caso III.

niente eliminar essa pequena queda escolhendo o valor de retorno  $\bar{y}_r$  no ponto  $y_r^{\max}$  em que  $R_p$  é máxima (fig.5.13).

CASO III : Neste caso ao fazer a varredura em  $\delta\theta$ , não chegamos a penetrar na região de alta refletividade  $|y_r| \leq 1$  mas pode ainda haver um pequeno pico de difração (fig.5.14).

Em qualquer um dos tres casos o efeito da orientação da superfície do cristal (que é sempre pequeno) se manifesta através da pendente da curva (5.32) na região em que  $|y_r| \leq 1$ . No caso simétrico ( $\tau=0$ ), a curva (5.32) degenera numa parábola:

$$y_r = \alpha' [\delta\theta^2 - (\nu' - z\varepsilon)] + \alpha'' \nu'$$

que é uma função par de  $\delta\theta$ . Os perfis das figuras 5.11 a 5.14 são então perfeitamente simétricos em relação a  $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$ .

## CAPÍTULO 6

### DIFRAÇÃO DE $\text{CoK}\alpha_1$ POR Ge (620)

Neste capítulo fazemos a aplicação da teoria desenvolvida no capítulo anterior ao caso específico da difração da radiação  $\text{CoK}\alpha_1$  pelos planos (620) do germânio.

Escolhendo a origem de coordenadas sobre um centro de inversão da estrutura do germânio o fator de estrutura  $F(hk1)$  para as reflexões (620) e (000) fica:

$$F(620) = 8f \left( \frac{\sin \theta_{620}}{\lambda} \right)$$

$$F(000) = 8f(0)$$

Notar que a escolha da origem permite fazer

$$F(hk1) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{1})$$

Usando informação tabelada nas "International Tables for X-ray Crystallography"<sup>(19)</sup> obtemos (para  $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.7902\text{\AA}$ ):

$$F(620) = 111,12 + 19,36$$

$$F(000) = 249,12 + 19,36$$

valores em que já incluímos as correções de dispersão anômala e absorção mas onde ainda não incluímos o fator de Debye-Waller. Notar que supomos que as partes imaginárias são iguais:

$$F''(620) = F''(000).$$

Como explicado por Batterman e Cole<sup>(5)</sup> (pag.715) esta é uma aproximação razoável para a maior parte das aplicações. Pequenas correções a esta aproximação tem sido estudadas por Okkerse<sup>(20)</sup> e Wagenfeld<sup>(21)</sup> mas constituiriam uma sofisticação que é por agora desnecessária aos nossos propósitos.

Para calcular o fator de Debye-Waller usamos as expressões da seção 2.5. O valor da temperatura de Debye  $\theta_D$  apropriado para descrever o espalhamento de raios X é 290°K<sup>(12,15)</sup> o que, usando valores tabelados<sup>(19)</sup>, nos permite obter o valor, a  $T=11^\circ\text{C}$

$$e^{-M_h} = 0,84$$

para o fator de Debye-Waller, que pode com boa aproximação ser considerado constante no intervalo de temperaturas de 5°K a 15°K.

Usando os valores 1,7902Å e 5,658Å<sup>(19)</sup> para o comprimento de onda e parâmetro de rede do germânio respectivamente calculamos as componentes de Fourier da susceptibilidade. De (2.4) vem:

$$\chi_o = -3,95 \cdot 10^{-5} - 11,5 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_h = -1,48 \cdot 10^{-5} - 11,3 \cdot 10^{-6}$$

Podemos agora calcular os perfis de difração de acordo com o procedimento da seção 5.6.

Na primeira etapa construímos as curvas de nível da superfície (3.21):  $Z(y) = |-y \pm \sqrt{y^2 - 1}|^2$  (vide fig.6.1).

Na segunda etapa determinamos a forma do perfil na escala  $y_r$ . Para calcular os coeficientes M e N que aparecem na equação do plano (5.24) usamos as expressões (5.30) e (5.31). De (5.27) temos que

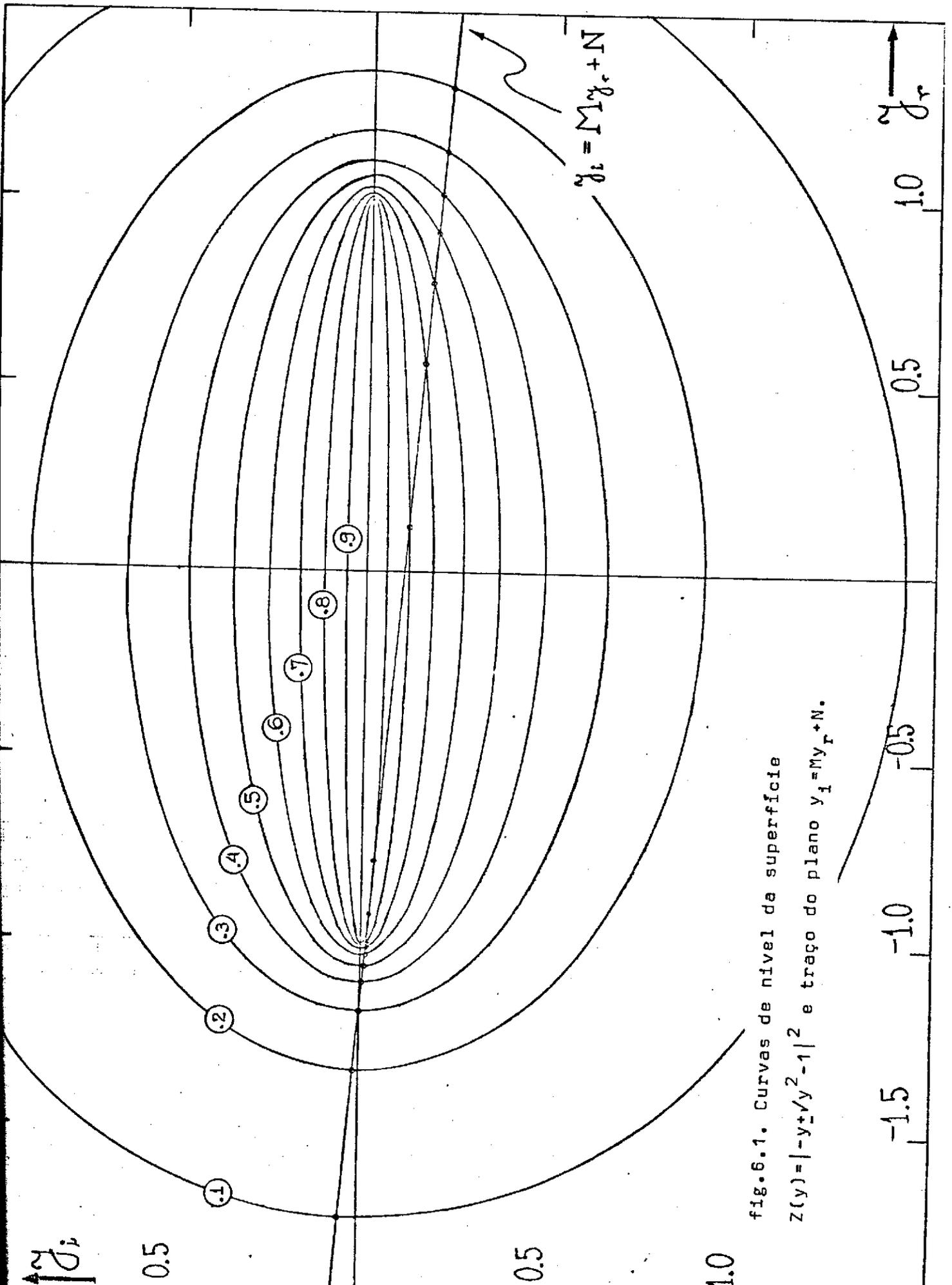
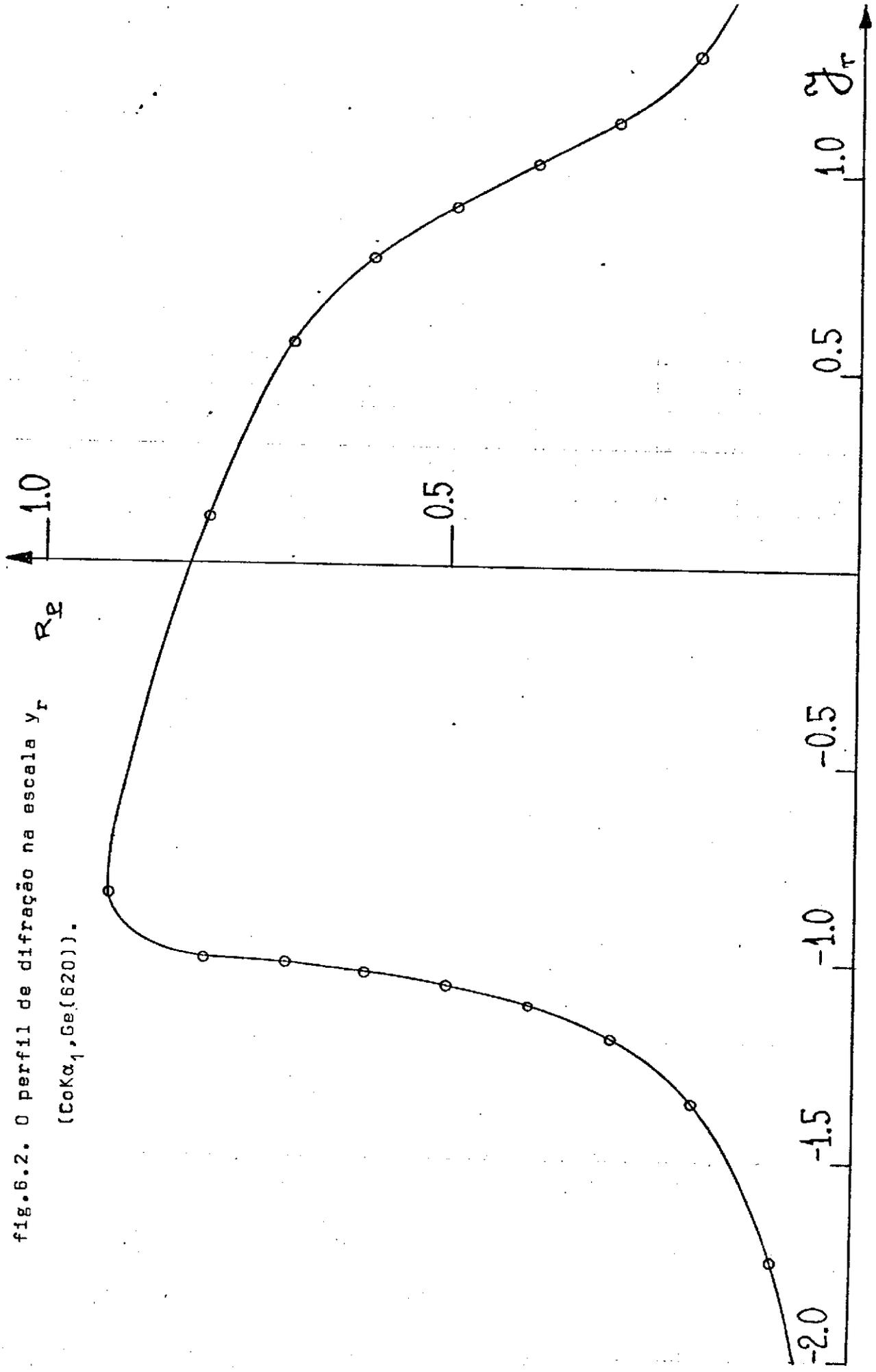


fig.6.1. Curvas de nível da superfície  
 $Z(y) = |-y_r + y^2 - 1|^2$  e traço do plano  $y_i = M y_r + N$ .

fig.6.2. O perfil de difração na escala  $y_r$   
( $\text{CoK}\alpha_1, \text{Ge}(620)$ ).



$$\alpha = \frac{-1}{(\chi_h \chi_{-h})^{1/2}} = \pm \frac{1}{\chi_h} = \pm \frac{\chi_h^*}{|\chi_h|^2}$$

Escolhemos o sinal positivo de maneira que  $\alpha' < 0$ . As duas possíveis escolhas  $\alpha' < 0$   $\alpha' > 0$  conduzem a perfis  $R_p(y_r)$  diferentes: um é obtido a partir do outro por reflexão no eixo  $y_r = 0$ . Um perfil torna-se máximo perto de  $y_r = -1$  e o outro perto de  $y_r = +1$ . Entretanto como a transformação (5.32),  $y_r = y_r(\delta\theta_0)$  também se modifica resulta que o perfil final  $R_p(\delta\theta_0)$  não sofre nenhuma alteração. Obtemos então:

$$\alpha' = -6,7 \cdot 10^4, \quad \alpha'' = 5,7 \cdot 10^3$$

e portanto  $M = -0,085$ ,  $N = -0,101$ .

O traço do plano  $y_i = My_r + N$  no plano  $(y_i, y_r)$  é mostrado na fig.6.1 O perfil  $R_p$  na escala  $y_r$  que resulta da interseção entre a superfície  $Z(y)$  e o plano (5.26) é mostrado na fig.6.2.

As expressões (3.31) e (3.32) mostram que o valor máximo da refletividade é

$$R_p^{\max} = 0,94$$

que ocorre quando

$$y_r^{\max} = -0,84$$

Passamos agora à terceira etapa do procedimento para o cálculo de  $R_p(\delta\theta_0)$ : a transformação da escala  $y_r$  para a escala  $\delta\theta_0$ . Para poder fazer esta transformação precisamos poder atribuir valores significativos ao parâmetro  $\epsilon$  definido por (4.5) o que significa que devemos dispor de valores muito precisos para o comprimento de onda e parâmetro de rede. Usamos

$$\text{CoK}\alpha_1 \quad : \quad \lambda = 1,788965 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Ge (T=25 }^\circ\text{C)}: \quad a = 5,657820, \quad \Delta a/a = 8.10^{-7}$$

O primeiro valor é obtido das "International Tables"<sup>(19)</sup> enquanto que o segundo foi medido por B.Post et al<sup>(22)</sup>. Para levar em consideração variações de  $\epsilon$  devido à dilatação térmica usamos<sup>(19)</sup>

$$\alpha_T = 6.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} .$$

$$\text{De (4.5) e (2.30)} : \quad \epsilon = \frac{d_{620}}{2\lambda} \cdot \frac{1}{1+\alpha_T\Delta T} - 1$$

Usando (5.22) e (5.36) podemos então construir a tabela 6.1.

TABELA 6.1

T (°C)	$\epsilon \times (-1.10^5)$	$\delta\theta_b$ (minutos)	$\tilde{y}_r$	caso
25,0	10,9	46,1	12,0	I
13,0	3,69	20,1	2,29	I
12,0	3,09	16,2	1,49	I
11,0	2,49	11,0	0,68	II
10,15	1,98	$\approx 0$	$\approx 0$	II
9,2	1,41	imaginário	-0,84	II
8,7	1,12	imaginário	-1,15	III

Notar que o intervalo de temperaturas em que ocorrem as transições entre os três casos é aproximadamente entre 13 a 8°C (para os valores de  $\lambda$  e  $a$  por nós usados).

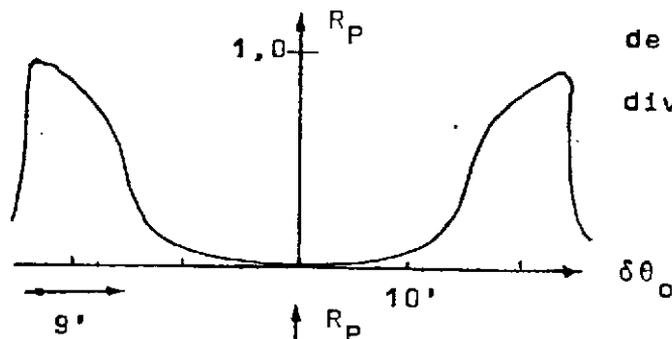
Como mostramos na seção 5.2.2 a orientação da superfície tem um efeito bastante pequeno sobre os perfis de difração. Tratamos então do caso simétrico ( $\tau=0$ ).

Usando a expressão (5.33) podemos facilmente obter os perfis da fig. 6.3.

Notemos :

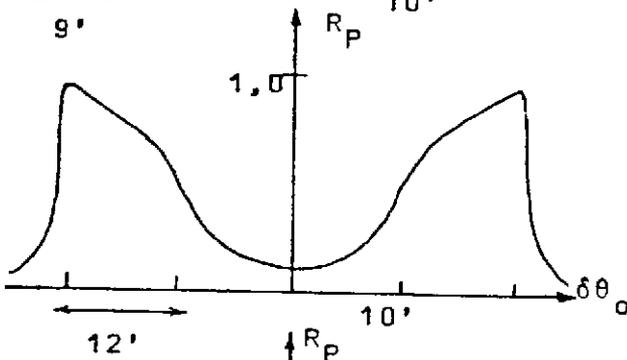
- (a) o alto valor da largura dos picos (da ordem de minutos de arco)
- (b) a diminuição das larguras com o aumento da temperatura. Isto mostra a tendência, a medida que  $\delta\theta_b$  aumenta, para os picos estreitos (segundos de arco) encontrados na teoria dinâmica usual.
- (c) a assimetria dos picos no caso I devido à absorção. Esta é uma característica muito difícil de observar sob condições experimentais usuais dada a estreiteza dos picos. Quando  $\theta_b \approx \pi/2$  essa assimetria deve ser mais facilmente observável.
- (d) a depressão central na refletividade no caso II. Da teoria exposta assim como da figura 6.3 é óbvio que a origem da depressão é a mesma que a origem da assimetria no caso I. Como explicado na seção 3.6.2 é uma consequência da distribuição do campo eletromagnético dentro do cristal.
- (e) a forma quase "quadrada" que o pico assume quando eliminamos a depressão fazendo que  $\bar{y}_r = y_r^{\max}$ , ( $T \approx 9,2^\circ\text{C}$ ).
- (f) a alta refletividade. Especialmente no caso II a forma parabólica (para  $\tau=0$ ) da transformação (5.34) com um ponto estacionário em  $\delta\theta_0 = 0$  tem o efeito de "esticar" a região de alta refletividade.

fig.6.3. Perfis da difração  
de  $\text{CoK}\alpha_1$  por  $\text{Ge}(620)$  a  
diversas temperaturas



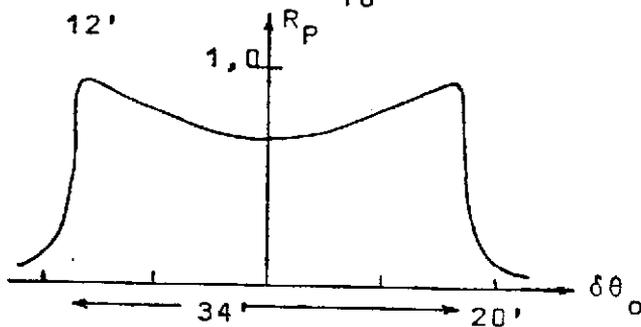
$T = 13^\circ\text{C}$

$\delta\theta_b = 20,1'$



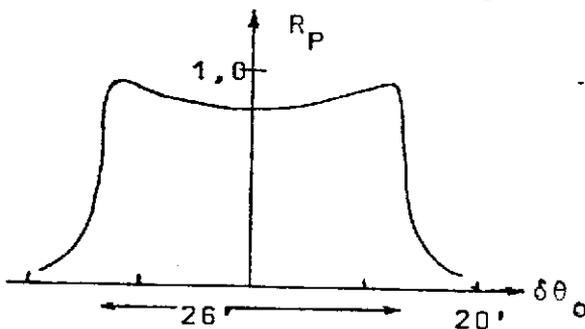
$T = 12^\circ\text{C}$

$\delta\theta_b = 16,2'$



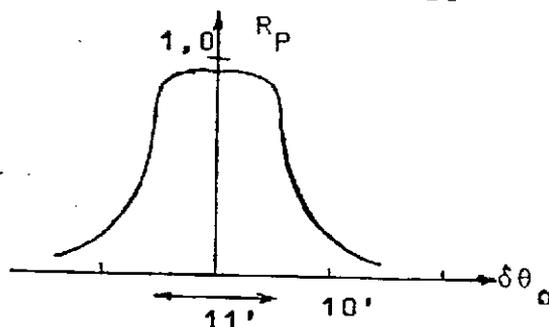
$T = 11^\circ\text{C}$

$\delta\theta_b = 11,0'$



$T = 10,15^\circ\text{C}$

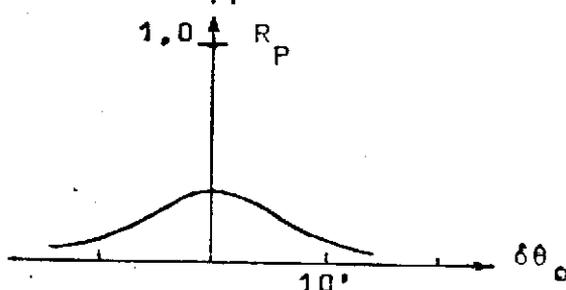
$\delta\theta_b \approx 0$



$T = 9,2^\circ\text{C}$

$\delta\theta_b$  imaginário

$\tilde{y}_r \approx y_r^{\text{max}}$



$T = 8,7^\circ\text{C}$

$\delta\theta_b$  imaginário

(g) a altíssima intensidade integrada. Isto decorre do exposto nos itens (a) e (f).

(h) o rápido decréscimo da refletividade no caso III.

(i) a sensibilidade extremada da forma do perfil ao valor do parâmetro de rede. Uma pequena variação da ordem de  $10^{-5}$  ou  $10^{-6}$  Å no parâmetro de rede provoca mudanças apreciáveis no perfil de difração.

Estas considerações sugerem a possibilidade de desenvolver uma nova técnica de difração de raios X em que  $\theta_b = \pi/2$  para a medida precisa de quantidades tais como parâmetros de rede, coeficientes de expansão linear, fatores de estrutura, etc.

Notemos também que como o parâmetro de rede e coeficiente de expansão linear dependem muito da perfeição do cristal pode acontecer que para diferentes amostras de germânio os intervalos de temperatura em que se observam perfis do tipo dos da figura 6.3 difiram bastante.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES E RESULTADOS

Segue abaixo um resumo das conclusões e resultados obtidos nos capítulos anteriores.

(1) Colocamos muita ênfase no fato de que para superar a complexidade analítica do problema da difração dinâmica dos raios X é necessário empregar funções compostas. No caso da refletividade do cristal temos  $R_p = R_p(y)$  e  $y = y(\theta_o)$ . Mostramos que a forma da função  $R_p(y)$  independe de  $\theta_b$  ser próximo ou não de  $\pi/2$  mas que a função  $y(\theta_o)$  assume formas diferentes quando  $\theta_b = \pi/2$  ou  $\theta_b \neq \pi/2$ .

Embora a teoria dos capítulos anteriores tenha sido desenvolvida com referência ao cristal semi-infinito o método de trabalho é de aplicabilidade geral. Para estudar a difração por um cristal finito devemos notar que muda a forma da relação entre  $R_p$  e  $y$ ,  $R_p = R_p^i(y)$  pois aparecem campos de onda transmitidos, mas a transformação  $y = y(\theta_o)$  preserva a forma (3.14) quando  $\theta_b \neq \pi/2$  e (5.9) quando  $\theta_b = \pi/2$ .

(2) Elucidamos a natureza das novas aproximações que é necessário fazer para tratar a difração dinâmica quando  $\theta_b = \pi/2$ . Usando o fato de que os intervalos angulares sobre os quais ocorre difração são da ordem de  $\chi^{1/2}$  obtivemos expressões

relacionando o ângulo de difração  $\theta_h$ , a variável auxiliar  $y$  e o parâmetro de assimetria  $b$  com o ângulo de incidência  $\theta_o$ .

(3) Demonstramos a aplicabilidade do princípio da reciprocidade de Helmholtz à difração de raios X quando  $\theta_b = \pi/2$ . Alternativamente, a demonstração deste princípio geral do eletromagnetismo pode servir como uma verificação da correção geral da teoria por nós desenvolvida.

(4) Do formalismo empregado emergem naturalmente três casos possíveis de difração que exibem diferenças qualitativas importantes. Um deles, o caso I, representa a situação limite da difração normal de raios X, outro, o caso III, representa a situação limite da propagação de raios ultravioleta e raios X moles. A transição entre essas duas situações exibe peculiaridades que caracterizam mais um caso, o caso II..

(5) Obtivemos expressões para a largura dos picos de difração que resultaram extremadamente grandes: da ordem de dezenas de minutos (em cristais perfeitos as larguras são da ordem

de segundos quando  $\theta_b \neq \pi/2$ ).

(6) Estudamos o efeito sobre a difração da orientação da superfície do cristal relativa aos planos cristalinos. Concluimos que variações da orientação da superfície produzem, assim como na teoria dinâmica usual, deslocamentos angulares da ordem de segundos de arco. Entretanto, esses deslocamentos, devido à grande largura dos picos, tem quando  $\theta_b \approx \pi/2$ , uma importância relativa bastante menor.

(7) Chamamos a atenção para a possibilidade de ocorrer difração em ângulos de Bragg complexos. Notamos em particular que no caso II podemos ter  $\theta_b$  complexo e ainda ter intensidades difratadas extremadamente altas.

(8) Fizemos um estudo bastante complexo do efeito da absorção sobre a difração de raios X. Notamos no caso I uma assimetria nos perfis de difração análoga à encontrada na teoria dinâmica usual e no caso II notamos o aparecimento de uma depressão central no perfil.

(9) A extrema sensibilidade dos perfis de difração ao parâmetro da rede e a grande largura dos picos sugerem a possibilidade de se desenvolver uma nova técnica de difração com  $\theta_o \sim \theta_h \sim \pi/2$  para a medida com precisão de parâmetros de rede, coeficientes de expansão térmica, fatores de estrutura, etc.

(10) Dispomos agora da base teórica necessária para o desenvolvimento de cavidades ressonantes para raios X como as mencionadas no capítulo 1.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) R.Cotterill : Appl.Phys.Lett.,12,12,403 (1968)
- 2) R.Deslattes : Appl.Phys.Lett.,12,4,133 (1968)
- 3) W.H.Zachariasen : "Theory of X-ray Diffraction in Crystals",  
New York,Wiley (1945)
- 4) R.W.James : "The Dynamical Theory of X-ray Diffraction",Solid  
State Physics,15 (1963)
- 5) B.Batterman,H.Cole : "Dynamical Diffraction of X-rays by  
perfect crystals",Rev.Mod.Phys.,36,3,681 (1964)
- 6) N.Kato : "Dynamical Theory for Perfect Crystals",Cap.4 em  
"X-ray Diffraction",L.Azároff Ed.Mc.Graw-Hill(1974)
- 7) Z.Pinsker : "Dynamical Scattering of X-rays in Crystals",Springer  
Series in Solid State Sciences,Vol 3,(1978)
- 8) W.Cochran : "Lattice Vibrations" em "Lattice Dynamics",Progress  
in Physics,A Reprint Series (1969).
- 9) J.Slater : Rev.Mod.Phys.,30,197 (1958)
- 10) R.Parthasarathy : Acta Cryst.,13,802 (1960)
- 11) A.Guinier : "X-ray Diffraction",Freeman and Company (1963)
- 12) J.Ludewig : Acta Cryst.,A25,116,(1969)
- 13) K.Kohra,S.Kikuta,S.Annaka,S.Nakano : J.Phys.Soc.Japan,21,  
1565 (1966)
- 14) B.Batterman : Phys.Rev.,127,686 (1962)
- 15) B.Batterman,D.Chipman : Phys.Rev.127,690 (1962)
- 16) A.Fingerland : Acta Cryst.,A27,280,(1971)
- 17) F.Miller : Phys.Rev.,47,209,(1935)

- 18) K.Kohra,T.Matsushita : Z.Naturf.,27a,484 (1972)
- 19) "International Tables for X-ray Cryistallography"
- 20) B.Okkerse :Phillips Res.Rept.,17,464 (1962)
- 21) H.Wagenfeld : J.Appl.Phys.,33,2907 (1962)
- 22) B.Post : J.Appl.Cryst.,8,452 (1975)  
T.Hom,W.Kiszenick,B.Post :J.Appl.Cryst.,8,457,(1975)