"DETERMINAÇÃO DIRETA DAS FASES NA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS SEM CENTRO DE SIMETRIA"

José Antonio Prado Valladares

Prof.Dr. Shih-Lin Chang

(Orientador)

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida pelo aluno Sr. José Antonio Prado Valladares e aprovada pela comissão julgadora.

Shih Lin Chang 27/11/84

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Campinas - São Paulo - Novembro de 1984

Gostaria de expressar minha gratidão ao Prof. e amigo Chang pela oportunidade que me proporcionou de conviver com um belo problema. Sem dúvida, este problema se constituiu numa grande fonte de interesse e motivação, que contribuiu para que superasse momentos adversos.

Foi gratificante conviver com uma pessoa que desenvolve seu trabalho com dedicação e honestidade.

Sinceramente,

Agradeço ao Prof. Stephenson Caticha-Ellis pela oportunidade que me foi dada de participar do Laboratório de Cristalografia e por sua posição crítica no que diz respeito, em particular, à física de difração, que muito contribuiu para o meu aprendizado e aperfeiçoamento. Aos Doutores e amigos próximos Cícero Campos e Lisandro Pavie Cardoso pelo auxílio constante e inestimável que me foi dado durante estes anos, sem o qual este trabalho estaria empobrecido. À Prof. Iris Torriani, que desde a época de graduação tem me prestado grande ajuda. Ao Prof. Yasunari Kurihara pela leitura e crítica deste trabalho. À colega Lucila Labaki pelo incentivo que sempre me deu. A todo o grupo do Laboratório de Cristalografia, que se constituiu na minha família por um longo e agradável tempo. Ao Silvano Lopes Gomes pela realização dos desenhos e por sua amizade. À Rosa Yukiko Kawaguchi que com dedicação datilografou esta tese. Ao Dr. Aparecido Delegá Rodrigues pelo direito que não podemos abdicar. Aos meus amigos, com "A" maiúsculo, que sempre estiveram presentes e que constituem parte importante da minha vida. À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado. Em particular, à Serafina dos Santos por seu valor humano e pelas horas de sono perdidas, e a minha irmã e amiga Janice Valladares por sua compreensão.

Sinceramente,

ÍNDICE

RESUMO

Um método experimental é proposto para solucionar o problema da fase na difração de raios-X em cristais sem centro de simetria, usando difração múltipla caso três-feixes tipo-Bragg. Este método resulta da consideração da dependência da fase com a assimetria dos perfis de linha, com o sentido da rotação da rede cristalina e com o comprimento de onda da radiação incidente. Casos em que o comprimento de onda da radiação incidente está acima e abaixo da borda de absorção, λ_E, do átomo mais pesado constituinte do cristal, são estudados. Como resultado desse estudo, encontramos que, para $\lambda < \lambda_E$, o sinal do seno da fase invariante é expresso pelo produto do sinal definido pela assimetria do perfil de linha e pelo sentido de rotação da rede cristalina. A aplicação deste método para vários casos três-feixes mostram um perfeito acordo entre as fases determinadas experimentalmente e as teóricas.

O cálculo dinâmico é empregado para a obtenção da superfície de dispersão e para as intensidades dos feixes difratados tipo-Bragg. A aproximação "caso dois-feixes modificado" é utilizada como tentativa para uma descrição analítica do problema.

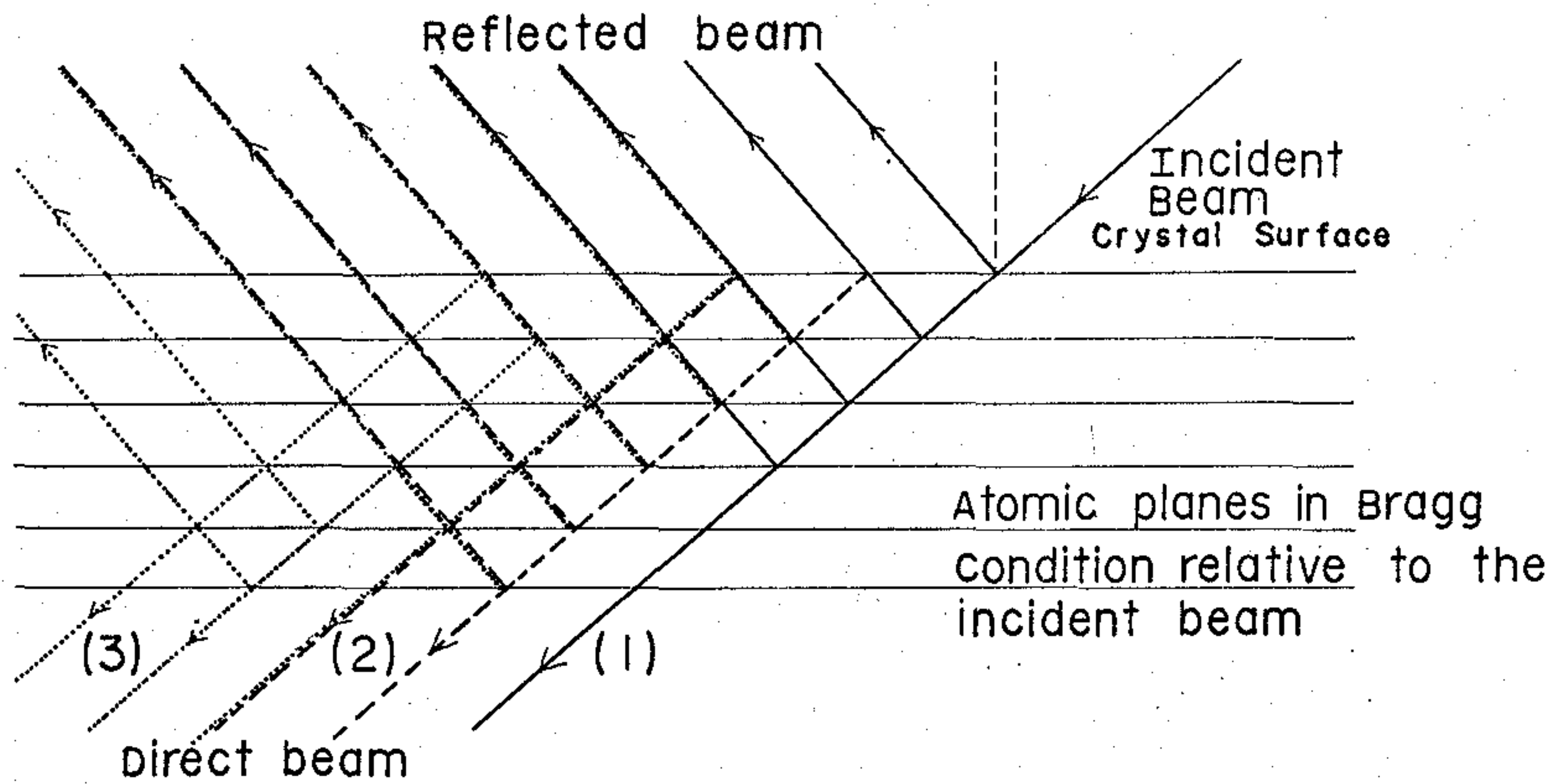
I. INTRODUÇÃO

Resolver uma estrutura cristalina significa determinar a densidade de distribuição eletrônica do material cristalino. Para tanto, duas informações são essenciais; a amplitude e a fase das ondas difratadas pelo cristal. Embora nos experimentos usuais de difração de raios-X, difração caso dois-feixes, a informação sobre a amplitude seja obtida a partir da intensidade difratada, a informação sobre a fase neste tipo de experimento é perdida. Esta dificuldade na determinação experimental das fases se constitui num dos problemas importantes existentes na física de difração de raios-X; o chamado "Problema da Fase na Difração de Raios-X".

Embora existam diversos métodos que utilizam difração caso dois-feixes para a determinação da fase, este problema ainda permanece sem solução no que diz respeito à existência de um método direto baseado em princípios físicos. Como exemplo destes métodos temos o "método direto" [1], que está baseado em princípios matemáticos utilizando uma grande coleta de dados de intensidade de difração caso dois-feixes, e o método de Bijvoet [2]. Este último envolve um par de reflexões e necessita de dois comprimentos de onda próximos à borda de absorção dos dois átomos mais pesadas constituintes do cristal, para a determinação da fase sem ambiguidade. Este método, como a maioria dos métodos que envolvem dispersão anômala, necessita também de informações referentes às posições dos átomos responsáveis pelo espalhamento anômalo, que é obtida através da função de Patterson [3].

Progressos na utilização da interação dinâmica coerente nos experimentos de difração múltipla de raios-X para solucionar o problema da fase, mostram que a informação sobre a fase pode ser obtida experimentalmente [4]. A interação dinâmica coerente estabelece um mecanismo que permite extrair a informação sobre a fase a partir da interferência entre as ondas incidente e difratadas dentro do cristal. A regularidade cristalina permite que uma onda refletida seja novamente refletida à direção original de propagação ou à qualquer direção de propagação permitida (fig. 1). Como o cristal é um sistema cuja estrutura é periódica, existe uma relação de fase bem definida entre as ondas difratadas e consequentemente, o efeito interativo resultante é coerente gerando um padrão de interferência. Portanto, este deve ser o tipo de experimento que, em princípio, deve fornecer a informação sobre a fase preservando-a nos padrões de difração. Diversas investigações fundamentadas neste ponto de vista, foram realizadas e suas análises basearam-se na distribuição de intensidade nos padrões de difração, porém, com sucesso limitado [4]. Em todos estes casos a atenção sempre esteve voltada para a assimetria da distribuição da intensidade nas vizinhanças dos picos de difração múltipla, isto é, na assimetria das bases dos perfis dos picos de difração múltipla.

As tentativas para a determinação experimental direta das fases nas difrações, estão baseadas em uma fase invariante associada a uma soma muito especial de fatores de estrutura. Cada termo desta soma representa um produto de três fatores de estrutura, cujos vetores da rede recíproca a eles associados formam um polígono fechado;



Reflected beam
Incident Beam
Crystal Surface
Atomic planes in Bragg condition relative to the incident beam
(1)
(2)
(3)
Direct beam

Fig. 1

$$\Sigma F = F_{-G_1} F_{G_2} F_{G_1-G_2} + F_{G_1} F_{-G_2} F_{G_2-G_1}$$

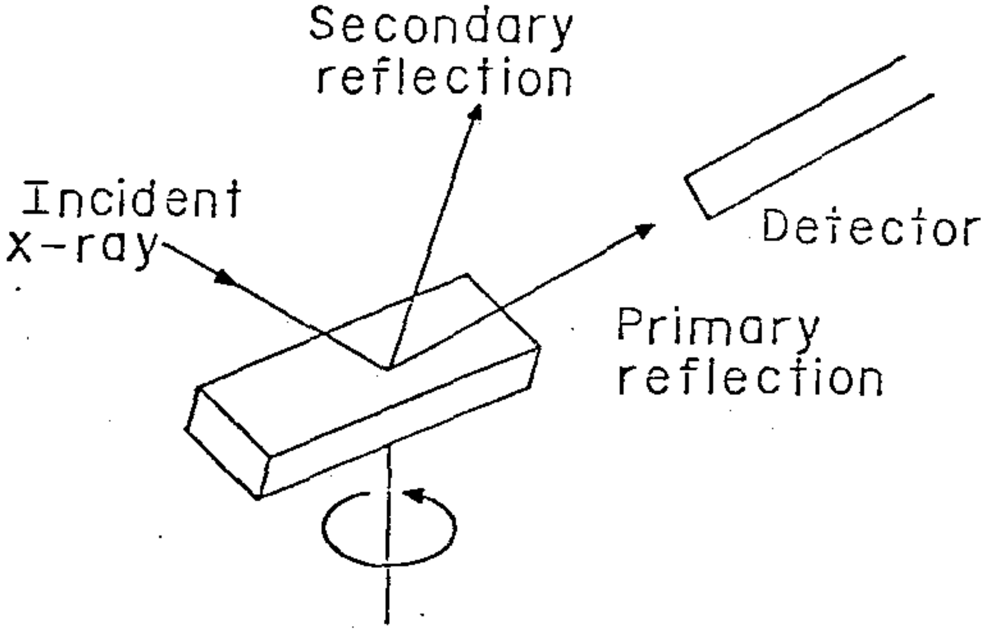
$$= |F_+| \exp(i\psi_+) + |F_-| \exp(i\psi_-) \qquad (1)$$

onde $|F_+|$, $|F_-|$ e ψ_+, ψ_- correspondem às amplitudes e fases dos produtos triplos $F_{-G_1} F_{G_2} F_{G_1-G_2}$ e $F_{G_1} F_{-G_2} F_{G_2-G_1}$, respectivamente. Os vetores da rede recíproca $\vec{g}_1$ e $\vec{g}_2$, estão associados à reflexão primária G_1 (tipo Bragg) e a reflexão secundária G_2 (qualquer tipo), que em conjunto com a reflexão direta G_o, definem um caso de difração múltipla três-feixes tipo-Bragg (fig. 2). O vetor $\vec{g}_2-\vec{g}_1$ representa o acoplamento entre as reflexões G_2 e G_1. Na teoria dinâmica o vetor de acoplamento $\vec{g}_1-\vec{g}_2$ também existe e isto é, em parte, expresso pela relação (1). Esta relação também indica que a difração envolve duas interações que têm seus momentos conservados: $-\vec{g}_1 + \vec{g}_2 + (\vec{g}_1-\vec{g}_2) = 0$ e $\vec{g}_1 - \vec{g}_2 + (\vec{g}_2-\vec{g}_1) = 0$. Para interações cujo momento total é conservado, a fase associada é invariante frente à escolha de origem.

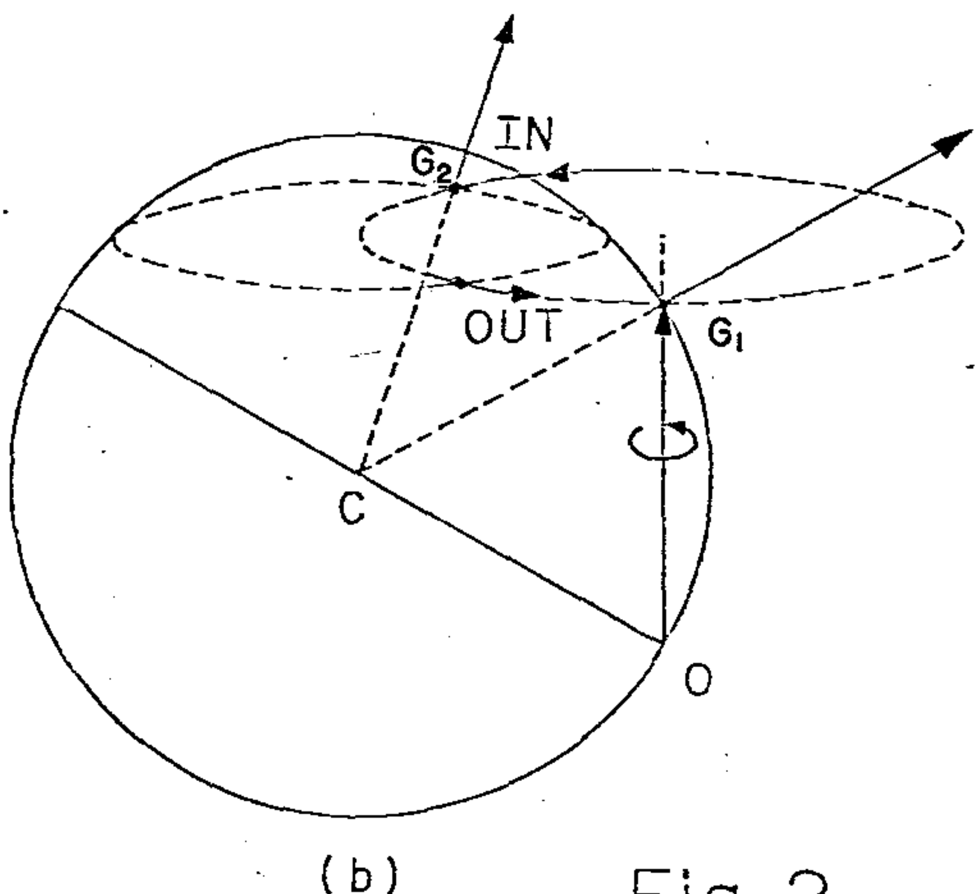
Recentemente Chang [5] propôs uma relação para a determinação do sinal da fase invariante para cristais centrossimétricos,

$$S_p = \text{sign} \ (\cos \psi_+) = S_L . S_R \quad . \qquad (2)$$

S_p refere-se ao sinal da fase invariante associada à soma de produtos triplos de fatores de estrutura (1), S_R ao sinal associado ao sentido de rotação da rede cristalina e S_L ao sinal associado à assimetria das bases dos perfis de linha da intensidade difratada versus ângulo azimutal ϕ da rotação da


Secondary
reflection
Incident
X-ray
Detector
Primary
reflection

(a)


IN
G_2
OUT
G_1
C
O

(b)

Fig. 2

rede cristalina, correspondente à difração caso três-feixes.

Para cristais centrossimétricos $|F_+| \cong |F_-|$ e $\psi_+ \cong \psi_-$. Assim, a relação (1) pode ser escrita na forma

$$\Sigma F \cong 2 \; |F_+| \cos \psi_+ \qquad (3)$$

e como consequência o sinal S_p da equação (2) representa o sinal associado ao $\cos \psi_+$.

Apesar da solução ter sido encontrada para cristais centrossiméticos, a fase para cristais acêntricos ainda não foi determinada utilizando experimentos de difração múltipla, essencialmente pela dificuldade em distinguir as contribuições da parte real e imaginária, contidas na relação (1), ao perfil de difração. Nos cristais centrossimétricos a fase invariante pode assumir apenas dois valores, 0° ou 180°, porém, em cristais acêntricos ela pode assumir qualquer valor entre 0° e 360°. Com o objetivo de contornar estas dificuldades, a nossa atenção se dirige para os casos onde a fase invariante assume valores próximos a 90° ou 270°.

Embora nos casos sugeridos acima a parte imaginária seja predominante, as fases ψ_+ e ψ_- não são iguais e, consequentemente, necessitamos estabelecer um vínculo entre elas para tornar viável uma relação similar à (2). Este vínculo é obtido para difrações caso três-feixes tipo-Bragg em que a reflexão primária G_1 seja fraca, e as reflexões secundária G_2 e acoplamento G_2-G_1 sejam fortes. Nestes casos existe o seguinte vínculo,

$$|\psi_+ - \psi_-| \sim 180^\circ \quad . \qquad (4)$$

Assim, uma vez determinada a fase ψ_+, ψ_- fica automaticamente determinada. Isto sugere a possibilidade de existir uma relação para cristais acêntricos similar à equação (2). Então, propomos a seguinte relação para o sinal da fase invariante,

$$S_p = \text{sign} \quad (\text{sen}\ \psi_+) = S_L . S_R \qquad (5)$$

onde S_L e S_R têm o mesmo significado atribuído anteriormente. Este procedimento é denominado de "discriminação de enantiomorfos". Uma vez determinada a fase invariante, estamos em condições de determinar as outras fases utilizando por exemplo o "método direto". Mais tarde mostraremos que para esta discriminação ser válida, devemos usar um comprimento de onda para a radiação incidente abaixo da borda de absorção λ_E de qualquer um dos átomos constituintes do cristal e, de preferência, do mais pesado. A dependência da fase com o comprimento de onda da radiação incidente será analisada.

Neste trabalho intencionamos mostrar que usando a teoria clássica geral (teoria dinâmica) para a difração caso dois-feixes próximo a um ponto de três-feixes, a relação (1) surge naturalmente [6], e a partir daí que a relação (5) sugerida para extrair a informação sobre a fase invariante contida na base dos perfis de difração múltipla é viável. Iniciamos o capítulo seguinte com uma descrição geral da difração múltipla caso N-feixes e em seguida a particularizamos para o caso três-feixes. Com o propósito de obter uma expressão analítica para o problema e considerando que o nosso interesse está relacionado com a base dos perfis de difração múltipla, aproximamos o caso três-feixes exato por um de dois-feixes próximo a um ponto de três-feixes. Esta aproximação nos permite encontrar uma solução analítica para o problema tratando-o como um caso dois-feixes com modificações na susceptibilidade. A dependência da intensidade com a fase invariante, com efeitos dinâmicos e com parâmetros experimentais é verificada. Concluída a parte teórica, fazemos uma descrição do trabalho experimental e apresentamos os resultados experimentais obtidos.

A revisão teórica está baseada nas referências [7] a [10] e se forem necessárias informações adicionais ~~informações adicionais se fizer necessário~~, lá poderão ser encontradas. Em particular, a aproximação de um caso três-feixes por um de dois-feixes próximo a um ponto de três-feixes está muito bem exposto nos artigos [6.a], [6.b] e [6.c].

II. REVISÃO TEÓRICA

A teoria clássica geral para a difração de raio-X em cristais, conhecida como teoria dinâmica, considera que as ondas difratadas também contribuem para o campo elétrico no interior do meio cristalino. Quando a rede cristalina é regular sobre uma grande extensão volumar, as ondas difratadas podem sofrer novas difrações e voltar a se propagar na direção do feixe incidente, na própria direção de propagação, ou na direção de propagação de qualquer um dos outros feixes existentes, antes de emergirem através da superfície cristalina (fig. 1). Assim, a onda incidente interna e as ondas difratadas internas formam um sistema acoplado caracterizado pela dependência mútua destas ondas. Uma vez que a estrutura cristalina é periódica, estas ondas internas apresentam uma relação de fase bem definida e a interação resultante é um fenômeno coerente. Como efeito desta interação, a velocidade de fase das ondas que se propagam nas direções permitidas é modificada, não correspondendo mais à velocidade da luz no vácuo. A manifestação deste fenômeno implica que o índice de refração do meio cristalino é corrigido com relação ao índice de refração do vácuo.

Em contraste, a teoria cinemática não leva em consideração a existência de um campo de onda no interior do cristal e o vê como um sistema de dipolos oscilantes que interagem unicamente com o campo elétrico externo, correspondente à onda externa incidente. Nesta teoria, as ondas difratadas externas são obtidas superpondo as ondas emitidas por cada um dos dipolos oscilantes, e nenhum efeito interativo entre os dipolos é considerado. As duas teorias coincidem no que diz respeito às direções dos máximos de difração, mas a teoria dinâmica responde melhor às intensidades no máximo de difração e próximas a ele. A teoria cinemática pode ser considerada como um caso limite da teoria dinâmica para cristais com "espessura pequena" (< 10^{-4} cm). Mais tarde definiremos o critério a ser utilizado para caraterizar a "espessura cristalina" e veremos que outros aspectos (comprimento de onda e intensidade da reflexão) além do geométrico interferem na definição deste conceito. No caso limite, o efeito de extinção primária; perda de intensidade do feixe direto devido ao fenômeno de interferência já mencionado; e absorção normal, são muito pouco pronunciados e podem ser ignorados [10].

Para encontrarmos as condições que tornam o sistema acoplado de ondas que se propagam no interior do meio cristalino autoconsistente, exigimos que o campo de onda existente no interior do cristal satisfaça as equações do campo eletromagnético.

As equações de Maxwell são compostas por dois conjuntos de equações. Um dos conjuntos descreve as relações existentes entre os quatro vetores de campo; o vetor campo elétrico $\vec{E}$, o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$, o vetor campo magnético $\vec{H}$ e o vetor indução magnética $\vec{B}$, para uma dada densidade de carga real ρ_r e para uma densidade de corrente real $\vec{J}_r$. Este conjunto é constituído pelas seguintes equações:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} + \frac{4\pi}{c} \vec{J}_r \qquad (1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \qquad (2)$$

$$\nabla.\vec{D} = 4\pi \, \rho_r \qquad (3)$$

$$\nabla.\vec{B} = 0 \qquad (4)$$

onde o sistema de unidades gaussiano foi utilizado. A constante c refere-se à velocidade da luz no vácuo. Uma vez que a carga deve ser conservada, a equação de continuidade deve ser verificada;

$$\nabla.\vec{J}_r + \frac{\partial \rho_r}{\partial t} = 0 \qquad (5)$$

O outro conjunto é constituído pelas equações conhecidas como "equações materiais". Na presença do campo elétrico $\vec{E}$, o meio material é polarizado. A polarização elétrica induzida sobre o meio material é descrita através do vetor polarização elétrica $\vec{P}$, definido como o momento de dipolo elétrico por unidade de volume

$$\vec{P} = N(\vec{r}) \, \langle\vec{p}(\vec{r})\rangle \qquad (6)$$

onde $N(\vec{r})$ representa o número de partículas por unidade de volume. O vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$ é definido em termos do vetor campo elétrico $\vec{E}$ e do vetor polarização elétrica $\vec{P}$;

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \qquad (7)$$

De maneira similar, o vetor indução magnética é expresso por

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \qquad (8)$$

onde $\vec{M}$ representa o vetor polarização magnética (momento magnético por unidade de volume).

Quando os campos vetoriais $\vec{E}$ e $\vec{H}$ são fracos, os vetores de polarização $\vec{P}$ e $\vec{M}$ se comportam de maneira linear com $\vec{E}$ e $\vec{H}$ respectivamente. Assim:

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \tag{9}$$

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \tag{10}$$

onde χ_e e χ_m correspondem às susceptibilidades elétrica e magnética, respectivamente. Estas quantidades apresentam caracter tensorial, porém são tratadas como escalares. Usando essas relações nas equações (7) e (8) obtemos

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \tag{11}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \tag{12}$$

onde $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi_e$ e $\mu = 1 + 4\pi\chi_m$ são grandezas conhecidas como constante dielétrica e permeabilidade magnética, respectivamente. As equações (11) e (12) são formas alternativas das equações materiais (7) e (8).

Usando as equações materiais (7) e (8), o conjunto de equações (1) a (4) pode ser reescrito na forma

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} + \frac{4\pi}{c} \vec{J}_{ef} \tag{13}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \tag{14}$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi \rho_{ef} \tag{15}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{16}$$

onde

$$\vec{J}_{ef} = \vec{J}_r + \vec{J}_p \tag{17}$$

e

$$\rho_{ef} = \rho_r + \rho_p \quad . \tag{18}$$

As quantidades ρ_p e $\vec{J}_p$ são dadas por

$$\rho_p = - \nabla.\vec{P} \tag{19}$$

$$\vec{J}_p = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + c \; \nabla x \vec{M} \tag{20}$$

e são interpretadas como a densidade de carga e densidade de corrente devido ao estado polarizado da matéria [12]. A equação de continuidade expressa por (5) também é verificada.

As equações de Maxwell quando foram estabelecidas tratavam o fenômeno eletromagnético na forma macroscópica. Como consequência natural, surgiu a questão sobre a possibilidade destas equações ainda serem válidas para a descrição dos fenômenos em escala microscópica. A resposta para esta questão é dada a partir da comparação entre os resultados teóricos previstos e os resultados experimentais obtidos. Do ponto de vista microscópico as equações de Maxwell têm a for ma (13) a (16), porém, a densidade de carga e a densidade de corrente são agora interpretadas como a densidade de carga dos núcleos e elétrons que constituem a matéria e a densidade de corrente como o movimento de partículas carregadas. Com estas considerações

$$\nabla x \vec{B}_{mic} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}_{mic} + \frac{4\pi}{c} \vec{J}_{mic} \tag{21}$$

$$\nabla x \vec{E}_{mic} = - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_{mic} \tag{22}$$

$$\nabla . \vec{E}_{mic} = 4\pi \rho_{mic} \tag{23}$$

$$\nabla . \vec{B}_{mic} = 0 \tag{24}$$

A relação de continuidade

$$\nabla . \vec{J}_{mic} + \frac{\partial \rho_{mic}}{\partial t} = 0 \tag{25}$$

também é verificada.

Adotado o ponto de vista microscópico, as relações macroscópicas podem ser obtidas ou interpretadas como médias das grandezas microscópicas correspondentes, sobre um volume macroscópico e num intervalo de tempo. Detalhes sobre a maneira como estas médias são efetuadas podem ser encontradas na referência [12.a]. Como resultado destas médias

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \langle \vec{E}_{mic}(\vec{r},t) \rangle \tag{26}$$

$$\vec{B}(\vec{r},t) = \langle \vec{B}_{mic}(\vec{r},t) \rangle \tag{27}$$

$$\rho_{ef} = \langle\rho_{mic}\rangle = \rho_r + \rho_p = \rho_r - \nabla.\vec{P} \tag{28}$$

$$\vec{J}_{ef} = \langle\vec{J}_{mic}\rangle = \vec{J}_r + \vec{J}_p = \vec{J}_r + \frac{\partial\vec{P}}{\partial t} + c\ \nabla x\vec{M} \tag{29}$$

$$\nabla x\vec{B} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\langle\vec{E}_{mic}\rangle + \frac{4\pi}{c}\langle\vec{J}_{mic}\rangle = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{E} + \frac{4\pi}{c}\vec{J}_{ef} \tag{30}$$

$$\nabla.\vec{E} = 4\pi\ \rho_{ef} \tag{31}$$

Usando as equações materiais (7) e (8) em (30) e (28) em (31) obtemos

$$\nabla x\vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{D} + \frac{4\pi}{c}\vec{J}_r \tag{32}$$

e

$$\nabla.\vec{D} = 4\pi\ \rho_r \quad . \tag{33}$$

Tratamento Clássico para a Interação Radiação-Matéria na Frequência de Raio-X

Para um campo de onda incidente na frequência de raio-X, os núcleos atômicos são considerados como partículas fixas, entretanto, o mesmo não ocorre para os elétrons. Uma vez que a massa eletrônica é muito menor que a massa nuclear, o movimento dos elétrons devido à força de Lorentz deve ser considerado. Como consequência, para a radiação na frequência de raio-X o meio material é visto como um meio constituído por elétrons. Desta forma, o problema da interação radiação-matéria refere-se à determinação do campo de onda eletromagné tico para o "meio eletrônico" e para um dado campo de onda incidente. No tratamento que faremos a seguir, o ponto de vista microscópico será adotado para a descrição das equações de Maxwell e para a obtenção da constante dielétrica ε [9].

A interação entre um elétron livre e uma onda eletromagnética é descrita pela força de Lorentz. Assim, se a posição do elétron livre é caracterizada pelo vetor posição $\vec{r}$ e o deslocamento adicional devido à interação com o campo externo por $\vec{r}_L$, a equação de movimento para o elétron livre é expressa por

$$m\,\ddot{\vec{r}}_L = e\,[\vec{E}_{mic} + \frac{1}{c}\,(\vec{V}\times\vec{H}_{mic})] \tag{34}$$

onde $\vec{V} = \dot{\vec{r}} + \dot{\vec{r}}_L$ é a velocidade do elétron. Uma vez que a velocidade dos elétrons é muito menor que a velocidade da luz, a contribuição magnética pode ser desprezada.

Os campos vetoriais dependentes do tempo são expressos como

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}(\vec{r})\,e^{-i\omega t} \tag{35}$$

$$\vec{B}(\vec{r},t) = \vec{B}(\vec{r})\,e^{-i\omega t} \quad .$$

A dependência temporal de $\vec{r}_L$ pode ser obtida substituindo (35) em (34)

$$\dot{\vec{r}}_L(\vec{r},t) = i\,\frac{e}{m\omega}\,\vec{E}_{mic}(\vec{r},t) \tag{36}$$

$$\vec{r}_L(\vec{r},t) = -\,\frac{e}{m\omega^2}\,\vec{E}_{mic}(\vec{r},t) \tag{37}$$

A parte dependente do tempo da polarização elétrica é expressa como

$$\vec{P}_{mic} = eN(\vec{r})\vec{r}_L = -\frac{e^2}{m\omega^2} N(\vec{r})\, \vec{E}_{mic} \tag{38}$$

onde $N(\vec{r})$ representa a densidade de elétrons no equilíbrio quando o campo externo está ausente. Por sua vez a densidade de corrente é expressa como

$$\vec{J}_{mic} = eN(\vec{r})\dot{\vec{r}}_L = i\,\frac{e^2}{m\omega} N(\vec{r})\, \vec{E}_{mic} \tag{39}$$

Uma das características importantes das equações de Maxwell, encontra-se no fato de serem equações lineares com respeito aos vetores de campo, à densidade de carga e à densidade de corrente. Esta característica nos permite separar a contribuição da parte estática de ρ e $\vec{J}$, da parte dependente do tempo. Considerando apenas a parte dependente do tempo, a densidade de carga ρ_{mic} é expressa como o divergente de $-\vec{P}_{mic}$ e a densidade de corrente pela expressão (39). A forma microscópica das equações de Maxwell dependente do tempo são expressas por:

$$\nabla \times \vec{B}_{mic} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{D}_{mic} \tag{40}$$

$$\nabla \times \vec{E}_{mic} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{B}_{mic} \tag{41}$$

$$\nabla \cdot \vec{E}_{mic} = -4\pi \nabla \cdot \vec{P} \quad , \quad \nabla \cdot \vec{D}_{mic} = 0 \tag{42}$$

$$\nabla \cdot \vec{B}_{mic} = 0 \tag{43}$$

$$\vec{D}_{mic} = \varepsilon \, \vec{E}_{mic} \tag{44}$$

onde

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi e^2}{m\,\omega^2} N(\vec{r}) \quad . \tag{45}$$

A quantidade ε é interpretada como a constante dielétrica do meio para raio-X e $\vec{D}_{mic}$ é definido como o "deslocamento elétrico microscópico". Na contribuição dependente do tempo a densidade de carga real e a densidade de corrente real não aparecem.

Para um sistema constituído por elétrons livres, a quantidade χ proporcional à susceptibilidade elétrica fica expressa por:

$$\chi = 4\pi \, \chi_e = \varepsilon - 1 \tag{46}$$

e

$$\chi(\vec{r}) = - \frac{4\pi e^2}{m\,\omega^2} N(\vec{r}) \sim 10^{-5} \tag{47}$$

uma vez que $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda} \sim 2 \times 10^{19}$ sec^{-1} e $N \sim 10^{24}$ cm^{-3}.

Se considerarmos que os elétrons estão ligados, devemos introduzir na equação de movimento um termo de restauração, e para as perdas por dissipação, um termo de amortecimento. Para esta situação a equação de movimento fica expressa por

$$m\ddot{\vec{r}}_L = e\vec{E}_{mic} - m\gamma \, \dot{\vec{r}}_L - m \, \omega_{ok}^2 \, \vec{r}_L \tag{48}$$

onde γ representa o coeficiente de amortecimento e ω_{ok} a frequência característica do elétron ligado do "tipo k". Agora o nosso modelo de dipolos oscilantes é visto como um sistema constituído de osciladores com frequências características e com perdas por efeito dissipativo. A solução para (48) é expressa como

$$\vec{r}_L^{(k)}(\vec{r},t) = - \frac{e}{m(\omega^2-\omega_{ok}^2+i\gamma\omega)} \vec{E}_{mic}(\vec{r},t) \quad . \tag{49}$$

Definindo:

$$g^{(k)} = \frac{\omega^2}{\omega^2-\omega_{ok}^2+i\gamma\omega} \quad , \tag{50}$$

reescrevemos $\vec{r}_L^{(k)}$ como

$$\vec{r}_L^{(k)}(\vec{r},t) = - \frac{e}{m\,\omega^2} g^{(k)} \vec{E}_{mic}(\vec{r},t) \tag{51}$$

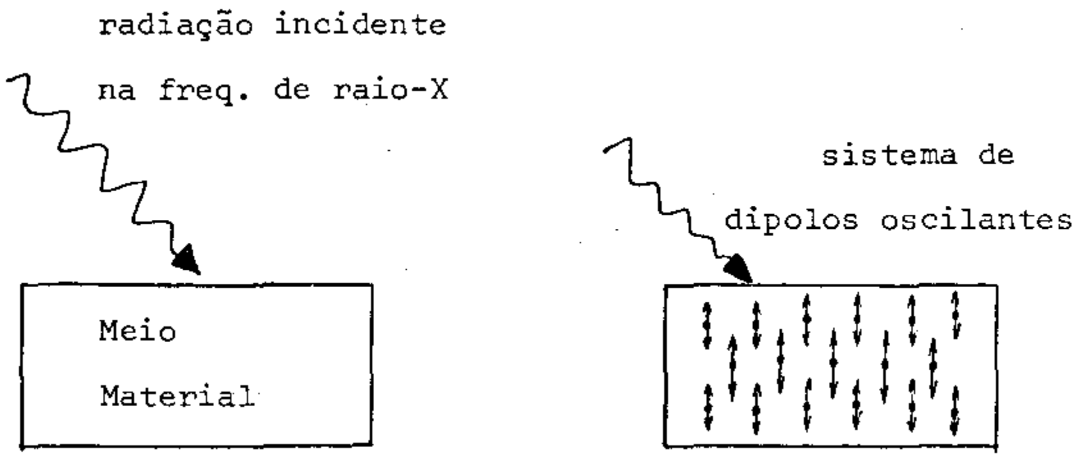
A quantidade χ, proporcional à susceptibilidade elétrica fica expressa por:

$$\chi(\vec{r}) = - \frac{4\pi e^2}{m\,\omega^2} \sum_k g^{(k)} N^{(k)}(\vec{r}) \tag{52}$$

Os fatores $g^{(k)}$ e $N^{(k)}$ são conhecidos como "fator de ressonância" e "densidade eletrônica no equilíbrio" respectivamente. Agora a susceptibilidade elétrica é complexa, o que nos permite formular um tratamento para o fenômeno de absorção da radiação incidente pela matéria.

Concluindo, para a interpretação do fenômeno dependente do tempo, caracterizado pela interação entre o campo de onda eletromagnético incidente e o meio material, construímos um modelo que substitui o meio material por um sistema de dipolos oscilantes. As equações de Maxwell (40) a (44) descrevem este sistema.

Modelo para a Interação Radiação-Matéria na Frequência de Raio-X



Forma Diferencial e Integral da Equação do Campo Eletromagnético

A partir das equações (40) e (41)[1] podemos obter:

$$\nabla\times\nabla\times\vec{E} = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{D} \quad . \qquad (53)$$

Substituindo em (53) a equação material (7) na forma

$$\vec{E} = (1 - \frac{\chi}{1+\chi})\vec{D}$$

[1] Daqui em diante o índice "mic" será omitido.

encontramos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \times \nabla \times \vec{D} - \nabla \times \nabla \times \frac{\chi}{1+\chi}\vec{D} \quad .$$

Usando a relação vetorial

$$\nabla \times \nabla \times \vec{D} = \nabla(\nabla . \vec{D}) - \nabla^2 \vec{D}$$

e o fato de que $\nabla . \vec{D} = 0$, podemos escrever (53) como:

$$\nabla^2 \vec{D}(\vec{r},t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{D}(\vec{r},t) = -\nabla \times \nabla \times \frac{\chi}{1+\chi}\vec{D}(\vec{r},t) \quad . \quad (54)$$

Uma vez que $\chi \sim 10^{-5}$, (54) pode ser reescrita na forma

$$\nabla^2 \vec{D}(\vec{r},t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{D}(\vec{r},t) = -\nabla \times \nabla \times \chi\, \vec{D}(\vec{r},t) \quad . \quad (55)$$

Esta equação não homogênea representa a equação fundamental do campo vetorial $\vec{D}(\vec{r},t)$ na forma diferencial. A solução para esta equação diferencial é expressa como:

$$\vec{D}(\vec{r},t) = \vec{D}_e(\vec{r},t) + \frac{1}{4\pi}\int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla \times \nabla \times [\chi(\vec{r}')\vec{D}(\vec{r}',t')]\, dV' \quad (56)$$

onde o primeiro termo, $\vec{D}_e(\vec{r},t)$, representa a solução da equação homogênea associada a (55), isto é, para $\chi = 0$. Este termo é interpretado como a onda incidente e o segundo termo como a onda espalhada. t' é o tempo retardado $t-|\vec{r}-\vec{r}'|/c$. Supondo que a dependência temporal do vetor de campo $\vec{D}(\vec{r},t)$ é dada por $e^{-i\omega t}$, a equação integral (56) é reescrita na forma

$$\vec{D}(\vec{r}) = \vec{D}_e(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi}\int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla \times \nabla \times [\chi(\vec{r}')\vec{D}(\vec{r}')]\, e^{i2\pi K|\vec{r}-\vec{r}'|} dV' \quad (57)$$

Teoria Dinâmica para a Difração de Raios-X

O tratamento dinâmico[1] consiste numa descrição bem geral do campo de onda no meio cristalino, onde os espalhamentos de ordem superior são considerados (fig. 1). Iniciamos esta descrição a partir da equação (53) e da equação material (7), que nos permite obter a seguinte equação

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r},t) = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}[1+\chi(\vec{r})]\vec{E}(\vec{r},t) \tag{58}$$

Considerando que o meio cristalino apresenta uma constante dielétrica complexa e periódica, expressamos a quantidade $\chi(\vec{r})$, proporcional à susceptibilidade elétrica, em série de Fourier;

$$\chi(\vec{r}) = \sum_j \chi_{G_j} \exp[-2\pi i(\vec{g}_j . \vec{r})] \quad . \tag{59}$$

A solução da equação (58) pode ser escrita como uma superposição de um número infinito de ondas planas, isto é, como uma função de onda de Bloch

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \sum_j \vec{E}_{G_j} \exp(i\omega_o t - 2\pi i\, \vec{K}_{G_j} . \vec{r}) \quad , \tag{60}$$

onde $\vec{K}_{G_j}$ é o vetor de onda associado ao ponto da rede recíproca G_j.

---

[1] A outra teoria existente, a "Teoria Cinemática" considera a equação fundamental na forma integral (57) e realiza a primeira aproximação de Born para obter uma solução analítica para esta equação. Nesta aproximação os espalhamentos de ordem superior a um não são considerados.

Substituindo (60) no termo do lado esquerdo da equação (58) e usando as relações vetoriais

$$\nabla x(\psi\vec{A}) = \psi\nabla x\vec{A} - \vec{A}x\nabla\psi$$

e

$$\nabla(e^{-2\pi i\,\vec{K}_{G_j}.\vec{r}}) = -2\pi i\,\vec{K}_{G_j}\,e^{-2\pi i\,\vec{K}_{G_j}.\vec{r}} \qquad ,$$

encontramos

$$\nabla x\nabla x\vec{E}(\vec{r},t) = 4\pi^2\,e^{i\omega_o t}\,\sum_j(\vec{K}_{G_j}x\vec{E}_{G_j})x\vec{K}_{G_j}\,e^{-2\pi i\,\vec{K}_{G_j}.\vec{r}} \tag{61}$$

Realizando a mesma substituição no termo do lado direito da equação (58), obtemos

$$-\frac{1}{c^2}(1+\chi(\vec{r}))\vec{E}(\vec{r},t) = \frac{\omega_o^2}{c^2}\,e^{i\omega_o t}\,[\sum_j\vec{E}_{G_j}\,e^{-2\pi i\,\vec{K}_{G_j}.\vec{r}} +$$

$$+\sum_\ell\sum_j\chi_{G_\ell}\,\vec{E}_{G_j}\,e^{-2\pi i(\vec{K}_{G_j}+\vec{g}_\ell).\vec{r}}\,] \tag{62}$$

onde $\vec{g}_\ell$ é o vetor da rede recíproca associado ao ponto da rede recíproca G_ℓ. Substituindo (61) e (62) em (58) e considerando as relações vetoriais:

$$\vec{K}_{G_j} + \vec{g}_\ell = \vec{K}_{G_i} \qquad , \qquad \vec{g}_j + \vec{g}_\ell = \vec{g}_i$$

encontramos

$$\sum_j (\vec{K}_{G_j} x \vec{E}_{G_j}) x \vec{K}_{G_j} \; e^{-2\pi i \vec{K}_{G_j} . \vec{r}} = \frac{\nu^2}{c^2} [\sum_j \vec{E}_{G_j} \; e^{-2\pi i \vec{K}_{G_j} . \vec{r}} +$$

$$+ \sum_{i-j} \sum_j \chi_{G_i - G_j} \vec{E}_{G_j} \; e^{-2\pi i \; \vec{K}_{G_i} . \vec{r}}] \quad . \qquad (63)$$

Uma vez que as somatórias são infinitas, podemos reescrever o segundo termo do lado direito de (63) como

$$\sum_i (\sum_j \chi_{G_i - G_j} \vec{E}_{G_j}) \; e^{-2\pi i \; \vec{K}_{G_i} . \vec{r}} \quad ,$$

e a equação (63) como

$$\sum_j (\vec{K}_{G_j} x \vec{E}_{G_j}) x \vec{K}_{G_j} \; e^{-2\pi i \vec{K}_{G_j} . \vec{r}} = K_e^2 [\sum_i (\vec{E}_{G_i} + \sum_j \chi_{G_i - G_j} \vec{E}_{G_j}) e^{-2\pi i \; \vec{K}_{G_i} . \vec{r}}$$

$$(64)$$

onde

$$K_e^2 = \nu^2 / c^2 \quad .$$

Igualando os coeficientes de Fourier, encontramos

$$(\vec{K}_{G_i} x \vec{E}_{G_i}) x \vec{K}_{G_i} = K_e^2 (\vec{E}_{G_i} + \sum_j \chi_{G_i - G_j} \vec{E}_{G_j}) \quad . \qquad (65)$$

Usando a relação vetorial

$$\vec{K}_{G_i} x (\vec{K}_{G_i} x \vec{E}_{G_i}) = \vec{K}_{G_i} (\vec{K}_{G_i} . \vec{E}_{G_i}) - \vec{E}_{G_i} (\vec{K}_{G_i} . \vec{K}_{G_i}) \qquad (66)$$

podemos reescrever (64) como

$$K_e^2(\vec{E}_{G_i}+\sum_j \chi_{G_i-G_j}\vec{E}_{G_j})+\vec{K}_{G_i}(\vec{K}_{G_i}.\vec{E}_{G_i})-\vec{E}_{G_i}(\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i}) = 0 \tag{67}$$

ou como

$$[K_e^2(1+\chi_o)-(\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i})]\vec{E}_{G_i}+K_e^2\sum_{j\neq i}\chi_{G_i-G_j}\vec{E}_{G_j}+(\vec{K}_{G_i}.\vec{E}_{G_i})\vec{K}_{G_i} = 0 \quad . \tag{68}$$

Definindo

$$2\varepsilon_{G_i} = \frac{(\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i}) - K_e^2}{K_e^2} \tag{69}$$

e

$$2\xi_{G_i} = \frac{K_e^2(1+\chi_o) - (\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i})}{K_e^2} \quad , \tag{70}$$

é fácil perceber que

$$2\xi_{G_i} = \chi_o - 2\varepsilon_{G_i} \quad . \tag{71}$$

Usando (70) podemos expressar a equação (68) como

$$2K_e^2\xi_{G_i}\vec{E}_{G_i} + K_e^2\sum_{j\neq i}\chi_{G_i-G_j}\vec{E}_{G_j} + (\vec{K}_{G_i}.\vec{E}_{G_i})\vec{K}_{G_i} = 0 \quad . \tag{72}$$

Esta equação representa a equação fundamental da teoria dinâmica. O terceiro termo desta equação representa a projeção do vetor campo elétrico na direção do vetor de onda. Como estamos lidando com campos elétricos essencialmente transversais, a componente longitudinal do campo é pequena e o terceiro termo de (72) pode ser desprezado.

Para um caso geral de difração de raio-X de N-feixes, existem N equações vetoriais do tipo (72). Este sistema de equações vetoriais pode ser transformado num conjunto de equações escalares. Conseguimos esta transformação considerando as componentes polarizadas do campo de onda. Para tanto, definimos as componentes $E_{\sigma G_i}$ e $E_{\pi G_i}$ como as componentes polarizadas σ e π, respectivamente, do vetor de campo $\vec{E}_{G_i}$:

$$\vec{E}_{G_i} = E_{\sigma G_i}\hat{\sigma}_{G_i} + E_{\pi G_i}\hat{\pi}_{G_i} \tag{73}$$

onde os vetores unitários $\hat{\sigma}_{G_i}$ e $\hat{\pi}_{G_i}$ são definidos como:

$$\hat{\sigma}_{G_i} = \frac{\vec{E}_{\sigma G_i}}{|\vec{E}_{\sigma G_i}|} \quad , \quad \hat{\pi}_{G_i} = \frac{\vec{E}_{\pi G_i}}{|\vec{E}_{\pi G_i}|} \quad . \tag{74}$$

Os vetores $\vec{K}_{G_i}$, $\hat{\sigma}_{G_i}$ e $\hat{\pi}_{G_i}$ definem um conjunto de eixos ortogonais. Assim,

$$\hat{\sigma}_{G_i} = \frac{\vec{K}_{G_i}}{|\vec{K}_{G_i}|} \times \hat{\pi}_{G_i} \tag{75}$$

Realizando o produto escalar entre cada um dos vetores unitários associados às polarizações σ e π de cada reflexão e a equação fundamental da teoria dinâmica (72), obteremos 2N equações escalares. Assim, para a polarização σ, temos

$$2K_e^2\xi_{G_i}(\hat{G}_i.\vec{E}_{G_i})+K_e^2\sum_{j\neq i}\chi_{G_i-G_j}(\hat{\sigma}_{G_i}.\vec{E}_{G_j})+(\vec{E}_{G_i}.\vec{K}_{G_i})(\hat{\sigma}_{G_i}.\vec{K}_{G_i})=0 \tag{76}$$

e para a polarização π

$$2K_e^2 \xi_{G_i} (\hat{\pi}_{G_i} . \vec{E}_{G_i}) + K_e^2 \sum_{j \neq i} \chi_{G_i - G_j} (\hat{\pi}_{G_i} . \vec{E}_{G_j}) + (\vec{E}_{G_i} . \vec{K}_{G_i}) (\hat{\pi}_{G_i} . \vec{K}_{G_i}) = 0 \quad . \tag{77}$$

Utilizando a relação (73), que expressa o campo elétrico em termos de suas componentes polarizadas, podemos reescrever (76) e (77) na forma

$$2K_e^2 \xi_{G_i} [E_{\sigma G_i} (\hat{\sigma}_{G_i} . \hat{\sigma}_{G_i}) + E_{\pi G_i} (\hat{\sigma}_{G_i} . \hat{\pi}_{G_i})] +$$
$$+ K_e^2 \sum_{j \neq i} \chi_{G_i - G_j} [E_{\sigma G_j} (\hat{\sigma}_{G_i} . \hat{\sigma}_{G_j}) + E_{\pi G_j} (\hat{\sigma}_{G_i} . \hat{\pi}_{G_j})] = 0 \tag{78}$$

e

$$2K_e^2 \xi_{G_i} [E_{\sigma G_i} (\hat{\pi}_{G_i} . \hat{\sigma}_{G_i}) + E_{\pi G_i} (\hat{\pi}_{G_i} . \hat{\pi}_{G_i})] +$$
$$+ K_e^2 \sum_{j \neq i} \chi_{G_i - G_j} [E_{\sigma G_j} (\hat{\pi}_{G_i} . \hat{\sigma}_{G_j}) + E_{\pi G_j} (\hat{\pi}_{G_i} . \hat{\pi}_{G_j})] = 0 \quad . \tag{79}$$

Como os versores $\hat{\sigma}_{G_i}$ e $\hat{\pi}_{G_i}$ são ortogonais, (78) e (79) podem ser escritas numa forma mais simples

$$2K_e^2 \xi_{G_i} E_{\sigma G_i} + K_e^2 \sum_{j \neq i} \chi_{G_i - G_j} [E_{\sigma G_j} (\hat{\sigma}_{G_i} . \hat{\sigma}_{G_j}) + E_{\pi G_j} (\hat{\sigma}_{G_i} . \hat{\pi}_{G_j})] = 0 \tag{80}$$

e

$$2K_e^2 \xi_{G_i} E_{\pi G_i} + K_e^2 \sum_{j \neq i} \chi_{G_i - G_j} [E_{\sigma G_j} (\hat{\pi}_{G_i} . \hat{\sigma}_{G_j}) + E_{\pi G_j} (\hat{\pi}_{G_i} . \hat{\pi}_{G_j})] = 0 \tag{81}$$

Supondo que apenas N pontos da rede recíproca satisfazem a lei de Bragg, isto é, somente os coeficientes de Fourier χ_{G_i} associados a esses pontos são apreciáveis; as somas infinitas envolvidas em (80) e (81) se tornam finitas apresentando N-1 termos. O sistema de 2N equações escalares constituído por (80) e (81) pode ser escrito numa forma matricial bastante compacta apresentada a seguir,

$$[\phi]_{2Nx2N}\,[E]_{2Nx1} = 0 \tag{82}$$

onde [E] é um vetor coluna expresso horizontalmente como

$$[E]_{2Nx1} = [E_{\sigma G_o}\,E_{\pi G_o}\,E_{\sigma G_1}\,E_{\pi G_1}\,\ldots\,E_{\sigma G_{N-1}}\,E_{\pi G_{N-1}}]$$

e $[\phi]$ é uma matriz complexa de dimensão 2Nx2N, conhecida como "matriz susceptibilidade".

A equação matricial (82) representa um sistema linear homogêneo. Este sistema irá apresentar soluções não triviais quando

$$\det\,[\phi]_{2Nx2N} = 0 \quad . \tag{84}$$

A equação (84) é conhecida como "equação secular" e a parte real de sua solução define um lugar geométrico no espaço dos momentos denominado de "superfície de dispersão", para um feixe incidente monocromático. As condições de contorno associadas ao problema da difração, o tipo das reflexões envolvidas na difração e a orientação da superfície cristalina com relação aos vetores de espalhamento, selecionam alguns pontos da superfície de dispersão que definem os modos de propagação de onda permitidos. Esses pontos são denominados de "pontos de

$$
[\phi]_{2N\times 2N} = \begin{bmatrix}
2\xi_{G_0} & 0 & \chi_{G_0-G_1}(\hat{\sigma}_{G_0}\cdot\hat{\sigma}_{G_1}) & \chi_{G_0-G_1}(\hat{\sigma}_{G_0}\cdot\hat{\pi}_{G_1}) & \cdots & \chi_{G_0-G_{N-1}}(\hat{\sigma}_{G_0}\cdot\hat{\pi}_{G_{N-1}}) \\
0 & 2\xi_{G_0} & \chi_{G_0-G_1}(\hat{\pi}_{G_0}\cdot\hat{\sigma}_{G_1}) & \chi_{G_0-G_1}(\hat{\pi}_{G_0}\cdot\hat{\pi}_{G_1}) & \cdots & \chi_{G_0-G_{N-1}}(\hat{\pi}_{G_0}\cdot\hat{\pi}_{G_{N-1}}) \\
\chi_{G_1-G_0}(\hat{\sigma}_{G_1}\cdot\hat{\sigma}_{G_0}) & \chi_{G_1-G_0}(\hat{\sigma}_{G_1}\cdot\hat{\pi}_{G_0}) & 2\xi_{G_1} & 0 & \cdots & \chi_{G_1-G_{N-1}}(\hat{\sigma}_{G_1}\cdot\hat{\pi}_{G_{N-1}}) \\
\vdots & & & & & \\
\chi_{G_{N-1}-G_0}(\hat{\sigma}_{G_{N-1}}\cdot\hat{\sigma}_{G_0}) & \chi_{G_{N-1}-G_0}(\hat{\sigma}_{G_{N-1}}\cdot\hat{\pi}_{G_0}) & \chi_{G_{N-1}-G_1}(\hat{\sigma}_{G_{N-1}}\cdot\hat{\sigma}_{G_1}) & \chi_{G_{N-1}-G_1}(\hat{\sigma}_{G_{N-1}}\cdot\hat{\pi}_{G_1}) & \cdots & 0 \\
\chi_{G_{N-1}-G_0}(\hat{\pi}_{G_{N-1}}\cdot\hat{\sigma}_{G_0}) & \chi_{G_{N-1}-G_0}(\hat{\pi}_{G_{N-1}}\cdot\hat{\pi}_{G_0}) & \chi_{G_{N-1}-G_1}(\hat{\pi}_{G_{N-1}}\cdot\hat{\sigma}_{G_1}) & \chi_{G_{N-1}-G_1}(\hat{\pi}_{G_{N-1}}\cdot\hat{\pi}_{G_1}) & \cdots & 2\xi_{G_{N-1}}
\end{bmatrix} \tag{83}
$$

vínculo" (tie points) e são selecionados exclusivamente pelas condições iniciais do problema. A equação (84) pode ser também expressa e resolvida como uma equação de autovalores complexa. Para tanto, expressamos as quantidades ξ_{G_i} em termos de um mesmo parâmetro δ (fator de acomodação) que especifica a distância do ponto de entrada na frente de onda da onda incidente ao ponto de vínculo. O fator de acomodação está relacionado ao vetor de onda $\vec{K}_{G_i}$ pela seguinte equação:

$$\vec{K}_o = \vec{K}_e - \delta K_e \hat{n} \quad , \quad \vec{K}_{G_i} = \vec{K}_e + \vec{g}_i - \delta K_e \hat{n} \tag{85}$$

onde $\vec{K}_e$ é o vetor de onda incidente no vácuo, $\vec{g}_i$ é o vetor da rede recíproca associado ao ponto da rede recíproca G_i e $\hat{n}$ é o vetor normal à superfície cristalina. A parte real do fator de acomodação é entendida como um fator geométrico associado a continuidade da componente tangencial do vetor de onda na superfície cristalina.

Se as condições iniciais do problema de difração não são especificadas, isto é, se elas estão em aberto, a parte real do fator de acomodação define a superfície de dispersão. Entretanto, se elas são especificadas, o fator de acomodação fica restrito a alguns valores e esses valores selecionam os pontos de vínculo sobre a superfície de dispersão. Assim, os modos de propagação de onda permitidos ficam determinados. Para o caso de difração de N-feixes tipo-Laue, encontramos 2N valores possíveis para δ. Porém quando reflexões tipo-Bragg estão envolvidas o número de modos de propagação permitidos é reduzido [13]:

$$P = \text{Nº de modos permitidos} = \frac{2N}{2(N-N_{Bragg})} , \qquad (86)$$

onde N refere-se ao número total de reflexões e N_{Bragg} ao número de reflexões tipo-Bragg envolvidas na difração. A parte imaginária do fator de acomodação é proporcional ao coeficiente de absorção;

$$\mu \propto Im(\delta) \qquad . \qquad (87)$$

Uma vez determinado os p valores possíveis para o fator de acomodação (os autovalores do problema), podemos obter os autovetores a eles associados. Estes autovetores determinam as razões entre amplitudes associadas aos modos de propagação permitidos;

$$\frac{E_{\tau G_i}^{(\ell)}}{E_{\tau o}^{(\ell)}}$$

onde $\tau = \sigma$ ou π e ℓ refere-se ao modo de propagação.

Definição das Polarizações σ e π

O plano que contém o vetor de onda incidente e o vetor de onda refletido (associado a reflexão G_1) é denominado do "plano de incidência". Os vetores unitários $\hat{\sigma}$ e $\hat{\pi}$ da polarização, associados ao feixe incidente G_o e ao feixe primário G_1, são escolhidos como perpendicular e paralelo, respectiva mente, ao plano de incidência e constituindo com o respectivo vetor de onda um conjunto mutuamente ortogonal. Os versores $\hat{\pi}_{G_o}$ e $\hat{\pi}_{G_1}$ além de serem paralelos ao plano de incidência, também pertencem a ele (fig. 3).

Na definição dos versores da polarização para as outras reflexões G_i, a única condição imposta se refere à ortogonalidade mútua entre os versores da polarização e o vetor de onda.

Condições de Contorno

Para determinarmos as razões entre amplitudes do campo elétrico externo, associado a cada uma das reflexões G_j, e do campo elétrico externo associado ao feixe incidente externo, em função das razões entre amplitudes do campo elétrico no interior do cristal, se faz necessário impor condições de contorno ao problema referentes ao campo elétrico na superfície cristalina.

Este problema é similar à teoria óptica ondulatória para o fenômeno da reflexão e refração [12.b], porém, adaptado à frequência de raios-X. A seguir apresentamos os resultados previstos por esta teoria para o deslocamento elétrico, para o campo elétrico e para o vetor de onda.

(a) Continuidade da componente normal do deslocamento elétrico.
(b) Continuidade da componente tangencial do campo elétrico.
(c) Continuidade da componente tangencial do vetor de onda.

Para raio-X a susceptibilidade elétrica é da or-

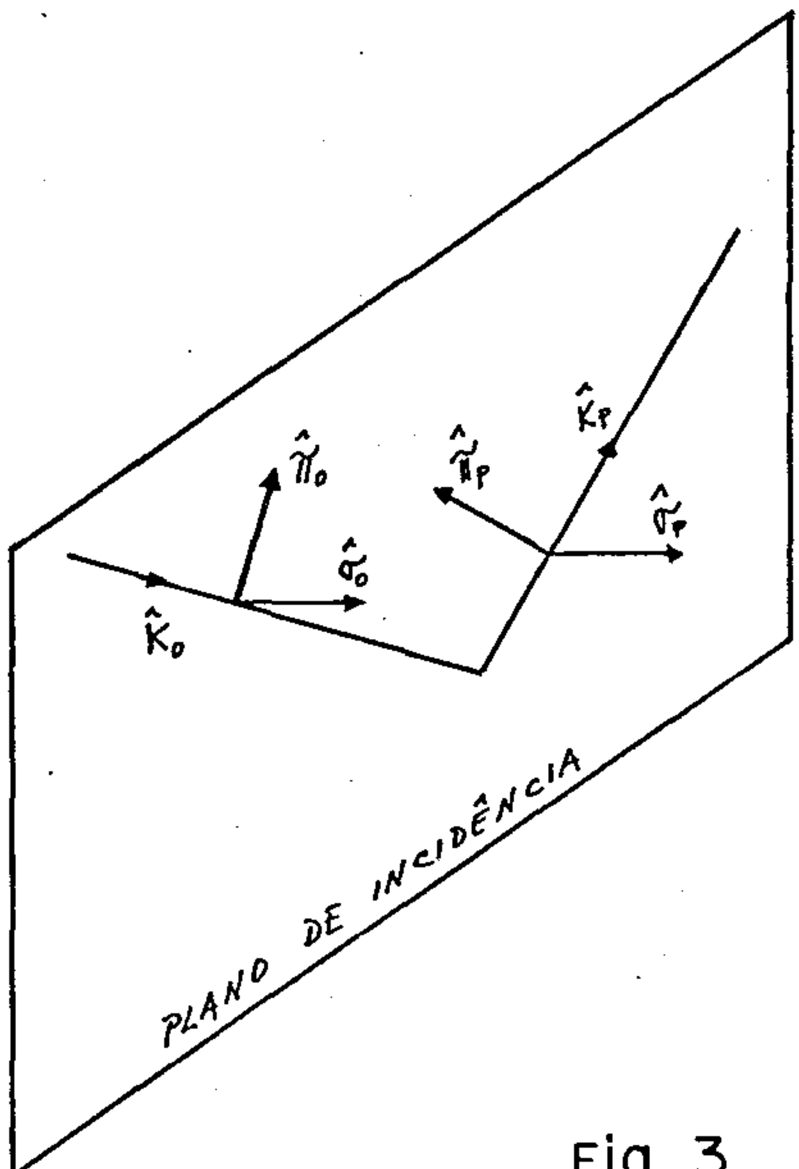

$\hat{K}_0$
$\hat{\pi}_0$
$\hat{\sigma}_0$
$\hat{\pi}_p$
$\hat{K}_p$
$\hat{\sigma}_p$
PLANO DE INCIDÊNCIA

Fig. 3

dem de 10^{-5} e, como consequência, as condições de contorno (a) e (b) são redefinidas:

- Na superfície, o campo elétrico fora do meio cristalino é igual ao campo elétrico no interior do cristal (ver apêndice).

A forma geral para o feixe incidente no interior do cristal pode ser expressa como:

$$\vec{E}_o^{(int)}(\vec{r},t) = e^{i\omega_o t} \sum_{\ell=1}^{p} \vec{E}_o^{(\ell)} e^{-2\pi i \vec{K}_o^{(\ell)}.\vec{r}} \quad , \quad (88)$$

e para o feixe difratado

$$\vec{E}_{G_j}^{(int)}(\vec{r},t) = e^{i\omega_o t} \sum_{\ell=1}^{p} \vec{E}_{G_j}^{(\ell)} e^{-2\pi i \vec{K}_{G_j}^{(\ell)}.\vec{r}} \quad . \quad (89)$$

Usando as condições de contorno para a superfície cristalina

$$\vec{E}_o^{(ext)}(\vec{r},t) = \vec{E}_o^{(int)}(\vec{r},t) \quad , \quad (90)$$

$$\vec{E}_{G_j}^{(ext)}(\vec{r},t) = \vec{E}_{G_j}^{(int)}(\vec{r},t) \quad (91)$$

e a condição (c) que impõe:

$$\vec{K}_o^{(\ell)} = \vec{K}_e - \delta(\ell)K_e\hat{n} \quad , \quad (92)$$

$$\vec{K}_{G_j}^{(\ell)} = \vec{K}_o^{(\ell)} + \vec{g}_j = \vec{K}_e + \vec{g}_j - \delta(\ell)K_e\hat{n} \quad , \quad (93)$$

encontramos para a onda incidente

$$\vec{E}_o^e\, e^{i\omega_o t - 2\pi i \vec{K}_e . \vec{r}} = e^{i\omega_o t - 2\pi i \vec{K}_e . \vec{r}} \sum_{\ell=1}^{p} \vec{E}_o^{(\ell)}\, e^{-i2\pi[-\delta(\ell) K_e \hat{n}] . \vec{r}} \quad , \qquad (94)$$

$$\vec{E}_o^e = \sum_{\ell=1}^{p} \vec{E}_o^{(\ell)}\, e^{-i2\pi[-\delta(\ell) K_e \hat{n}] . \vec{r}} \qquad (95)$$

e para as ondas difratadas

$$\vec{E}_{G_j}^e\, e^{i\omega_o t - 2\pi i (\vec{K}_e + \vec{g}_j) . \vec{r}} =$$

$$= e^{i\omega_o t - 2\pi i (\vec{K}_e + \vec{g}_j) . \vec{r}} \sum_{\ell=1}^{p} \vec{E}_{G_j}^{(\ell)}\, e^{-i2\pi[-\delta(\ell) K_e \hat{n}] . \vec{r}} \quad , \qquad (96)$$

$$\vec{E}_{G_j}^e = \sum_{\ell=1}^{p} \vec{E}_{G_j}^{(\ell)}\, e^{-i2\pi[-\delta(\ell) K_e \hat{n}] . \vec{r}} \quad . \qquad (97)$$

Decompondo as equações ve+oriais (95) e (97) em escalares, obtém-se:

$$E_{\tau o}^e = \sum_{\ell=1}^{p} E_{\tau o}^{(\ell)}\, e^{-i2\pi[-\delta(\ell) K_e \hat{n}] . \vec{r}} \qquad (98)$$

$$E_{\tau G_j}^e = \sum_{\ell=1}^{p} E_{\tau G_j}^{(\ell)}\, e^{-i2\pi[-\delta(\ell) K_e \hat{n}] . \vec{r}} \qquad (99)$$

onde τ refere-se à polarização σ_{G_j} ou π_{G_j}. Se considerarmos a superfície de entrada plana e o observador nela situado; os pontos desta superfície podem ser descritos por

$$n . \vec{r} = 0 \qquad (100)$$

Podemos então, expressar (98) e (99) como

$$E^e_{\tau o}(T=0) = \sum_{\ell=1}^{p} E^{(\ell)}_{\tau o} \quad , \tag{101}$$

$$E^e_{\tau G_j}(T=0) = \sum_{\ell=1}^{p} E^{(\ell)}_{\tau G_j} \quad , \tag{102}$$

onde $T = \hat{n}.\vec{r}$. Expressando (101) e (102) na forma expandida:

$$\begin{aligned}
&E^{(1)}_{\sigma o} + E^{(2)}_{\sigma o} + \ldots + E^{(p)}_{\sigma o} = E^e_{\sigma o} \\
&E^{(1)}_{\pi o} + E^{(2)}_{\pi o} + \ldots + E^{(p)}_{\pi o} = E^e_{\pi o} \\
&E^{(1)}_{\sigma G_1} + E^{(2)}_{\sigma G_1} + \ldots + E^{(p)}_{\sigma G_1} = E^e_{\sigma G_1} \\
&E^{(1)}_{\pi G_1} + E^{(2)}_{\pi G_1} + \ldots + E^{(p)}_{\pi G_1} = E^e_{\pi G_1} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&E^{(1)}_{\sigma G_{N-1}} + E^{(2)}_{\sigma G_{N-1}} + \ldots + E^{(p)}_{\sigma G_{N-1}} = E^e_{\sigma G_{N-1}} \\
&E^{(1)}_{\pi G_{N-1}} + E^{(2)}_{\pi G_{N-1}} + \ldots + E^{(p)}_{\pi G_{n-1}} = E^e_{\pi G_{N-1}} \quad .
\end{aligned} \tag{103}$$

As condições de contorno usadas para a superfície de entrada não são suficientes para determinar as amplitudes das ondas difratadas e transmitida externa, uma vez que as quantidades $E^{(1)}_{\tau o}$, $E^{(2)}_{\tau o}$,...,$E^{(p)}_{\tau o}$ não podem ser expressas, independentemente, em função da amplitude do campo elétrico incidente externo. Assim, precisamos impor condições de contorno adicionais. Estas condições de contorno adicionais são obtidas considerando a superfície oposta àquela em que o feixe difratado emerge.

Iremos considerar um cristal de espessura Γ_o, com superfícies paralelas de extensão ilimitada. Com estas considerações, as equações das duas superfícies planas são descritas por

$$\hat{n}.\vec{r} = 0 \quad \text{e} \quad \hat{n}.\vec{r} = \Gamma_o \quad ,$$

para um observador na superfície de entrada. Apesar da onda incidente sempre penetrar no meio cristalino através da superfície $\hat{n}.\vec{r} = 0$, o mesmo não ocorre para as ondas difratadas que podem emergir, para um caso geral, através de qualquer uma das superfícies $\hat{n}.\vec{r} = 0$ ou $\hat{n}.\vec{r} = \Gamma_o$. Precisamos então, distinguir e caracterizar os dois casos possíveis. Esta distinção é feita através do cosseno diretor γ_{G_i}. Assim, quando γ_{G_i} for positivo a onda difratada irá emergir através da superfície $\hat{n}.\vec{r} = \Gamma_o$, e teremos o "caso Laue". Para γ_{G_i} negativo, a onda difratada emerge através da superfície de entrada, $\hat{n}.\vec{r} = 0$ e nos referimos a este caso como "caso Bragg".

Difração para um Caso Geral de N-feixes

Para o caso geral, os cossenos diretores podem ser negativo ou positivo a depender do feixe difratado considerado. Se o feixe difratado emerge através da superfície de entrada, $\hat{n}.\vec{r} = 0$, o cosseno diretor é negativo e este feixe é considerado tipo-Bragg. Se ele emergir através da superfície $\hat{n}.\vec{r} = \Gamma_o$, o cosseno diretor será positivo e teremos um feixe difratado tipo-Laue.

As condições de contorno (101) e (102) para a superfície de entrada são expressas por

1. feixe incidente

$$E^e_{\tau o} = \sum_{\ell=1}^{p} E^{(\ell)}_{\tau o} \tag{104}$$

2. feixes difratados

2.1 Caso Bragg

$$E^e_{\tau G_j} = \sum_{\ell=1}^{p} X^{(\ell)}_{\tau G_j} E^{(\ell)}_{\tau o} \tag{105}$$

2.2 Caso Laue

$$E^e_{\tau G_j} = \sum_{\ell=1}^{p} X^{(\ell)}_{\tau G_j} E^{(\ell)}_{\tau o} = 0 \quad . \tag{106}$$

Para a superfície $\hat{n}.\vec{r} = \Gamma_o$, as seguintes condições de contorno são impostas

1. feixe transmitido

$$E^{T}_{\tau o} = \sum_{\ell=1}^{p} C^{(\ell)}(\Gamma_o) E^{(\ell)}_{\tau o} \tag{107}$$

2. feixes difratados

2.1 Caso Bragg

$$E^{e}_{\tau G_j}(\Gamma_o) = \sum_{\ell=1}^{p} C^{(\ell)}(\Gamma_o) X^{(\ell)}_{\tau G_j} E^{(\ell)}_{\tau o} = 0 \tag{108}$$

2.2 Caso Laue

$$E^{e}_{\tau G_j} = \sum_{\ell=1}^{p} C^{(\ell)}(\Gamma_o)\ X^{(\ell)}_{\tau G_j} E^{(\ell)}_{\tau o} \tag{109}$$

onde $C^{(\ell)}(\Gamma_o) = e^{-i2\pi[-\delta(\ell)K_e]\Gamma_o}$

As razões $X^{(\ell)}_{\tau G_j}$ são determ_nadas através do sistema de equações (82), resolvendo inicialmente o determinante secular (84). Encontrado os autovalores associados a este determinante é possível encontrar seus respectivos autovetores, representados aqui por

$$X^{(\ell)}_{\tau G_j} = E^{(\ell)}_{\tau G_j} / E^{(\ell)}_{\tau o} \quad .$$

Resolvendo o sistema de equações constituído por (104), (105), (106), (107), (108) e (109), encontramos as razões entre as amplitudes das ondas difratadas externas e da onda incidente externa, e entre a amplitude do feixe direto transmitido e do feixe incidente externo,

$$\frac{E^{T}_{\tau o}}{E^{e}_{\tau o}} \, , \quad \frac{E^{e}_{\tau G_j}}{E^{e}_{\tau o}} \, , \quad \frac{E^{e}_{\tau G_j}(\Gamma_o)}{E^{e}_{\tau o}} \quad .$$

As razões entre intensidades podem ser expressas como:

$$\frac{I\tau_{G_j}}{I^{e}_{\tau o}} = \left| \frac{E^{e}_{\tau G_j}}{E^{e}_{\tau o}} \right|^2$$

e

$$\frac{I^{\Gamma}_{\tau o}}{I^{e}_{\tau o}} = \left| \frac{E^{\Gamma}_{\tau o}}{E^{e}_{\tau o}} \right|^2 \quad .$$

Na introdução caracterizamos o nosso problema de interesse: "O Problema da Fase na Difração de Raios-X", e ao mencionarmos este problema nos referimos a uma "fase invariante" associado a um caso de difração de três-feixes tipo-Bragg. Dissemos também que a informação sobre esta fase invariante estava sendo transportada nos perfis de difração múltipla.

A seguir iremos particularizar o formalismo geral para um caso de três-feixes e depois iremos tratar este caso como um de dois-feixes próximo a uma situação de três-feixes. Esta aproximação consiste em considerar o efeito da reflexão G_2 como uma pequena perturbação sobre a difração caso dois feixes, acoplando os modos de propagação existentes. Nesta aproximação será possível encontrar uma solução analítica que evidencie a dependência da intensidade com a fase invariante, com os fatores de estrutura envolvidos e com parâmetros experimentais.

Difração Caso Três-Feixes

Inicialmente iremos escrever o sistema de equações acopladas associadas à equação fundamental para um caso geral de três-feixes, O, P e H. "O" refere-se ao feixe incidente, "P" ao primário e "H" ao secundário. Assim,

$$G_i = O, P \text{ e } H \quad .$$

A partir da equação (72) podemos escrever

$$2K_e^2\xi_o\vec{E}_o+K_e^2\chi_{O-P}\vec{E}_P+K_e^2\chi_{O-H}\vec{E}_H+(\vec{K}_o.\vec{E}_o)\vec{K}_o = 0 \qquad (110)$$

$$2K_e^2\xi_P\vec{E}_P+K_e^2\chi_{P-O}\vec{E}_O+K_e^2\chi_{P-H}\vec{E}_H+(\vec{K}_P.\vec{E}_P)\vec{K}_P = 0 \qquad (111)$$

$$2K_e^2\xi_H\vec{E}_H+K_e^2\chi_{H-O}\vec{E}_O+K_e^2\chi_{H-P}\vec{E}_P+(\vec{K}_H.\vec{E}_H)\vec{K}_H = 0 \qquad (112)$$

Procedendo de maneira análoga ao que fizemos para obter as equações (80) e (81), podemos transformar as equações vetoriais (110), (111) e (112) em equações escalares. Assim,

$$2\xi_o E_{\sigma o}+\chi_{\overline{P}}E_{\sigma P}+\chi_{\overline{H}}[E_{\sigma H}(\hat{\sigma}_o.\hat{\sigma}_H)+E_{\pi H}(\hat{\sigma}_o.\hat{\pi}_H)] = 0$$

$$2\xi_o E_{\pi o}+\chi_{\overline{P}}E_{\pi P}(\hat{\pi}_o.\hat{\pi}_P)+\chi_{\overline{H}}[E_{\sigma H}(\hat{\pi}_o.\hat{\sigma}_H)+E_{\pi H}(\hat{\pi}_o.\hat{\pi}_H)] = 0$$

$$\chi_P E_{\sigma o}+2\xi_P E_{\sigma P}+\chi_{P-H}[E_{\sigma H}(\hat{\sigma}_P.\hat{\sigma}_H)+E_{\pi H}(\hat{\sigma}_P.\hat{\pi}_H)] = 0$$

$$\chi_P E_{\pi o}(\hat{\pi}_P.\hat{\pi}_o) +2\xi_P E_{\pi P}+\chi_{P-H}[E_{\sigma H}(\hat{\pi}_P.\hat{\sigma}_H)+E_{\pi H}(\hat{\pi}_P.\hat{\pi}_H)] = 0$$

$$\chi_H[E_{\sigma o}(\hat{\sigma}_H\cdot\hat{\sigma}_o)+E_{\pi o}(\hat{\sigma}_H\cdot\hat{\pi}_o)]+\chi_{H-P}[E_{\sigma P}(\hat{\sigma}_H\cdot\hat{\sigma}_P)+E_{\pi P}(\hat{\sigma}_H\cdot\hat{\pi}_P)]+2\xi_H E_{\sigma H}=0$$

$$\chi_H[E_{\sigma o}(\hat{\pi}_H\cdot\hat{\sigma}_o)+E_{\pi o}(\hat{\pi}_H\cdot\hat{\pi}_o)]+\chi_{H-P}[E_{\sigma P}(\hat{\pi}_H\cdot\hat{\sigma}_P)+E_{\pi P}(\hat{\pi}_H\cdot\hat{\pi}_P)]+2\xi_H E_{\pi H}=0 \quad , \tag{113}$$

onde

$$(\hat{\sigma}_i\cdot\hat{\sigma}_i) = (\hat{\pi}_i\cdot\hat{\pi}_i) = (\hat{\sigma}_o\cdot\hat{\sigma}_P) = (\hat{\sigma}_P\cdot\hat{\sigma}_o) = 1$$

$$(\hat{\sigma}_o\cdot\hat{\pi}_o) = (\hat{\pi}_o\cdot\hat{\sigma}_o) = (\hat{\sigma}_o\cdot\hat{\pi}_P) = (\hat{\pi}_P\cdot\hat{\sigma}_o) =$$

$$= (\hat{\pi}_o\cdot\hat{\sigma}_P) = (\hat{\sigma}_P\cdot\hat{\pi}_o) = (\hat{\sigma}_H\cdot\hat{\pi}_H) = (\hat{\pi}_H\cdot\hat{\sigma}_H) =$$

$$= (\hat{\sigma}_P\cdot\hat{\pi}_P) = (\hat{\pi}_P\cdot\hat{\sigma}_P) = 0 \quad .$$

Definindo,

$$d_1 = (\hat{\sigma}_o\cdot\hat{\sigma}_H) = (\hat{\sigma}_H\cdot\hat{\sigma}_o) = (\hat{\sigma}_P\cdot\hat{\sigma}_H) = (\hat{\sigma}_H\cdot\hat{\sigma}_P)$$

$$d_2 = (\hat{\sigma}_o\cdot\hat{\pi}_H) = (\hat{\pi}_H\cdot\hat{\sigma}_o) = (\hat{\sigma}_P\cdot\hat{\pi}_H) = (\hat{\pi}_H\cdot\hat{\sigma}_P)$$

$$d_3 = (\hat{\pi}_o\cdot\hat{\pi}_P) = (\hat{\pi}_P\cdot\hat{\pi}_o) = -\cos\,(2\theta_B)$$

$$d_4 = (\hat{\pi}_o\cdot\hat{\sigma}_H) = (\hat{\sigma}_H\cdot\hat{\pi}_o)$$

$$d_5 = (\hat{\pi}_o\cdot\hat{\pi}_H) = (\hat{\pi}_H\cdot\hat{\pi}_o)$$

$$d_6 = (\hat{\pi}_P \cdot \hat{\sigma}_H) = (\hat{\sigma}_H \cdot \hat{\pi}_P)$$

$$d_7 = (\hat{\pi}_P \cdot \hat{\pi}_H) = (\hat{\pi}_H \cdot \hat{\pi}_P)$$

podemos escrever o sistema de equações escalares (113) como

$$\begin{aligned}
&2\xi_o E_{\sigma o} + \chi_{\overline{P}} E_{\sigma P} + d_1 \chi_{\overline{H}} E_{\sigma H} + d_2 \chi_{\overline{H}} E_{\pi H} = 0 && (1)\\
&2\xi_o E_{\pi o} + \chi_{\overline{P}} E_{\pi P} + d_4 \chi_{\overline{H}} E_{\sigma H} + d_5 \chi_{\overline{H}} E_{\pi H} = 0 && (2)\\
&\chi_P E_{\sigma o} + 2\xi_P E_{\sigma P} + d_1 \chi_{P-H} E_{\sigma H} + d_2 \chi_{P-H} E_{\pi H} = 0 && (3) \qquad (114)\\
&\chi_P E_{\pi o} + 2\xi_P E_{\pi P} + d_6 \chi_{P-H} E_{\sigma H} + d_7 \chi_{P-H} E_{\pi H} = 0 && (4)\\
&d_1 \chi_H E_{\sigma o} + d_4 \chi_H E_{\pi o} + d_1 \chi_{H-P} E_{\sigma P} + d_6 \chi_{H-P} E_{\pi P} + 2\xi_H E_{\sigma H} = 0 && (5)\\
&d_2 \chi_H E_{\sigma o} + d_5 \chi_H E_{\pi o} + d_2 \chi_{H-P} E_{\sigma P} + d_7 \chi_{H-P} E_{\pi P} + 2\xi_H E_{\pi H} = 0 \quad . && (6)
\end{aligned}$$

O sistema de equações escalares (114) pode ser expresso na forma matricial,

$$\begin{bmatrix}
2\xi_o & 0 & \chi_{\overline{P}} & 0 & d_1\chi_{\overline{H}} & d_2\chi_{\overline{H}} \\
0 & 2\xi_o & 0 & \chi_{\overline{P}} & d_4\chi_{\overline{H}} & d_5\chi_{\overline{H}} \\
\chi_P & 0 & 2\xi_P & 0 & d_1\chi_{P-H} & d_2\chi_{P-H} \\
0 & \chi_P & 0 & 2\xi_P & d_6\chi_{P-H} & d_7\chi_{P-H} \\
d_1\chi_H & d_4\chi_H & d_1\chi_{H-P} & d_6\chi_{H-P} & 2\xi_H & 0 \\
d_2\chi_H & d_5\chi_H & d_2\chi_{H-P} & d_7\chi_{H-P} & 0 & 2\xi_H
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix} E_{\sigma o} \\ E_{\pi o} \\ E_{\sigma P} \\ E_{\pi P} \\ E_{\sigma H} \\ E_{\pi H} \end{bmatrix}$$

$$= 0 \quad . \qquad (115)$$

Difração para um Caso de Dois-feixes Próximo a um Ponto de Três-feixes

Quando a reflexão secundária, num caso geral de três-feixes, está próxima da condição de reflexão mas não a satisfaz completamente, ela pode ser considerada como uma pequena perturbação sobre a difração de dois-feixes. Sob este ponto de vista, uma solução analítica para o problema pode ser encontrada a partir da solução para a difração de dois-feixes com modificações devido à perturbação. Este procedimento constitui a aproximação que iremos realizar sobre um caso exato de três-feixes [6.a e b].

Utilizando as equações (5) e (6) do sistema (114), podemos expressar as componentes da polarização do campo elétrico, $E_{\sigma H}$ e $E_{\pi H}$, em termos dos outros parâmetros envolvidos. Substituindo essas relações obtidas em (1);[8]

$$\left[\frac{(d_1^2+d_2^2)}{2\xi_H}\chi_{\bar{H}}\chi_H - 2\xi_o\right]E\sigma_o + \left[\frac{(d_1d_4+d_2d_5)}{2\xi_H}\chi_{\bar{H}}\chi_H\right]E_{\pi o} +$$

$$+\left[\frac{(d_1^2+d_2^2)}{2\xi_H}\chi_{\bar{H}}\chi_{H-P} - \chi_{\bar{P}}\right]E_{\sigma P} + \left[\frac{(d_1d_6+d_2d_7)}{2\xi_H}\chi_{\bar{H}}\chi_{H-P}\right]E_{\pi P} = 0 \quad , \tag{1'}$$

em (2);

$$\left[\frac{(d_1d_4+d_2d_5)}{2\xi_H}\chi_{\bar{H}}\chi_H\right]E_{\sigma o} + \left[\frac{(d_4^2+d_5^2)\chi_{\bar{H}}\chi_H}{2\xi_H} - 2\xi_o\right]E_{\pi o} +$$

$$[\frac{(d_1d_4+d_2d_5)\chi_{\overline{H}}\chi_{H-P}}{2\xi_H}]E_{\sigma P} + [\frac{(d_4d_6+d_5d_7)\chi_{\overline{H}}\chi_{H-P}}{2\xi_H} - \chi_{\overline{P}}]E_{\pi P} = 0 \quad ,$$

(2')

em (3);

$$[\frac{(d_1^2+d_2^2)\chi_{P-H}\chi_H}{2\xi_H} - \chi_P]E_{\sigma o} + [\frac{(d_1d_4+d_2d_5)\chi_{P-H}\chi_H}{2\xi_H}]E_{\pi o} +$$

$$+[\frac{(d_1^2+d_2^2)\chi_{P-H}\chi_{H-P}}{2\xi_H} - 2\xi_P]E_{\sigma P} + [\frac{(d_1d_6+d_2d_7)\chi_{P-H}\chi_{H-P}}{2\xi_H}]E_{\pi P} = 0 \quad ,$$

(3')

em (4);

$$[\frac{(d_1d_6+d_2d_7)\chi_{P-H}\chi_H}{2\xi_H}]E_{\sigma o} + [\frac{(d_4d_6+d_5d_7)\chi_{P-H}\chi_H}{2\xi_H} - \chi_P]E_{\pi o} +$$

$$+ [\frac{(d_1d_6+d_2d_7)\chi_{P-H}\chi_{H-P}}{2\xi_H}]E_{\sigma P} + [\frac{(d_6^2+d_7^2)\chi_{P-H}\chi_{H-P}}{2\xi_H} - 2\xi_P]E_{\pi P} = 0 \quad .$$

(4')

Reescrevendo estas equações numa forma mais conveniente

$$(2\xi_o-a_1)E_{\sigma o}+(\chi_{\overline{P}}-b_1)E_{\sigma P} - \frac{\chi_{\overline{H}}}{2\xi_H}(C_{11}E_{\pi o}+C_{12}E_{\pi P}) = 0 \qquad (1')$$

$$(\chi_P-b_3)E_{\sigma o}+(2\xi_P-a_3)E_{\sigma P} - \frac{\chi_{P-H}}{2\xi_H}(C_{31}E_{\pi o} + C_{32}E_{\pi P}) = 0 \qquad (3')$$

$$(2\xi_o-a_2)E_{\pi o}+(\chi_{\overline{P}}-b_2)E_{\pi P} - \frac{\chi_{\overline{H}}}{2\xi_H}(C_{21}E_{\sigma o} + C_{22}E_{\sigma P}) = 0 \qquad (2')$$

$$(\chi_P-b_4)E_{\pi o}+(2\xi_P-a_4)E_{\pi P} - \frac{\chi_{P-H}}{2\xi_H}(C_{41}E_{\sigma o} + C_{42}E_{\sigma P}) = 0 \qquad (4')$$

Para caso dois-feixes as equações (1) e (3) do sistema (114) apresentam apenas componente σ da polarização, e as equações (2) e (4) componente π. As equações (1') e (3'), (2') e (4') evidenciam o efeito que a reflexão secundária H tem sobre o feixe direto e a reflexão primária. Quando a difração é estritamente de dois feixes os modos σ e π aparecem desacoplados e a medida que um terceiro ponto da rede recíproca começa a satisfazer a condição de reflexão as componentes π da polarização começam a surgir no modo σ e vice versa. Isto significa que o estado de polarização do feixe direto e do feixe primário dentro do cristal são modificados quando uma terceira reflexão começa a surgir. Para dois-feixes, a componente σ da polarização do feixe direto determina a componente σ do feixe refletido, e o mesmo ocorre para as componentes π da polarização. A dependência cruzada, característica do acoplamento, não ocorre.

Quando o ponto secundário H da rede recíproca começa a difratar, as condições

$$\xi_H \gg \xi_o$$

e

$$\xi_H \gg \xi_P$$

ainda se verificam (mais tarde esta condição será estudada). Como consequência, os termos a_1, a_2, a_3, a_4, b_1, b_2, b_3, b_4 e o terceiro termo das quatro equações listadas acima, podem ser tratados como perturbações. Os termos a's são interpretados como perturbações no ponto de Lorentz, os termos b's como perturbações nas susceptibilidades associadas ao caso dois-feixes e o terceiro termo como o responsável pelo acoplamento entre os modos σ e π da polarização associados ao feixe incidente e ao feixe primário no interior do cristal. A aproximação "dois-feixes modificado" consiste em preservar as perturbações nas susceptibilidades e no ponto de Lorentz e desprezar o termo de acoplamento entre os modos da polarização.

Nesta aproximação as equações (1') e (3') são escritas como:

$$\left(\frac{\alpha_\sigma}{2}\chi_{\overline{H}}\chi_H - 2\xi_o\right)E_{\sigma o} + \left(\frac{\alpha_\sigma}{2}\chi_{\overline{H}}\chi_{H-P} - \chi_{\overline{P}}\right)E_{\sigma P} = 0 \qquad (1'')$$

$$\left(\frac{\alpha_\sigma}{2}\chi_{P-H}\chi_H - \chi_P\right)E_{\sigma o} + \left(\frac{\alpha_\sigma}{2}\chi_{P-H}\chi_{H-P} - 2\xi_P\right)E_{\sigma P} = 0 \qquad (3'')$$

onde $\alpha_\sigma = (d_1^2+d_2^2)/\xi_H$. Por sua vez, as equações (2') e (4') são escritas como:

$$\left(\frac{\alpha_{\pi 1}}{2}\chi_{\overline{H}}\chi_H - 2\xi_o\right)E_{\pi o} + \left(\frac{\alpha_{\pi 2}}{2}\chi_{\overline{H}}\chi_{H-P} - \chi_{\overline{P}}\right)E_{\pi P} = 0 \qquad (2'')$$

$$\left(\frac{\alpha_{\pi 2}}{2}\chi_{P-H}\chi_H - \chi_P\right)E_{\pi o} + \left(\frac{\alpha_{\pi 3}}{2}\chi_{P-H}\chi_{H-P} - 2\xi_P\right)E_{\pi P} = 0 \qquad (4'')$$

onde

$$\alpha_{\pi 1} = (d_4^2+d_5^2)/\xi_H$$

$$\alpha_{\pi 2} = (d_4 d_6+d_5 d_7)/\xi_H$$

$$\alpha_{\pi 3} = (d_6^2+d_7^2)/\xi_H \qquad .$$

A seguir, iremos trabalhar com a polarização σ, porém, procedimento análogo deve ser feito para a polarização π. Com a aproximação realizada acima, conseguimos tratar o problema da difração de dois-feixes próximo a um ponto de três-feixes com o formalismo de dois-feixes com pequenas modificações que correspondem à perturbação introduzida pelo terceiro ponto que começa a satisfazer a condição de reflexão.

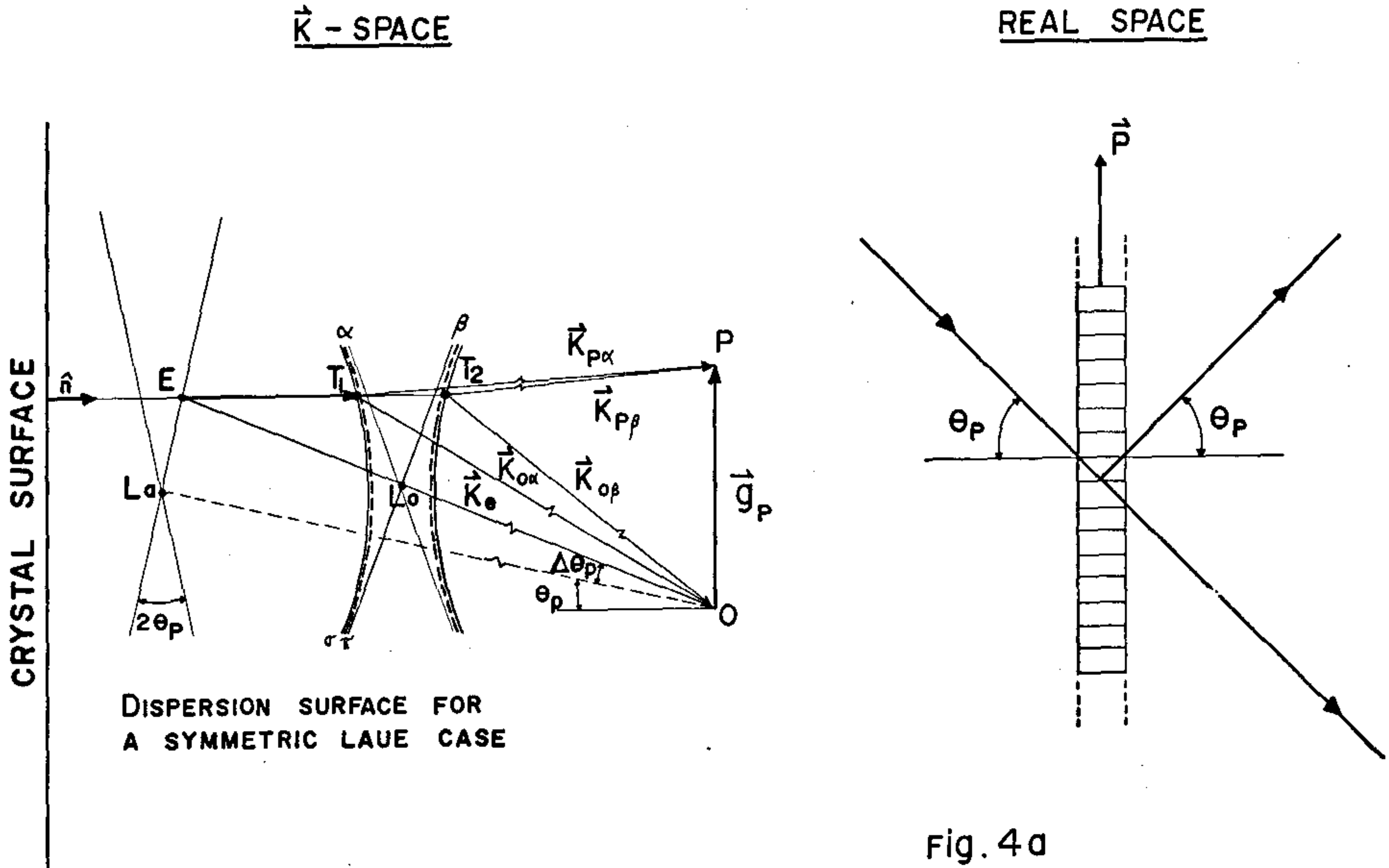
A equação de dispersão para este problema é expressa como:

$$\det \begin{vmatrix} (\frac{\alpha_\sigma}{2}\chi_{\bar{H}}\chi_H - 2\xi_o) & (\frac{\alpha_\sigma}{2}\chi_{\bar{H}}\chi_{H-P} - \chi_{\bar{P}}) \\ & \\ (\frac{\alpha_\sigma}{2}\chi_{P-H}\chi_H - \chi_P) & (\frac{\alpha_\sigma}{2}\chi_{P-H}\chi_{H-P} - 2\xi_P) \end{vmatrix} = 0$$

$$4\xi_o\xi_P - \chi_P\chi_{\bar{P}} - \alpha_\sigma[\xi_o\chi_{P-H}\chi_{H-P} + \xi_P\chi_H\chi_{\bar{H}} \quad \frac{\alpha_\sigma}{2}(\chi_H\chi_{P-H}\chi_{\bar{P}} + \chi_{\bar{H}}\chi_{H-P}\chi_P)] = 0 \quad . \tag{117}$$

Nesta equação o termo $(\chi_H\chi_{P-H}\chi_{\bar{P}} + \chi_{\bar{H}}\chi_{H-P}\chi_P)$ representa a soma de produtos triplos de susceptibilidades (ver no apêndice a relação entre susceptibilidade e fator de estrutura) que contém a informação sobre a fase invariante.

Na aproximação adota é possível expressar os vetores de onda, $\vec{K}_o$ e $\vec{K}_P$, dentro do cristal, em termos da geometria associada à difração de dois feixes sem cometer um erro muito grande. Na fig. (4), O e P correspondem aos pontos da rede re-



$\vec{K}$ - SPACE
REAL SPACE
CRYSTAL SURFACE
$\hat{n}$
E
T_1
T_2
α
β
P
O
L_a
L_o
$\vec{K}_{P\alpha}$
$\vec{K}_{P\beta}$
$\vec{K}_{o\alpha}$
$\vec{K}_{o\beta}$
$\vec{K}_e$
$\vec{g}_P$
$\Delta\theta_P$
θ_P
$2\theta_P$
σ π
DISPERSION SURFACE FOR
A SYMMETRIC LAUE CASE
$\vec{P}$
θ_P
θ_P

Fig. 4a

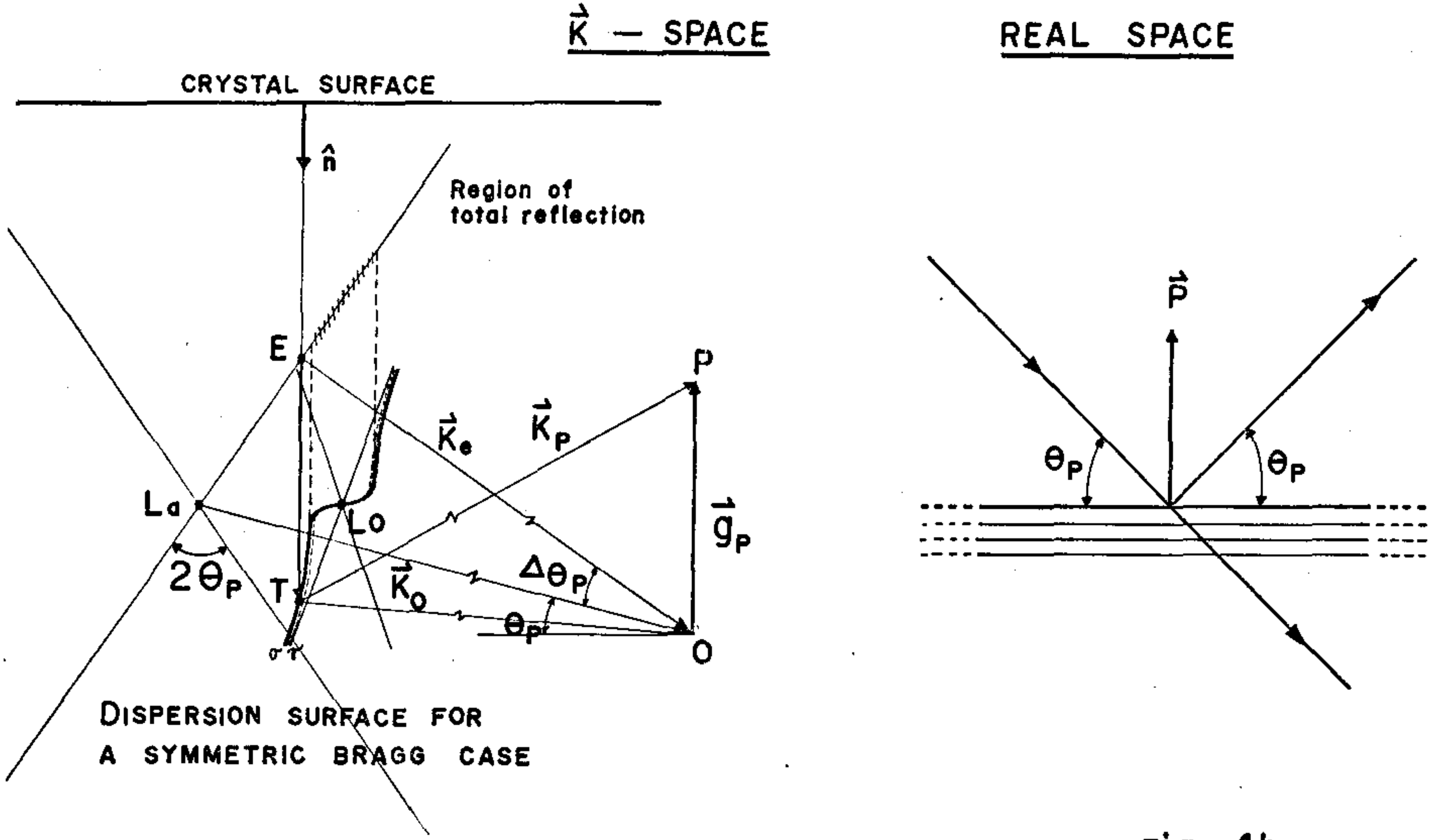

K — SPACE
REAL SPACE
CRYSTAL SURFACE
n̂
Region of
total reflection
E
P
K_e
K_P
La
Lo
g_P
2θ_P
T
K_0
Δθ_P
θ_P
O
DISPERSION SURFACE FOR
A SYMMETRIC BRAGG CASE
P
θ_P
θ_P

Fig. 4b

cíproca associados às reflexões O e P. Os pontos E, T e La correspondem, respectivamente, ao ponto de entrada, ponto de excitação e ao ponto de Laue. A onda incidente é caracterizada pelo vetor de onda $\vec{EO}$, que apresenta um desvio, $\Delta\theta$, do ângulo de Bragg θ_P, correspondente a reflexão P. $\overline{LaE}$ representa a frente de onda da onda incidente, $\overline{LaO} = \overline{LaP} = K_e$, $\overline{EO} = Ke$, $\vec{ET} = Ke\delta\hat{n}$, onde $\hat{n}$ é o vetor normal à superfície cristalina. Os vetores de onda $\vec{K}_o$ e $\vec{K}_P$ dentro do cristal são expressos por

$$\vec{K}_o = \vec{TO} = \vec{EO} - K_e\delta\hat{n} \quad , \tag{118}$$

$$\vec{K}_P = \vec{TP} = \vec{EP} - K_e\delta\hat{n} \tag{119}$$

onde

$$|\vec{EO}| = K_e$$

e

$$|\vec{EP}| = K_e - (\overline{LaE} \sin 2\theta_P) \cong K_e - K_e\Delta\theta \sin 2\theta \quad . \tag{120}$$

Usando essas relações podemos expressar ξ_o e ξ_P em termos do ângulo de Bragg θ_P, do desvio do ângulo de Bragg $\Delta\theta_P$, do fator de acomodação δ e dos cossenos diretores γ_{Gi};

$$2\xi_o = \chi_o - [\frac{K_o^2 - K_e^2}{K_e^2}] \quad ,$$

$$K_o^2 = (\vec{EO})^2 + K_e^2\delta^2 - 2\,\vec{EO}.K_e\delta\hat{n}$$

$$= K_e^2 + K_e^2\delta^2 - 2K_e^2\delta\gamma_o \quad , \qquad \gamma_o = \frac{\vec{EO}}{|\vec{EO}|}\,.\,\hat{n} \quad .$$

Assim,

$$2\xi_o = \chi_o + 2\delta\gamma_o - \delta^2 \quad . \tag{121}$$

$$2\xi_P = \chi_o - [\frac{K_P^2 - K_e^2}{K_e^2}] \quad ,$$

$$K_P^2 = (\vec{EP})^2 + K_e^2\delta^2 - 2\,\vec{EP}.K_e\delta\hat{n} \quad ,$$

$$K_P^2 = (K_e - K_e\Delta\theta_P\sin 2\theta_P)^2 + K_e^2\delta^2 - 2K_e\delta(K_e - K_e\Delta\theta_P\sin\theta_P)\gamma_P \quad ,$$

$$\gamma_P = \frac{\vec{EP}}{|\vec{EP}|}\,.\,\hat{n}$$

Assim, podemos escrever

$$2\xi_P = \chi_o + 2\Delta\theta_P\sin 2\theta_P + 2\delta\gamma_P - (\Delta\theta_P)^2\sin^2 2\theta_P - 2\delta\Delta\theta_P\sin 2\theta_P\gamma_P \quad . \tag{122}$$

Em aproximação de primeira ordem,

$$2\xi_o = \chi_o + 2\delta\gamma_o \tag{123}$$

e

$$2\xi_P = \chi_o + 2\Delta\theta_P\sin 2\theta_P + 2\delta\gamma_P \quad . \tag{124}$$

Expressando o fator de acomodação δ em termos das outras quantidades através da relação (123), e substituindo na equação (124), teremos

$$\xi_P = (1 - \frac{\gamma_P}{\gamma_o}) \frac{\chi_o}{2} + \Delta\theta_P \sin 2\theta_P + \frac{\gamma_P}{\gamma_o} \xi_o \quad . \qquad (125)$$

Definindo,

$$\beta = (1 - \frac{\gamma_P}{\gamma_o}) \frac{\chi_o}{2} + \Delta\theta_P \sin 2\theta_P \quad , \qquad (126)$$

podemos expressar (125) como

$$\xi_P = \beta + \frac{\gamma_P}{\gamma_o} \xi_o \qquad (127)$$

Definimos as susceptibilidades generalizadas $\frac{\chi_{PO,HO}}{4\pi}$ e $\frac{\chi_{OP,OH}}{4\pi}$ como

$$\chi_{PO,HO} = \chi_P - \frac{\alpha_\sigma}{2} \chi_{P-H}\chi_H \qquad (128)$$

e

$$\chi_{OP,OH} = \chi_{\overline{P}} - \frac{\alpha_\sigma}{2} \chi_{\overline{H}}\chi_{H-P} \quad . \qquad (129)$$

Substituindo as expressões (127), (128) e (129) na equação de dispersão (117), ela toma a seguinte forma

$$\xi_o^2 + (\frac{\gamma_o}{\gamma_P})[\beta - \frac{\alpha_\sigma}{4} \chi_{P-H}\chi_{H-P} - \frac{\gamma_P}{4\gamma_o} \alpha_\sigma \chi_H \chi_{\overline{H}}] \xi_o$$

$$- \frac{1}{4} (\frac{\gamma_o}{\gamma_P}) [\beta \alpha_\sigma \chi_H \chi_{\overline{H}} + \frac{\alpha_\sigma^2}{4} \chi_H \chi_{\overline{H}} \chi_{P-H} \chi_{H-P} + \chi_{PO,HO} \chi_{OP,OH}] = 0 \qquad (130)$$

A solução para ξ_o tem a seguinte forma

$$\left.\begin{array}{l}\xi_o^{(1)}\\ \\ \xi_o^{(2)}\end{array}\right\} = \frac{1}{2}(z \mp \sqrt{z^2+q}) + \frac{1}{4}\,\alpha_\sigma \chi_{\bar{H}} \chi_H \qquad (131)$$

onde

$$z = \frac{-\gamma_o}{\gamma_P}\,(\beta - \frac{1}{4}\,\alpha_\sigma \chi_{P-H}\chi_{H-P} + \frac{\gamma_P}{4\gamma_o}\,\alpha_\sigma \chi_H \chi_{\bar{H}}) \qquad (132)$$

$$q = \frac{\gamma_o}{\gamma_P}\,\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH} \qquad . \qquad (133)$$

Como estamos trabalhando com a componente σ da polarização do campo elétrico externo, é conveniente introduzir na notação dos autovalores $\xi_o^{(\ell)}$ o índice associado ao estado de polarização. Assim,

$$\xi_o^{(\ell)} = \xi_{\sigma o}^{(\ell)} \qquad .$$

Os dois autovalores encontrados, $\xi_{\sigma o}^{(1)}$ e $\xi_{\sigma o}^{(2)}$, definem os modos possíveis de propagação de onda. Substituindo esses autovalores na equação (1"),

$$\frac{E_{\sigma P}}{E_{\sigma o}} = \frac{(2\xi_o - \alpha_\sigma/2\ \chi_H\chi_{\bar{H}})}{\frac{\alpha_\sigma}{2}\ \chi_{\bar{H}}\chi_{H-P} - \chi_{\bar{P}}}$$

obtemos os autovalores correspondentes,

$$\chi_{\sigma P}^{(1)} = \frac{E_{\sigma P}^{(1)}}{E_{\sigma o}^{(1)}} = \frac{-z+\sqrt{z^2+q}}{\chi_{OP,OH}} \qquad (134)$$

e

$$X_{\sigma P}^{(2)} = \frac{E_{\sigma P}^{(2)}}{E_{\sigma o}^{(2)}} = \frac{-z - \sqrt{z^2+q}}{X_{OP,OH}} \quad . \qquad (135)$$

Para a componente π da polarização do campo elétrico, procedemos de maneira similar ao procedimento utilizado para a polarização σ.

Solução Geral para a Difração Caso Dois-Feixes Tipo-Bragg Próximo a um Ponto de Três-feixes em um Cristal de Superfícies Paralelas

Uma vez que encontramos dois valores possíveis para ξ_o e para a razão entre amplitudes $X_{\tau G_j}$ dentro do cristal, existem duas ondas incidentes internas e duas ondas difratadas internas para o caso geral. A forma geral para o feixe incidente no interior do cristal pode ser expressa como:

$$\vec{E}_o^{(int)}(\vec{r},t) = e^{i\omega_o t - i2\pi\vec{K}_e\cdot\vec{r}}\left[\vec{E}_o^{(1)} e^{i2\pi\delta(1)K_e T} + \vec{E}_o^{(2)} e^{i2\pi\delta(2)K_e T}\right] \qquad (136)$$

e para o feixe difratado,

$$\vec{E}_P^{(int)}(\vec{r},t) = e^{i\omega_o t - i2\pi(\vec{K}_e+\vec{P})\cdot\vec{r}}\left[\vec{E}_P^{(1)} e^{i2\pi\delta(1)K_e T} + \vec{E}_P^{(2)} e^{i2\pi\delta(2)K_e T}\right] , \qquad (137)$$

onde $\vec{K}_e$ é o vetor de onda incidente no vácuo, $\vec{P}$ é o vetor da rede recíproca e $T = \hat{n}.\vec{r}$.

A onda incidente externa pode ser descrita por

$$\vec{E}_o^{(ext)}(\vec{r},t) = \vec{E}_o^{e}\; e^{i\omega_o t - i2\pi\vec{K}_e\cdot\vec{r}} \qquad (138)$$

e a onda difratada externa

$$\vec{E}_P^{(ext)}(\vec{r},t) = \vec{E}_P^{e}\; e^{i\omega_o t - i2\pi(\vec{K}_e+\vec{P})\cdot\vec{r}} \quad . \qquad (139)$$

Decompondo estas equações vetoriais em escalares, usando o procedimento referenciado em (7 3), temos

$$E_{\tau o}^{(int)}(\vec{r},t) = e^{i\omega_o t - i2\pi\vec{K}_e\cdot\vec{r}}\left[E_{\tau o}^{(1)} e^{-i\phi_1 T} + E_{\tau o}^{(2)} e^{-i\phi_2 T}\right] \; , \qquad (140)$$

$$E_{\tau P}^{(int)}(\vec{r},t) = e^{i\omega_o t - i2\pi(\vec{K}_e+\vec{P})\cdot\vec{r}}\left[X_{\tau P}^{(1)} E_{\tau o}^{(1)} e^{-i\phi_1 T} + X_{\tau P}^{(2)} E_{\tau o}^{(2)} e^{-i\phi_2 T}\right] \qquad *$$

$$E_{\tau o}^{(ext)}(\vec{r},t) = E_{\tau o}^{e}\; e^{i\omega_o t - i2\pi\vec{K}_e\cdot\vec{r}} \qquad (142)$$

e

$$E_{\tau P}^{(ext)}(\vec{r},t) = E_{\tau P}^{e}\; e^{i\omega_o t - i2\pi(\vec{K}_e+\vec{P})\cdot\vec{r}} \qquad (143)$$

onde

$$\phi_1 = -2\pi\delta(1)K_e \quad , \quad \phi_2 = -2\pi\delta(2)K_e \quad ,$$

$$\tau = \sigma \text{ ou } \pi \quad , \quad X_{\tau G_j}^{(\ell)} = \frac{E_{\tau G_j}^{(\ell)}}{E_{\tau o}^{(\ell)}}$$

e

$$\begin{matrix}\delta(1)\\ \\ \delta(2)\end{matrix} = \frac{1}{2\gamma_o}\left(z \mp \sqrt{z^2+q}\right) + \frac{1}{2}\,\alpha_\tau \chi_H \chi_{\bar{H}} - \chi_o) \quad . \qquad (144)$$

A relação (144) foi obtida a partir de (123) e (131).

Condições de Contorno para a Superfície de Entrada e para a Superfície de Saída

A onda incidente externa penetra no meio cristalino através de uma superfície plana constituída pelos pontos que, para um observador nela situado, satisfazem a relação

$$\hat{n}.\vec{r} = 0 \quad .$$

Nesta superfície de entrada (ver apêndice), a onda incidente externa e interna devem coincidir:

$$E_{\tau o}^{(int)}(\vec{r},t) = E_{\tau o}^{(ext)}(\vec{r},t) \quad . \qquad (145)$$

Usando as relações (140) e (142) em (145), temos

$$E_{\tau o}^{(1)} + E_{\tau o}^{(2)} = E_{\tau o}^{e} \quad . \qquad (146)$$

A equação (146) estabelece um vínculo entre as amplitudes das ondas internas incidentes, associadas aos possíveis modos de propagação (definidos pela equação secular), com a amplitude da onda incidente externa. Entretanto, o vínculo encontrado não é suficiente para determinar, em função de um mesmo parâmetro, as amplitudes das ondas internas incidente (140) e difratada (141). Para tanto, é necessário impor uma condição de contorno adicional que permita expressar as grandezas $E_{\tau o}^{(1)}$ e $E_{\tau o}^{(2)}$ em termos de um mesmo parâmetro.

No caso Bragg, a superfície de saída para o feixe difratado corresponde à superfície de entrada. Consequentemente, para a superfície

$$\hat{n}.\vec{r} = T_o$$

a seguinte condição de contorno é imposta

$$E_{\tau P}^{(int)}(\vec{r},t) = E_{\tau P}^{(ext)}(\vec{r},t) = 0 \qquad . \tag{147}$$

Assim,

$$X_{\tau P}^{(1)} E_{\tau o}^{(1)} e^{-i\phi_1 T_o} + X_{\tau P}^{(2)} E_{\tau o}^{(2)} e^{-i\phi_2 T_o} = 0 \qquad . \tag{148}$$

Definindo,

$$C_\ell = C^{(\ell)}(T_o) = e^{-i\phi(\ell)T_o} \qquad ,$$

(148) pode ser escrita como

$$C_1 X_{\tau P}^{(1)} E_{\tau o}^{(1)} + C_2 X_{\tau P}^{(2)} E_{\tau o}^{(2)} = 0 \qquad . \tag{149}$$

A equação (149) define uma relação entre as grandezas $E_{\tau o}^{(1)}$ e $E_{\tau o}^{(2)}$, envolvendo parâmetros conhecidos, C_ℓ e $X_{\tau P}^{(\ell)}$. Usando (149) em (146) obtemos [10]

$$E_{\tau o}^{(1)} = \frac{C_2 X_{\tau P}^{(2)}}{C_2 X_{\tau P}^{(2)} - C_1 X_{\tau P}^{(1)}} E_{\tau o}^{e} \tag{150}$$

e

$$E_{\tau o}^{(2)} = \frac{- C_2 X_{\tau P}^{(1)}}{C_2 X_{\tau P}^{(2)} - C_1 X_{\tau P}^{(1)}} E_{\tau o}^{e} \quad . \tag{151}$$

A amplitude do feixe direto externo (transmitido) é igual a amplitude do feixe direto interno, calculado na superfície

$$\hat{n}.\vec{r} = T_o \quad .$$

Substituindo (150) e (151) em (140) e tomando $T = T_o$, encontramos

$$\frac{E_{\tau o}^{T}}{E_{\tau o}^{e}} = \frac{C_1 C_2 (X_{\tau P}^{(2)} - X_{\tau P}^{(1)})}{C_2 X_{\tau P}^{(2)} - C_1 X_{\tau P}^{(1)}} \tag{152}$$

e para a intensidade

$$\frac{I_{\tau o}^{T}}{I_{\tau o}^{e}} = \left| \frac{C_1 C_2 (X_{\tau P}^{(2)} - X_{\tau P}^{(1)})}{C_2 X_{\tau P}^{(2)} - C_1 X_{\tau P}^{(1)}} \right|^2 \quad . \tag{153}$$

A amplitude do feixe difratado externo é igual a amplitude do feixe difratado interno, calculado na superfície

$$\hat{n}.\vec{r} = 0 \quad .$$

Substituindo (150), (151) em (141) e tomando $T = 0$, encontramos

$$\frac{E_{\tau P}}{E^{e}_{\tau o}} = \frac{X^{(1)}_{\tau P} X^{(2)}_{\tau P}(C_2-C_1)}{C_2 X^{(2)}_{\tau P} - C_1 X^{(1)}_{\tau P}} \qquad , \tag{154}$$

e para a intensidade

$$\frac{I_{\tau P}}{I^{e}_{\tau o}} = \left| \frac{(C_2-C_1) X^{(1)}_{\tau P} X^{(2)}_{\tau P}}{C_2 X^{(2)}_{\tau P} - C_1 X^{(1)}_{\tau P}} \right|^2 \qquad . \tag{155}$$

Uma expressão mais explícita em termos das variáveis z e q pode ser obtida para (155), substituindo os valores das quantidades conhecidas, X's e C's. Assim,

$$\frac{I_P}{I^e_o} = \frac{1}{A}\, b^2\, |X_{PO,HO}|^2 (\mathrm{sen}^2 av + \mathrm{senh}^2 aw) \tag{156}$$

onde

$$A = |q+z^2| + A_1 \mathrm{senh}^2 aw - A_2 \mathrm{sen}^2 av + \frac{1}{2}\sqrt{|A_1^2 - |q|^2|}\ .$$

$$.\mathrm{senh}|2aw| + \frac{1}{2}\sqrt{|A_2^2 - |q|^2|}\ \mathrm{sen}|2av|$$

com

$$A_1 = |q+z^2| + |z|^2 \qquad ,$$

$$A_2 = |q+z^2| - |z|^2 \qquad ,$$

$$v + iw = (q+z^2)^{1/2} \qquad ,$$

$$m + in = q + z^2 \qquad , \tag{157}$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{m^2+n^2} + m} \qquad ,$$

$$w = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{m^2+n^2} - m} \qquad ,$$

$$m = z_r^2 - z_i^2 + qr \qquad ,$$

$$n = 2\, z_r z_i + q_i \qquad ,$$

$$Z = z_r + iz_i \qquad ,$$

$$q = q_r + iq_i \qquad ,$$

$$a = \frac{\pi K_e}{\gamma_o} T_o$$

e

$$b = \frac{\gamma_o}{\gamma_P} \qquad .$$

Difração tipo-Bragg em Cristais Espessos de Superfícies Paralelas

A expressão geral (156) para a razão entre intensidades pode ser simplificada quando o cristal em consideração é bastante espesso de tal forma que os termos $\mathrm{senh}^2 aw$ e $\mathrm{senh}|2aw|$ assumem valores grandes. Com esta suposição ($aw \gg 1$), a forma limite para (156) se apresenta bastante simplificada [10]

$$\frac{I_P}{I_o^e} = \frac{b^2\ |\chi_{PO,HO}|^2}{|q+z^2|+|z|^2+\sqrt{(|q+z^2|+|z|^2)^2-|q|^2}} \qquad . \qquad (158)$$

Esta expressão pode ser posta na seguinte forma alternativa,

$$\frac{I_P}{I_o^e} = b^2 \frac{|\chi_{PO,HO}|^2.[\,|q+z^2|+|z|^2 - \sqrt{(|q+z^2|+|z|^2)^2-|q|^2}\,]}{|q|^2} \qquad (159)$$

Usando

$$q = b\ \chi_{PO,HO}\ \chi_{OP,OH} \quad ,$$

$$|q|^2 = |b|\,|\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}|\,|q|$$

obtemos

$$\frac{I_P}{I_o^e} = \frac{|b|\,|\chi_{PO,HO}|^2.[\,|q+z^2|+|z|^2-\sqrt{(|q+z^2|+|z|^2)^2-|q|^2}\,]}{|\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}|\,|q|} \quad . \qquad (160)$$

Definindo,

$$N = \frac{|\chi_{PO,HO}|^2}{|\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}|} \quad , \qquad (161)$$

$$\rho = zr/M \quad , \qquad (162)$$

$$g = z_i/M \quad , \qquad (163)$$

$$M = \sqrt{|b|}\ \sqrt{Re\{\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}\}} \quad , \qquad (164)$$

$$L = \frac{|q+z^2|+|z|^2}{|q|} \qquad (165)$$

e

$$m_o = \frac{Im\{\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}\}}{Re\{\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}\}} \tag{166}$$

podemos escrever

$$|q+z^2| = |b\ \chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}+M^2(\rho+ig)^2|$$

$$= M^2|\rho^2-g^2-1+i(2\rho g-m_o)|$$

$$|z|^2 = (z_r^2+z_i^2) = M^2(\rho^2+g^2)$$

$$|q| = |b||Re\{\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}\}|1+im_o|$$

$$L = \frac{\sqrt{(\rho^2-g^2-1)^2+(2\rho g-m_o)^2}+(\rho^2+g^2)}{\sqrt{1+m_o^2}} \quad . \tag{167}$$

Assim, a equação (160) pode ser expressa como

$$\frac{I_P}{I_o^e} = |b|N\ [L-\sqrt{L^2-1}] \tag{168}$$

e a potência refletida

$$\frac{P_P}{P_o^e} = \frac{1}{|b|}\frac{I_P}{I_o^e} = N\ [L-\sqrt{L^2-1}\ ] \quad . \tag{169}$$

Utilizando (169) a potência refletida integrada,

$$R_P^\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{P_P}{P_o^e}\, d(\theta-\theta_P) \tag{170}$$

toma a forma

$$R_P^\theta = \frac{N\sqrt{Re\{\chi_{PO,HO}\chi_{OP,OH}\}}}{\sqrt{|b|}\ \text{sen}\ 2\theta_P}\int_{-\infty}^{+\infty}(L-\sqrt{L^2-1}\ )d\rho \quad . \tag{171}$$

Para a mudança da variável de integração utilizamos,

$$\rho = zr/M \quad ,$$

$$z = -b(\beta - \frac{1}{4}\ \alpha_\tau \chi_{P-H}\chi_{H-P} + \frac{1}{4b}\ \alpha_\tau \chi_H \chi_{\overline{H}})$$

$$\beta = (1-1/b)\frac{\chi_o}{2} + \Delta\theta_P \text{ sen } \theta_P$$

$$z = z_r + iz_i = z_r' - b\Delta\theta_P \text{ sen } 2\theta_P + iz_i \quad .$$

Portanto,

$$\rho = \frac{z_r' - b\Delta\theta_P \text{ sen } 2\theta_P}{M}$$

e

$$d(\Delta\theta_P) = \frac{M}{|b| \text{ sen } 2\theta_P}\, d\rho \quad . \qquad (172)$$

Substituindo (172) em (170), obtemos (171).

<u>Solução Geral para a Difração Caso Dois-Feixes Tipo-Laue Próximo a um Ponto de Três-feixes em um Cristal de Superfícies Paralelas</u>

A distinção entre o caso Bragg e Laue é feita através do cosseno diretor associado a onda difratada e caracterizada pela condição de contorno. Anteriormente estudamos o caso Bragg, e a seguir apresentaremos o caso Laue.

Para o caso Laue o cosseno diretor do feixe difrata do é positivo e a condição de contorno adicional é tomada na superfície $\hat{n}.\vec{r} = 0$. Como o feixe difratado emerge na superfície $\hat{n}.\vec{r} = T_o$, para a superfície $\hat{n}.\vec{r} = 0$ temos:

$$E_{\tau P}^{(int)}(\vec{r},t) = E_{\tau P}^{(ext)}(\vec{r},t) = 0 \qquad . \tag{173}$$

Portanto,

$$X_{\tau P}^{(1)} E_{\tau o}^{(1)} + X_{\tau P}^{(2)} E_{\tau o}^{(2)} = 0 \qquad . \tag{174}$$

Usando esta relação e a relação (146) obtemos [10]:

$$E_{\tau o}^{(1)} = \frac{X_{\tau P}^{(2)}}{X_{\tau P}^{(2)} - X_{\tau P}^{(1)}} E_{\tau o}^{e} \tag{175}$$

e

$$E_{\tau o}^{(2)} = \frac{-X_{\tau P}^{(1)}}{X_{\tau P}^{(2)} - X_{\tau P}^{(1)}} E_{\tau o}^{e} \qquad . \tag{176}$$

Substituindo as relações (175) e (176) em (140) e (141), os feixes incidentes e difratados internos ficam determinados. As amplitudes da onda incidente transmitida e da onda difratada externa, são obtidas a partir das ondas correspondentes internas na superfície $\underline{\hat{n}.\vec{r} = T_o}$. Assim, encontramos para a onda incidente transmitida

$$E_{\tau o}^{(ext)}(\vec{r},t) = E_{\tau o}^{(int)}(\vec{r},t) \qquad , \tag{177}$$

$$E_{\tau o}^{T} = E_{\tau o}^{(1)} C_1 + E_{\tau o}^{(2)} C_2 = \frac{X_{\tau P}^{(2)} C_1 - X_{\tau P}^{(1)} C_2}{X_{\tau P}^{(2)} - X_{\tau P}^{(1)}} E_{\tau o}^{e} \tag{178}$$

e para a onda difratada

$$E_{\tau P}^{(ext)}(\vec{r},t) = E_{\tau P}^{(int)}(\vec{r},t) \qquad (179)$$

$$E_{\tau P}^{e} = X_{\tau P}^{(1)} C_1 E_{\tau O}^{(1)} + X_{\tau P}^{(2)} C_2 E_{\tau O}^{(2)} = \frac{X_{\tau P}^{(1)} X_{\tau P}^{(2)} (C_1 - C_2)}{X_{\tau P}^{(2)} - X_{\tau P}^{(1)}} E_{\tau O}^{e} \quad . \qquad (180)$$

Podemos expressar as intensidades correspondentes como

$$\frac{I_{\tau O}^{T}}{I_{\tau O}^{e}} = \left| \frac{X_{\tau P}^{(2)} C_1 - X_{\tau P}^{(1)} C_2}{X_{\tau P}^{(2)} - X_{\tau P}^{(1)}} \right|^2 \qquad (181)$$

e

$$\frac{I_{\tau P}^{e}}{I_{\tau O}^{e}} = \left| \frac{X_{\tau P}^{(1)} X_{\tau P}^{(2)} (C_1 - C_2)}{X_{\tau P}^{(2)} - X_{\tau P}^{(1)}} \right|^2 \quad . \qquad (182)$$

Uma expressão mais explícita pode ser obtida para (182)

$$\frac{I_{\tau P}}{I_{\tau O}^{e}} = b^2 \, |\chi_{PO,HO}|^2 \, e^{-\mu T} \, . \, \frac{\text{sen}^2(av) + \text{senh}^2(aw)}{v^2 + w^2} \qquad (183)$$

onde

$$b = \frac{\gamma_o}{\gamma_P} \quad ,$$

$$T = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_o} + \frac{1}{\gamma_P}\right) T_o \quad , \qquad (184)$$

$$\mu = \mu_o + \sigma_o \quad ,$$

$$\mu_o = - \frac{2\pi K_e}{\gamma_o} \, \text{Im}\{\chi_o\} \quad ,$$

$$\sigma_o = \frac{\pi K_e}{\gamma_o^2} \frac{1}{\left(\frac{1}{\gamma_o} + \frac{1}{\gamma_P}\right)} \left[\frac{\gamma_o}{\gamma_P} I_m(\alpha_\tau \chi_{P-H} \chi_{H-P}) - I_m(\alpha'_\tau \chi_H \chi_{\overline{H}}) \right] .$$

As variáveis v, w e a têm o mesmo significado atribuído em (157). Definindo um novo parâmetro A como

$$A = \frac{\pi K_e T_o}{\sqrt{|\gamma_o \gamma_P|}} \sqrt{\mathrm{Re}\{\chi_{PO,HO} \chi_{OP,OH}\}} \qquad (185)$$

e utilizando as quantidades M, m_o, ρ e g, já definidas, temos:

$$m + in = q + z^2 = M^2 \left[(\rho^2 - g^2 + 1) + i(2\rho g + m_o) \right]$$

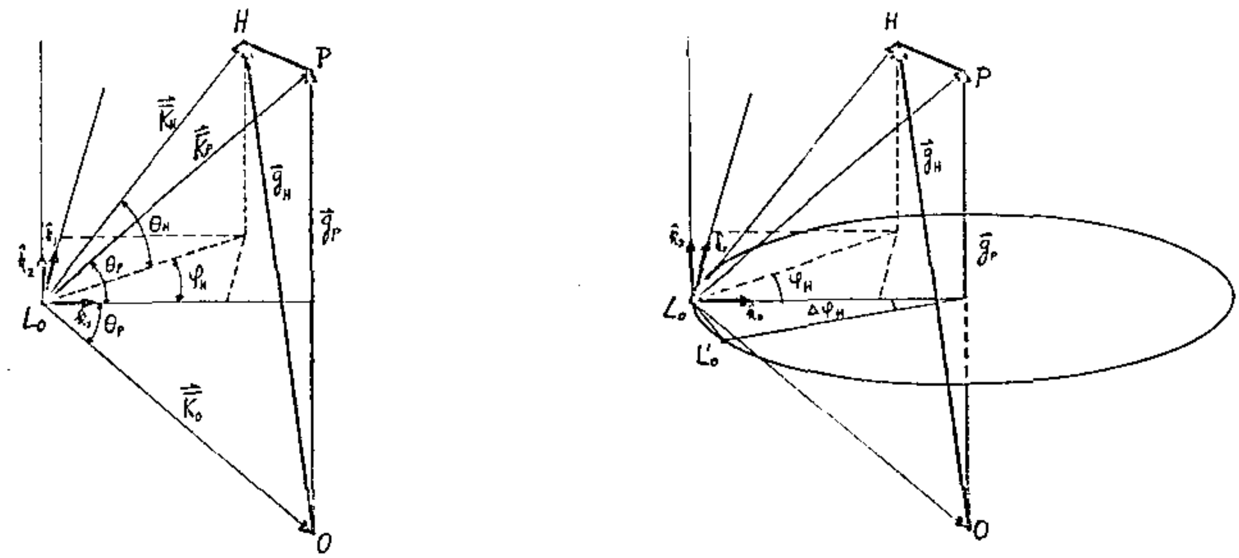
$$v = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{m^2 + n^2} + m}$$

$$w = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{m^2 + n^2} - m}$$

$$\begin{matrix} v \\ \\ w \end{matrix} = \frac{M}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\rho^2 - g^2 + 1)^2 + (2\rho g + m_o)^2} + (\rho^2 - g^2 + 1)} \qquad (186)$$

Relações Geométricas

Na figura a seguir L_o representa o ponto de Lorentz para o caso três-feixes exato. Os versores $\hat{k}_x$, $\hat{k}_y$ e $\hat{k}_z$ definem um sistema de eixos ortogonais tendo o ponto de Lorentz como origem. O plano $\hat{k}_x$-$\hat{k}_z$ coincide com o plano definido pelo ponto de Lorentz e pelo vetor da rede recíproca $\vec{g}_P$. L'_o representa o ponto de Lorentz para o caso dois-feixes próximo ao ponto de três-feixes exato [6.c].



Considerando inicialmente a descrição geométrica para o caso três-feixes exato, temos:

i) Coordenadas do ponto de vínculo (tie point):

$$\vec{T} = (k_x, k_y, k_z)$$

ii) Vetores associados aos pontos da rede recíproca O, P e H cujas origens estão no ponto de Lorentz (o módulo destes vetores correspondem ao módulo do vetor de onda no vácuo corrigido pelo valor médio da susceptibilidade do meio cristalino).

$$\vec{\overline{K}}_o = (\overline{K}' \cos \theta_P, 0, -\overline{K}' \operatorname{sen} \theta_P)$$

$$\vec{K}_P = (\overline{K}' \cos \theta_P, 0, \overline{K}' \operatorname{sen} \theta_P)$$

$$\vec{K}_H = (\overline{K}' \cos \theta_H \cos \varphi_H,\ \overline{K}' \cos \theta_H \operatorname{sen} \varphi_H,\ \overline{K}' \operatorname{sen} \theta_H)$$

onde $\overline{K}' = K_e(1+\chi_o')^{1/2} \cong K_e(1 + \frac{1}{2}\chi_o')$.

A partir de (i) e (ii) podemos escrever os vetores de onda no interior do cristal como:

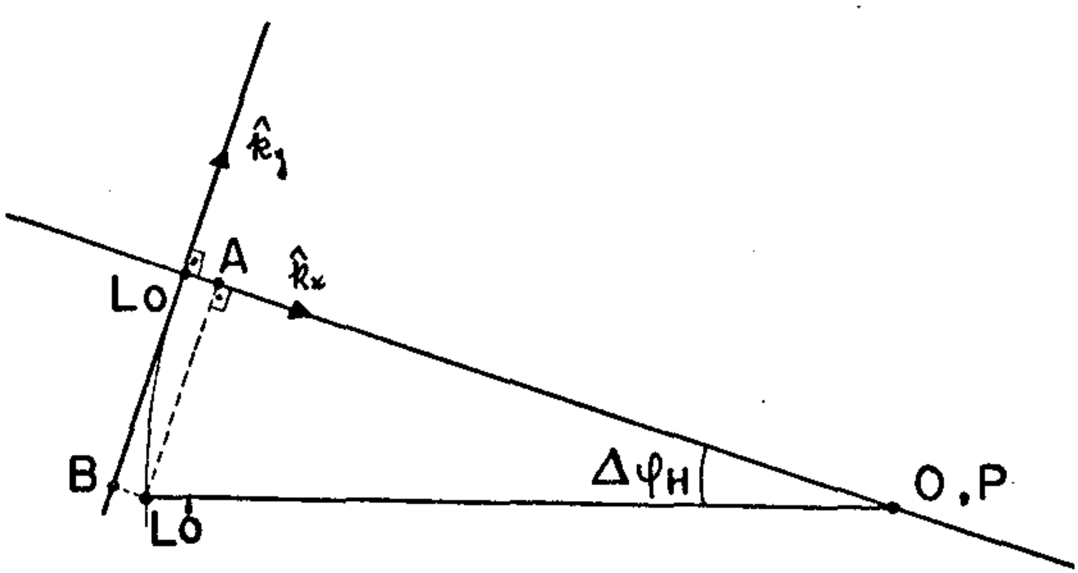
$$\vec{K}_o = (\overline{K}' \cos \theta_P - k_x, -k_y, -(\overline{K}' \operatorname{sen} \theta_P + k_z))$$

$$\vec{K}_P = (\overline{K}' \cos \theta_P - k_x, -k_y, \overline{K}' \operatorname{sen} \theta - k_z)$$

$$\vec{K}_H = (\overline{K}' \cos \theta_H \cos \varphi_H - k_x,\ \overline{K}' \cos \theta_H \operatorname{sen} \varphi_H - k_y\ ,$$

$$\overline{K}' \operatorname{sen} \theta_H - k_z) \quad .$$

Expressamos o caso dois-feixes próximo ao ponto de três-feixes exato, através do desvio do ponto de Lorentz L_o. Nesta descrição os vetores recíprocos $\vec{g}_P$ e $\vec{g}_H$ são considerados fixos e o movimento de rotação em torno do eixo azimutal é transportado para o ponto de Lorentz.



$$\overline{L_oO} = \overline{K}' \cos \theta_P$$

$$\overline{AO} = \overline{K}' \cos \theta_P \cos \Delta\varphi$$

$$\overline{L_oA} = \overline{K}' \cos \theta_P (1-\cos \Delta\varphi_H)$$

$$\overline{L_oB} = \overline{K}' \cos \theta_P \text{ sen } \Delta\varphi_H$$

Para $\Delta\varphi_H$ da ordem de centessimos de grau:

$$1 - \cos \Delta\varphi_H \cong 0 \quad .$$

Considerando o observador em L_o', o desvio do ponto de Lorentz L_o é caracterizado por:

$$\vec{\delta}(\overline{L_o'L_o}) = (0, \overline{K}' \cos \theta_P \text{ sen } \Delta\varphi_H, 0) \quad .$$

Os vetores de onda no interior do cristal para o ponto de Lorentz L_o' ficam determinadas por:

$$\vec{K}_o = (\overline{K}'\cos\theta_P - k_x, -k_y, -(\overline{K}'\text{sen}\theta_P + k_z + iK))$$

$$\vec{K}_P = (\overline{K}'\cos\theta_P - k_x, -k_y, \overline{K}'\text{sen}\theta_P - k_z - iK)$$

$$\vec{K}_H = (\overline{K}'\cos\theta_H \cos\varphi_H - k_x, \overline{K}'(\cos\theta_H \text{sen}\varphi_H + \cos\theta_P \text{sen}\Delta\varphi_H) - k_y \quad ,$$

$$\overline{K}'\text{sen}\theta_H - k_z - iK)$$

Uma outra aproximação é realizada para darmos uma interpretação geométrica à parte real da quantidade ξ_{G_i}:

$$2K_e^2\xi_{G_i} = K_e^2(1+\chi_o)-\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i} =$$

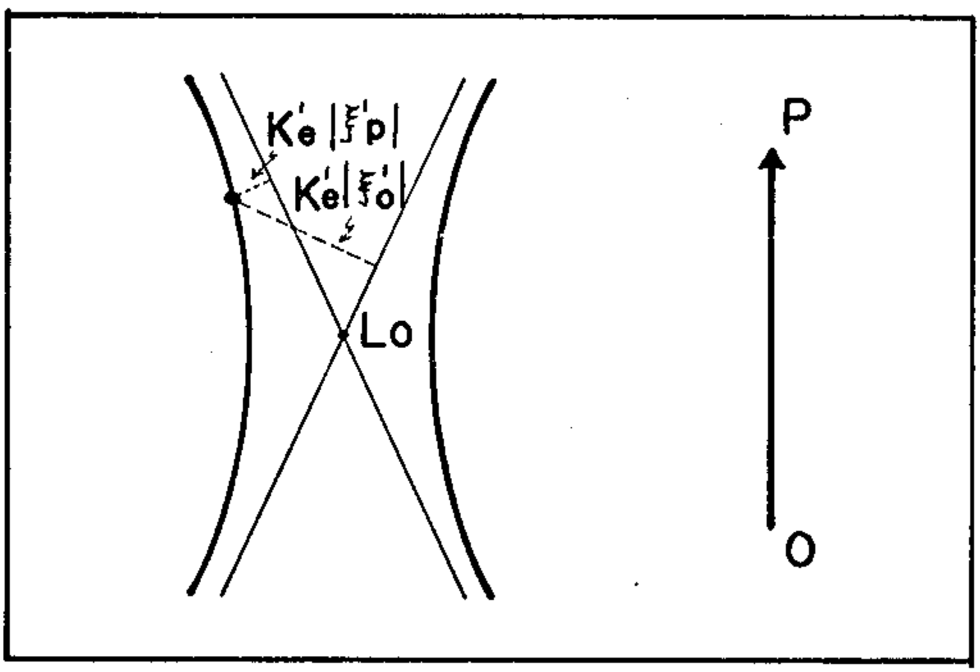
$$= [K_e(1+\chi_o)^{1/2} + (\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i})^{1/2}] \; .$$

$$. \; [K_e(1+\chi_o)^{1/2}-(\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i})^{1/2}]$$

$$\cong 2K_e \; [K_e(1+\tfrac{1}{2}\chi_o) - (\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i})^{1/2}] \qquad .$$

Portanto:

$$K_e\xi_{G_i} = \bar{K} - (\vec{K}_{G_i}.\vec{K}_{G_i})^{1/2} \qquad .$$



$K_e'|\xi_o'|$ e $K_e'|\xi_p'|$ representam os desvios dos módulos dos vetores de onda no interior do cristal associados às reflexões O e P, do módulo do vetor de onda no vácuo corrigido pelo valor médio da susceptibilidade do meio cristalino.

Usando as aproximações que realizamos acima, podemos escrever:

$$K_e\xi_o = \overline{K} - [\overline{K}'^2+k_x^2+k_y^2+2\overline{K}'(-\cos\,\theta_P k_x+\sin\,\theta_P(k_z+iK)) +$$

$$+ (k_z+iK)^2]^{1/2}$$

Em aproximação de primeira ordem:

$$K_e\xi_o \cong \overline{K} - \overline{K}'[1 + \frac{1}{\overline{K}'}(-\cos\,\theta_P k_x+\text{sen}\,\theta_P(k_z+iK))]$$

$$K_e\xi_o = \cos\,\theta_P k_x - \text{sen}\,\theta_P(k_z+iK) + i\,\frac{1}{2}\,K_e\chi_o'' \qquad (187a)$$

De maneira análoga obtemos as seguintes expressões para ξ_P e ξ_H:

$$K_e\xi_P = \cos\,\theta_P k_x+\text{sen}\,\theta_P(k_z+iK)+i\,\frac{1}{2}\,K_e\chi_o'' \qquad (187b)$$

e

$$K_e\xi_H \cong \cos\theta_H\cos\varphi_H k_x + (\cos\theta_H\text{sen}\varphi_H+\cos\theta_P\text{sen}\Delta\varphi_H)k_y$$

$$- \overline{K}'\cos\theta_H\text{sen}\varphi_H\cos\theta_P\text{sen}\Delta\varphi_H+\text{sen}\theta_H(k_z+iK)$$

$$+ i\,\frac{1}{2}\,K_e\chi_o'' \qquad (187c)$$

Com o auxílio da geometria associada à fig. 4a podemos expressar

k_x como:

$$k_x = K_e \Delta\theta_P \operatorname{sen}\theta_P \quad . \tag{188}$$

Somando as equações (187a) e (187b) obtemos

$$K_e(\xi_o+\xi_P) = 2K_e\Delta\theta_P \operatorname{sen}\theta_P\cos\theta_P+iK_e\chi_o''$$

$$\xi_o+\xi_P = \Delta\theta_P\operatorname{sen} 2\theta_P+i\chi_o'' = \tau = \tau'+i\tau''$$

que corresponde à expressão (127) particularizando-a para o caso Bragg.

A terceira equação em (187) relaciona ξ_H com as outras quantidades ξ's:

$$\xi_H \cong \cos\theta_H\operatorname{sen}\varphi_H\cos\theta_P\operatorname{sen}\Delta\varphi_H +$$

$$+ (\cos\theta_H\operatorname{sen}\varphi_H+\cos\theta_P\operatorname{sen}\Delta\varphi_H)k_y/K_e$$

$$+ \frac{\cos\theta_H\cos\varphi_H}{2\cos\theta_P}\tau' - \frac{\operatorname{sen}\theta_H}{2\operatorname{sen}\theta_P}(2\xi_o-\tau)$$

$$+ i\,\frac{1}{2}\,\chi_o''$$

O primeiro e o segundo termo de ξ_H expressam sua dependência com o ângulo azimutal $\Delta\varphi_H$.

A validade da aproximação "caso dois-feixes modificado" é expressa pelas seguintes condições:

i) $\xi_H \gg \xi_o$

ii) $\xi_H \gg \xi_P$

Estas duas condições são equivalentes a:

$$2\xi_H \gg \xi_o + \xi_H = 2\Delta\theta_P \operatorname{sen}\theta_P \cos\theta_P + i\chi_o''$$

Usando (189) na relação acima impomos uma condição a $\Delta\varphi_H$ para que a aproximação seja válida.

III. CÁLCULOS

A intensidade difratada I_P/I_o é função do ângulo azimutal φ e do desvio $\Delta\theta$ do ângulo de Bragg exato θ, para a reflexão primária P. A intensidade integrada $\mathcal{I}_P$ para um dado φ é obtida integrando I_P/I_o sobre $\Delta\theta$. A teoria dinâmica foi empregada para o cálculo da intensidade difratada para vários casos três-feixes do GaAs para radiação MoK_α (λ=0.71069Å) e $CuK\alpha_1$ (λ=1.540562Å). As bordas de absorção K do arsênio e do gálio, 1.0450Å e 1.1958Å, estão localizadas entre os valores do comprimento de onda do $MoK\alpha$ e $CuK\alpha_1$ [11].

A figura (6) mostra as intensidades integrada para a reflexão primária (222) como função do ângulo azimutal φ associado à rotação do vetor recíproco [222] para os casos; (I)(000)(222)(113)/(11$\bar{1}$) com $\psi_+ = 287^o$ e $\psi_- = 98^o$ para $CuK\alpha_1$, e $\psi_+ = 302^o$ e $\psi_- = 116^o$ para $MoK\alpha$; e (II)(000)(222)($\bar{1}\bar{1}$1)/(331) com $\psi_+ = 98^o$ e $\psi_- = 287^o$ para $CuK\alpha_1$, e $\psi_+ = 116^o$ e $\psi_- = 303^o$ para $MoK\alpha$. O integral sobre $\Delta\theta$ é realizado para as posições de entrada (iN). Os índices de Miller, O,P,H/P-H, representam o caso três-feixes. Os perfis de linha para $CuK\alpha_1$ ($\lambda > \lambda_E$), são mostrados na fig. (6.a), e são independentes dos sinais do sen ψ_+.

Quando $\lambda > \lambda_E$ a parte imaginária F_o''(*) do fator de estrutura do feixe direto cresce. Este aumento de F_o'' permite, através de algum mecanismo que ainda não está determinado analiticamente para cristais acêntricos, que o sen ψ_+ (ou o sen ψ_-) se manifeste no perfil de linha. Para λ = 0.71069Å, o valor de

(*) Ver apêndice.

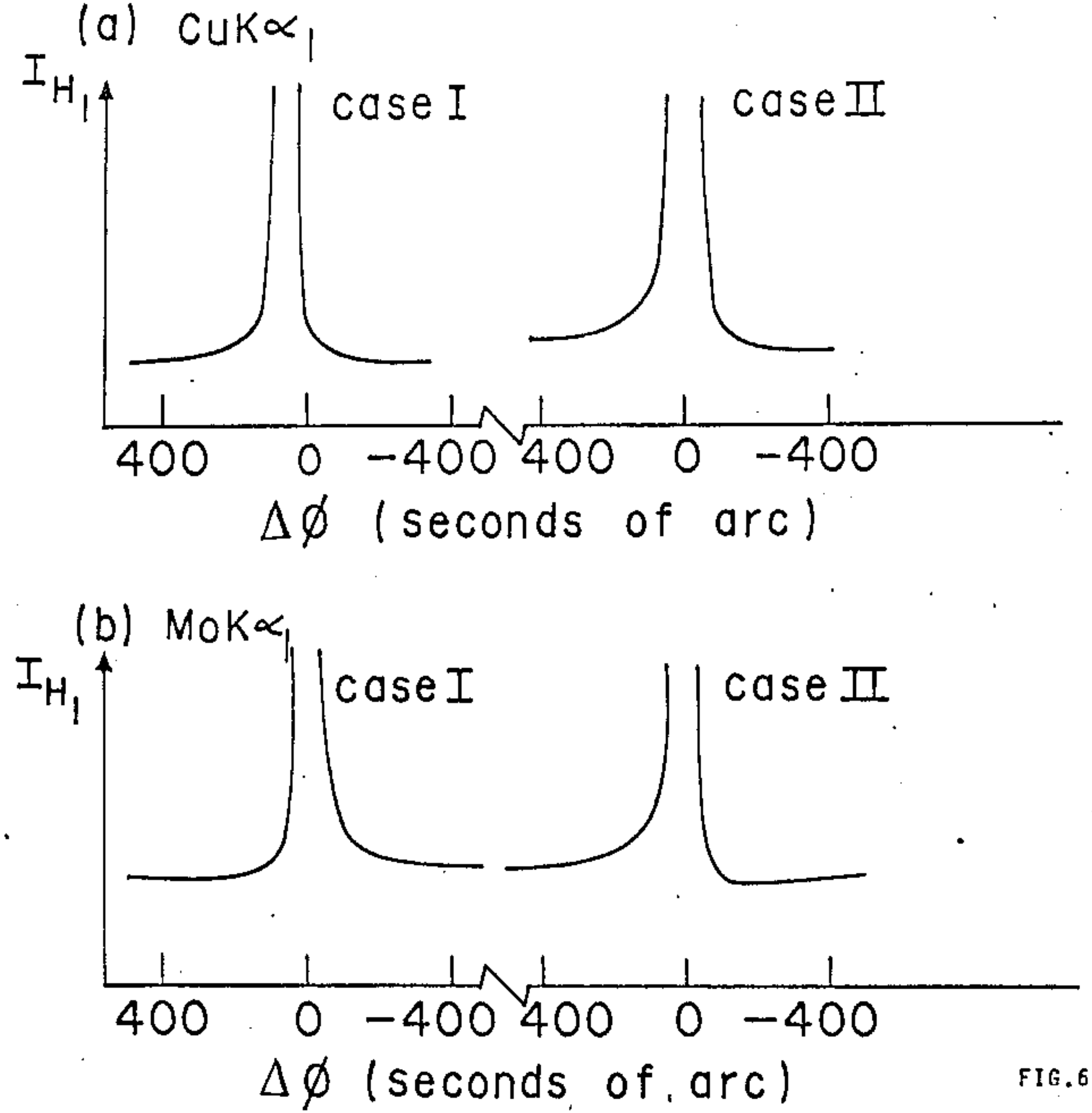

(a) CuKα_1
I_{H_1}
case I
case II
400
0
−400
400
0
−400
$\Delta\phi$ (seconds of arc)
(b) MoKα_1
I_{H_1}
case I
case II
400
0
−400
400
0
−400
$\Delta\phi$ (seconds of arc)

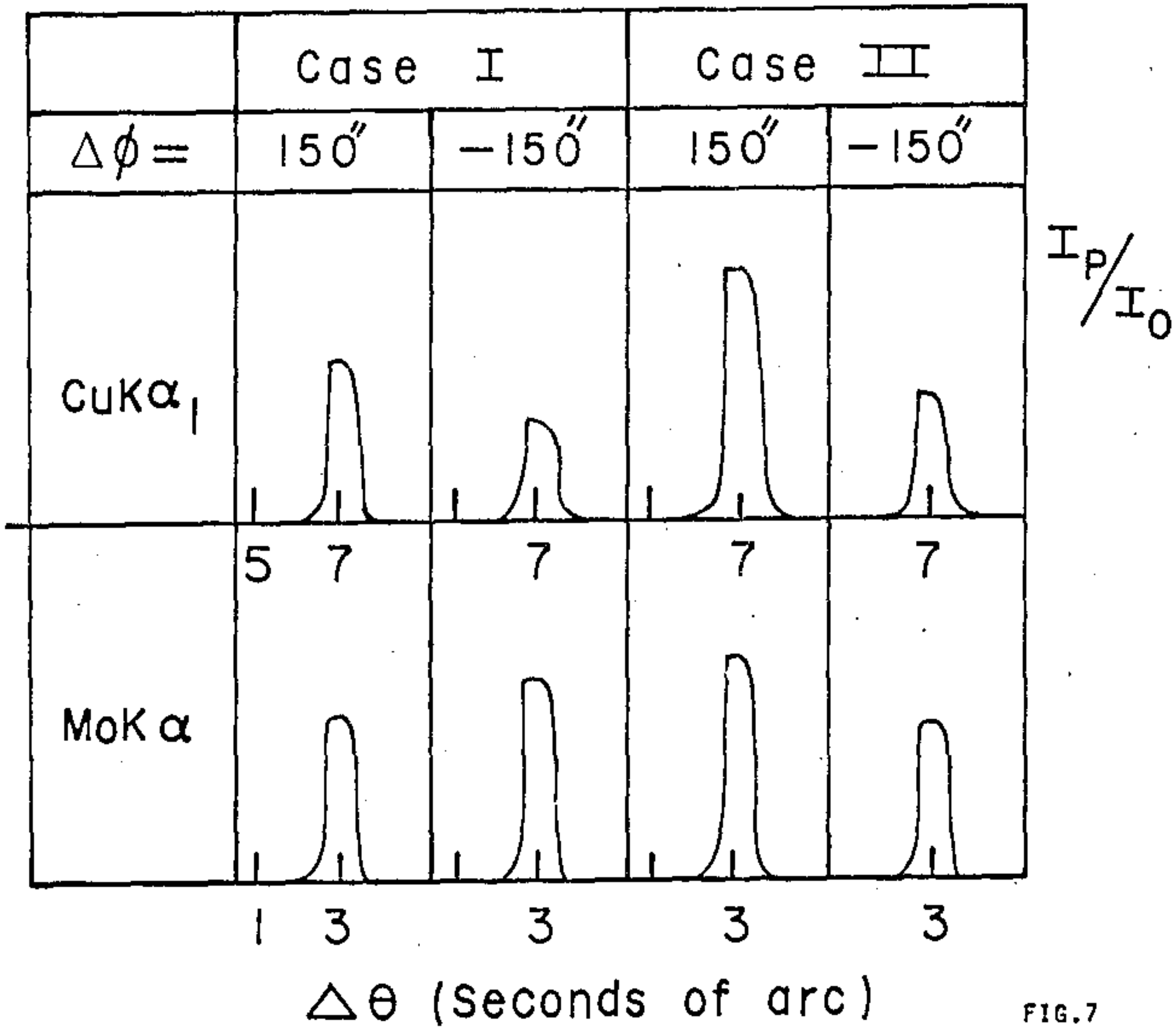
FIG.6

F_o'' é 14.47 elétrons, que é aproximadamente duas vezes o valor de F_o'' (= 7.13) para $CuK\alpha_1$. Esta diferença, sem dúvida, torna o perfil de linha sensível ao sen ψ_+ como mostra a figura (6.b). Para ratificar esta influência, a intensidade integrada $\mathcal{I}_p$ foi calculada para dois pontos do perfil de linha da figura (6), $\Delta\varphi$ = ±150", simétricos com relacão ao máximo de intensidade. A figura (7) mostra a distribuição de intensidade sobre $\Delta\theta$ em $\Delta\varphi$ = ± 150", para os dois casos na posição de entrada para radiação $CuK\alpha_1$ e $MoK\alpha$. A assimetria da intensidade integrada com relação a $\Delta\varphi$, mostra claramente a sua dependência com a fase invariante e com a rotação da rede. Como exemplo, para a posição de entrada, o máximo da intensidade integrada em $\Delta\varphi$ = 150" é sempre maior que a calculada em $\Delta\varphi$ = -150" para os dois casos, usando radiação $CuK\alpha_1$. Assim nenhuma informação sobre a fase invariante ψ_+ pode ser extraída desta assimetria. Por outro lado, para $MoK\alpha$ o máximo da intensidade integrada para o caso (I) em $\Delta\varphi$ = -150" é maior que a calculada em $\Delta\varphi$ = 150", enquanto a situação é oposta para o caso (II). Esta inversão na assimetria do máximo da intensidade integrada, é interpretada como sendo devido ao sinal do sen ψ_+.

Quando realizamos o mesmo procedimento para a posição de saída o resultado é o mesmo porém a assimetria dos máximos da intensidade integrada é oposta com relação à situação anterior.

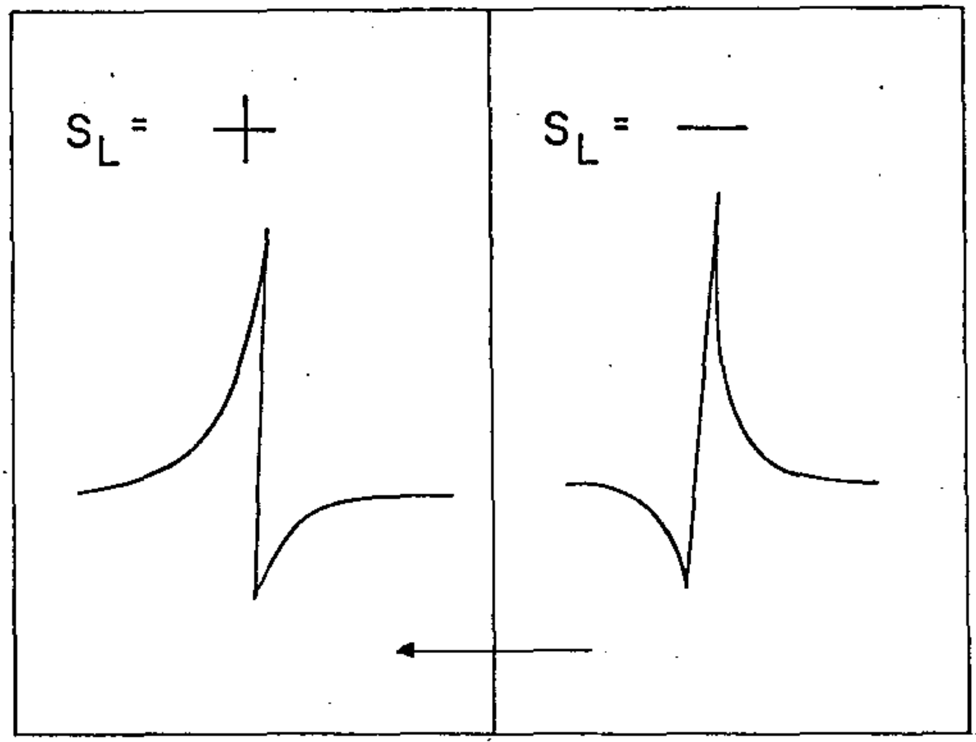
Estas considerações e cálculos teóricos, nos levam a concluir que a relação entre os sinais do sen ψ_+, de S_R e S_L é satisfatoriamente expressa por

$$S_P = \text{sign (sen } \psi_+) = S_L S_R$$

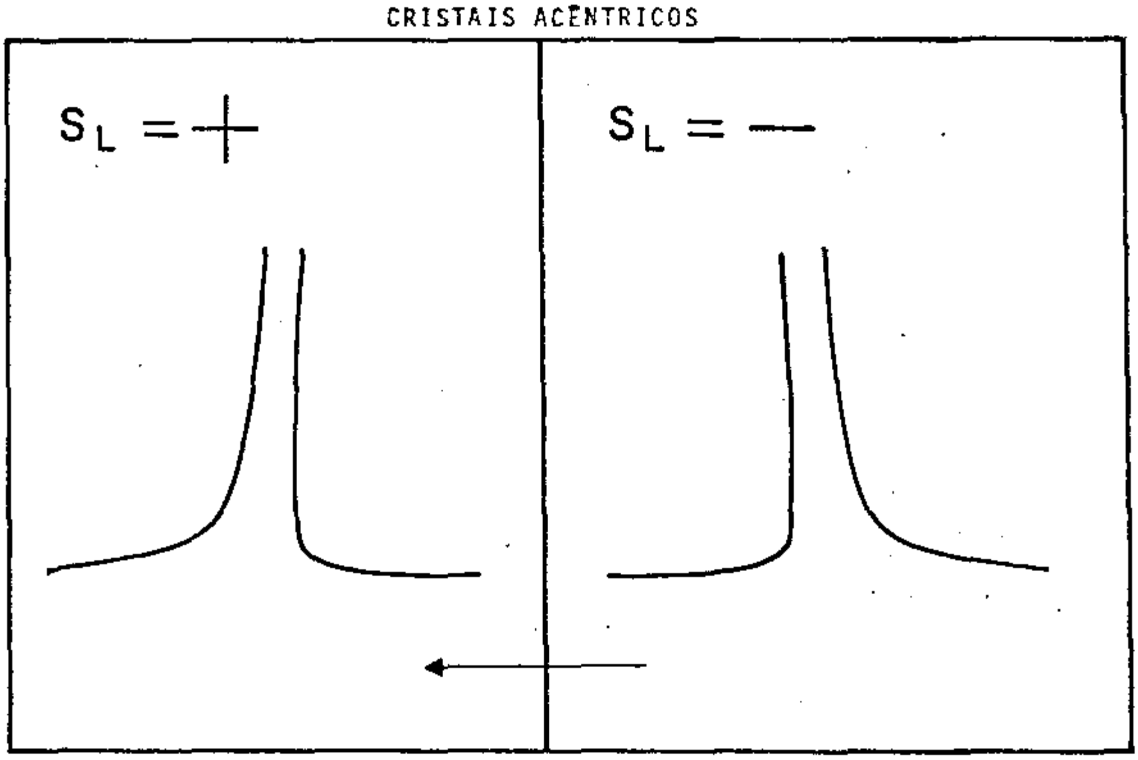

Case I
Case II
Δφ =
150″
−150″
150″
−150″
I_P/I_O
CuKα1
MoKα
5
7
1
3
Δθ (Seconds of arc)
FIG.7

onde o sinal S_L, associado ao perfil de linha, está definido na fig. (8.a e 8.b) e o sinal S_R é definido como positivo para a posição de entrada (IN) e negativo para a posição de saída (OUT).

CRISTAIS CENTROSSIMÉTRICOS



CRISTAIS ACÊNTRICOS



As setas indicam como devem ser feitas as leituras da assimetria dos perfis.

FIG.8

IV. EXPERIMENTAL

IV.1 - Descrição da Difração Múltipla

O fenômeno da difração múltipla de raio-X é caracterizado pela existência simultânea de mais de dois feixes difratados pela amostra cristalina. Este fenômeno pode ser obtido sistematicamente em laboratório escolhendo, inicialmente, um vetor de interesse da rede recíproca que define uma direção cristalográfica e um espaçamento interplanar no espaço real. Definido este parâmetro e conhecendo o comprimento de onda da radiação incidente sobre o cristal estamos habilitados, em princípio, a posicionar o cristal em condição de Bragg para a direção cristalográfica e espaçamento interplanar especificados. Desta forma é possível obter o caso de difração mais simples e usual conhecido como "difração caso dois-feixes" ou "difração simples" onde estão envolvidos apenas o feixe direto e o feixe difratado (feixe primário). Uma vez obtida à difração simples, precisamos alinhar a direção cristalográfica escolhida a um eixo de rotação estabelecido pela montagem experimental (eixo aximutal χ). Feito o alinhamento, giramos o cristal em torno do eixo azimutal e monitoramos continuamente o feixe primário que está em condição de Bragg para qualquer posição angular χ do cristal. Durante o giro a intensidade do feixe primário monitorado é modulada em posições bem específicas, acusando a existência de algum fenômeno paralelo. Para estas posições a intensidade do feixe primário pode aumentar (efeito Umweganregung) ou diminuir (efeito Aufhellung) [14]. A intensidade monitorada durante todo o giro é registrada e o resultado deste registro é o diagrama de difração múltipla.

A modulação da intensidade do feixe primário para posições angulares χ bem específicas, é interpretada como a ocorrência simultânea de vários feixes difratados, ou seja, para aquela posição específica do cristal a lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por mais de um conjunto de planos cristalográficos.

A descrição geométrica deste fenômeno é feita utilizando o conceito de rede recíproca e a esfera de Ewald. Esta esfera é um instrumento para a interpretação geométrica do fenômeno no espaço dos momentos, entretanto, ela também define uma relação entre a rede real do cristal e a sua rede recíproca. Quando giramos a rede real em torno de uma direção, a rede recíproca também sofre uma rotação em torno da mesma direção. O raio desta esfera é definido como o recíproco do comprimento de onda (corresponde à magnitude K do vetor de onda) e a origem da rede recíproca pela intersecção entre o feixe direto e a superfície da esfera. A lei de Bragg é satisfeita quando um ponto da rede recíproca, associado a um conjunto de planos cristalográficos, está sobre a superfície da esfera de Ewald.

Nas situações em que mais de um ponto da rede recíproca está sobre a superfície da esfera de Ewald (além do ponto definido como origem da rede) temos o fenômeno da difração múltipla. Isto significa que no espaço real existe, nesta situação, mais de um conjunto de planos cristalográficos satisfazendo simultaneamente a lei de Bragg (fig. 2).

Num experimento de difração múltipla caso três-feixes tipo-Bragg, o cristal é posicionado para a reflexão Bragg G_1 (reflexão primária) e em seguida é girado em torno do vetor da rede recíproca $\vec{g}_1$ para trazer um segundo ponto da rede recíproca G_2 (reflexão secundária) sobre a superfície da esfera de Ewald. Esta situação define um caso de difração múltipla de três-feixes tipo-Bragg. Um dos aspectos importantes salientado na introdução referia-se ao sinal S_R associado ao sentido de rotação. Ao efetuarmos a rotação da rede recíproca em torno do vetor recíproco $\vec{g}_1$, o ponto da rede recíproca G_2 pode estar entrando ou saindo da esfera de Ewald a depender de sua posição inicial; interno ou externo à esfera de Ewald. O sinal S_R é definido como positivo para a posição de entrada (IN) e negativo para a posição de saída (OUT).

Quando realizamos um giro completo em torno do vetor primário, casos de difração múltipla de mais de três-feixes irão surgir. Porém, o nosso interesse específico para o problema se restringe aos casos três-feixes e por este motivo, somente os casos três-feixes foram selecionados para estudo.

Arranjo Experimental

O arranjo experimental consiste de um gerador de raio-X, de um sistema de colimação, e de um difratômetro de quatro-eixos para monocristal.

As experiências foram realizadas utilizando dois geradores de raio-X; Rigaku-Rotaflex e o Rigaku-Microflex. O Rotaflex é um gerador cujo alvo (anodo) é rotatório. Este alvo é cilíndrico e por estar em rotação, a parte de sua superfície exposta ao feixe de elétrons de geometria linear, é continuamente renovada e resfriada. Esta característica torna o Rotaflex um gerador convencional de alta potência (12 KW). Nes te sistema o anodo e o filamento podem operar em duas posições alternativas; na posição horizontal ou na vertical. Na posição horizontal a dimensão focal efetiva do feixe de raio-X no ângulo de take-off (posição angular correspondente ao máximo de intensidade da radiação emitida pelo alvo) é muito pequena (200 µm x 200 µm) e esta situação é descrita como "foco pontual". Na posição vertical o feixe de raio-X passa a ter uma geometria linear e a descrevemos como "foco linear". No nosso trabalho usamos a geometria "foco pontual".

Um anodo de Cu foi utilizado na obtenção de um diagrama de difração múltipla para a radiação $CuK\alpha_1$. Precisávamos também de um diagrama para radiação $MoK\alpha_1$, porém, so dispunhámos de dois anodos rotatórios, Cu e Fe. Então, como alternativa, resolvemos utilizar o gerador Microflex que tinha disponível um alvo de Mo.

O Microflex é um gerador de alvo fixo e de baixa potência (0.2 KW). Sua principal característica é a pequena área transversal do feixe de elétrons que incide sobre o alvo (este feixe é colimado por um campo magnético), gerando um feixe de raio-X com foco efetivo no ângulo de take-off da ordem de 50 µmx50 µm.

O difratômetro de quatro-eixo é um sistema caracterizado por quatro eixos independentes entre si; $\theta(\omega)$, 2θ, χ e ϕ (fig. 9). Sobre o eixo-ϕ é montada uma "cabeça goniométrica" que dispõe de dois eixos horizontais ortogonais e de duas translações ortogonais. Este grande número de movimentos é necessário para posicionarmos o cristal em condição de Bragg, para posicionarmos o detetor em condições de monitorar a reflexão e para efetuarmos um alinhamento refinado indispensável para a obten-

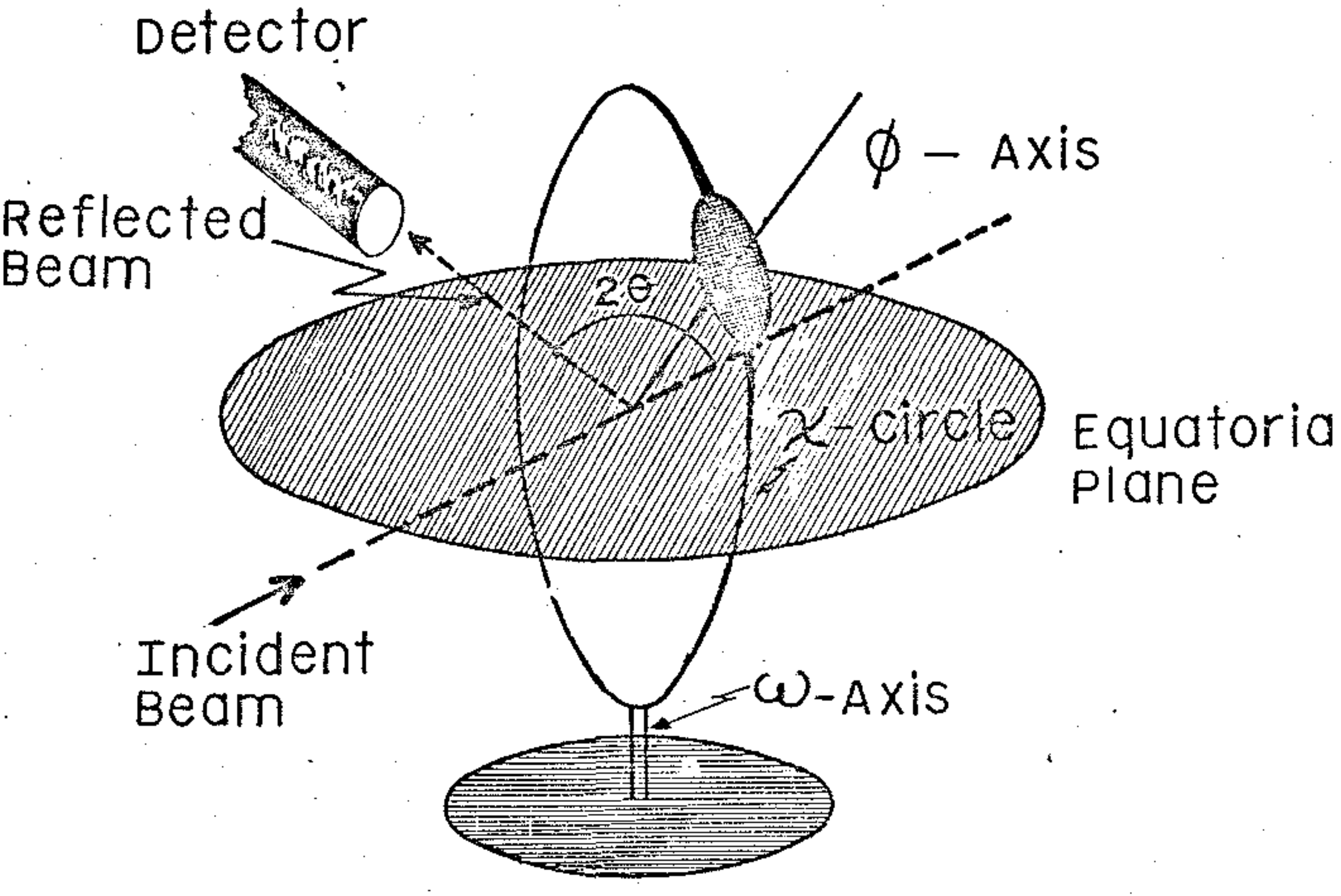

Detector
Reflected
Beam
φ - Axis
2θ
χ-circle
Equatorial
Plane
Incident
Beam
ω-Axis

Fig. 9

ção de difração múltipla. Para os dois comprimentos de onda já mencionados, o mesmo difratômetro e sistema de colimação foi usado, limitando a divergência do feixe de raio-X em 4 minutos de arco para $CuK\alpha_1$ e 2 minutos de arco para $MOK\alpha_1$.

Diagrama de Difração Múltipla

Girando continuamente o cristal em torno da direção especificada pelo vetor primário $\vec{G}_1$ e monitorando a intensidade da reflexão primária, podemos registrar todos os casos possíveis de reflexões simultâneas. Cada diagrama de difração múltipla é característico da reflexão primária escolhida, da simetria que o monocristal apresenta na direção do vetor primário e do comprimento de onda da radiação incidente que define o raio da esfera de Ewald e, consequentemente, os pontos que podem satisfazer a lei de Bragg.

Se o eixo de rotação do cristal corresponder a uma direção de alta simetria cristalina, uma rotação de alguns graus será suficiente para registrar todas as reflexões simultâneas não equivalentes que podem ocorrer. À medida que o cristal continua a girar, o padrão característico obtido é repetido. Conhecendo a simetria do eixo de rotação e tendo em mente que cada ponto da rede recíproca entra e sai da esfera de Ewald, é possível determinar o intervalo angular correspondente a este padrão característico. Porém, é mais fácil reconhecer este intervalo a partir do próprio diagrama.

De posse do diagrama de difração múltipla é necessário indexá-lo, isto é, precisamos identificar os conjuntos de planos (ou pontos da rede recíproca) correspondentes aos di versos picos que constam no diagrama [14]. É importante ressaltar que na maioria das vezes não é possível indexar de forma absoluta os diagramas de difração múltipla obtidos devido à simetria que eles apresentam, ou seja, devido às reflexões equivalentes por eles apresentadas como, por exemplo, no caso cúbico. O procedimento mais usual para a indexação é definir um vetor de referência perpendicular ao vetor primário e escolher para origem $\varphi = 0^{\circ}$, a posição em que o vetor de referência coincide com o plano de incidência (fig. 10). Nesta descrição geométrica $\vec{g}_{ref}$ refere-se ao vetor referência, $\vec{g}_{H_\perp}$ à componente vetorial do vetor recíproco $\vec{g}_H$, perpendicular ao vetor $\vec{g}_P$. α corresponde ao ângulo formado entre os vetores $\vec{g}_{ref}$ e $\vec{g}_{H_\perp}$

$$\cos\alpha = \frac{\vec{g}_{ref}\cdot\overline{g_{H_\perp}}}{|\vec{g}_{ref}|\,|\vec{g}_{H_\perp}|} \quad ,$$

β ao ângulo formado entre o plano definido pelo ponto de entrada (IN) (ou saída (OUT)) e pelo vetor primário, e o plano de incidência. φ_{IN} e φ_{OUT} determinam quanto devemos girar o vetor de referência em torno do eixo azimutal para trazer o ponto recíproco H da sua posição inicial PI (quando o vetor de referência coincide com o plano de incidência) para a posição de entrada (IN) ou saída (OUT), respectivamente. As projeções (a) e (b) correspondem às situações em que a posição inicial do ponto recíproco H é externa ou interna à esfera de Ewald. Para a primeira situação:

$$\varphi_{IN} = \alpha-\beta$$

$$\varphi_{OUT} = \alpha+\beta, \qquad (a)$$

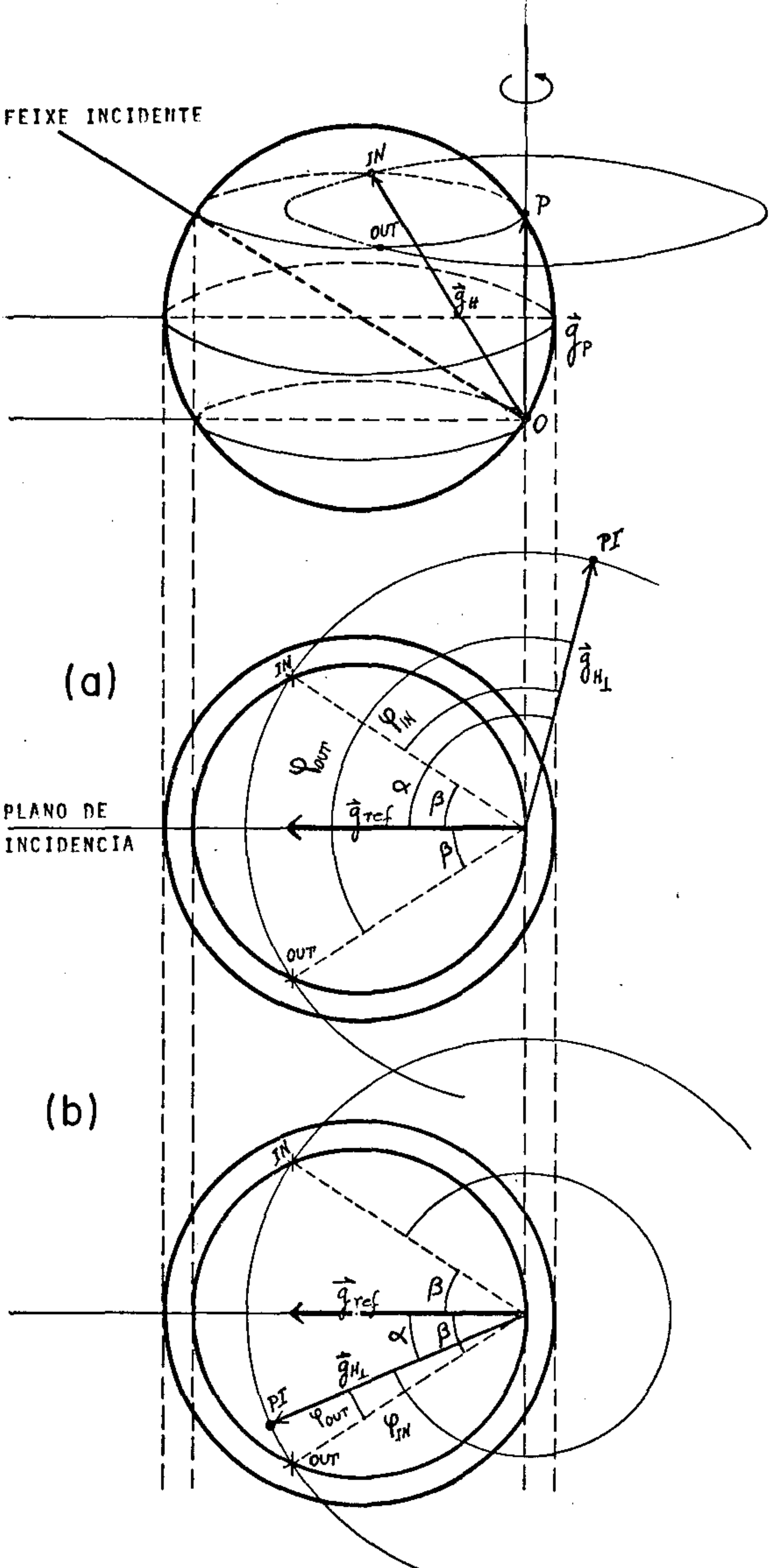

FEIXE INCIDENTE
IN
P
OUT
$\vec{g}_H$
$\vec{g}_P$
O
PI
$\vec{g}_{H\perp}$
(a)
IN
φ_{IN}
φ_{OUT}
α
β
PLANO DE
INCIDENCIA
$\vec{g}_{ref}$
β
OUT
(b)
IN
β
$\vec{g}_{ref}$
α
β
$\vec{g}_{H\perp}$
PI
φ_{OUT}
φ_{IN}
OUT

FIG.10

$$\beta = \frac{\varphi_{OUT}-\varphi_{IN}}{2}$$

e para a segunda:

$$\varphi_{IN} = 360^{o} - \beta - \alpha$$

$$\varphi_{OUT} = \beta - \alpha \qquad \text{(b)}$$

$$\beta = \frac{\varphi_{OUT}-\varphi_{IN}}{2} + 180^{o}$$

Os ângulos β, φ_{IN} e φ_{OUT}, associados a todos os pontos da rede recíproca que podem satisfazer a lei de Bragg (definidos pelo comprimento de onda da radiação incidente que determina o raio da esfera de Ewald) constam na listagem do programa de indexação (fig. 11). Utilizando as relações (a) e (b), e a listagem, podemos identificar para cada ponto da rede recíproca se é o "ângulo azimutal" ou o "ângulo azimutal associado", que corresponde à posição de entrada (ou saída) e vice versa. Como exemplo ilustrativo, apresentamos uma parte (os cem graus iniciais) do programa de indexação para o silício utilizando radiação $CuK\alpha_1$ e apresentando o vetor $(\bar{1}10)$ como o vetor de referência. Através das relações (a) e (b) é fácil identificar que o "ângulo azimutal" associado ao ponto (311) corresponde à posição de entrada e ao ponto (133) à posição de saída.

Todo diagrama de difração múltipla apresenta dois tipos de espelhos correspondentes aos extremos do padrão que é repetido no diagrama. Para o silício, o diagrama apresenta espelhos do tipo 0^{o} e do tipo 30^{o}. A indexação do diagrama é iniciada com a identificação destes espelhos. Entretanto, existe am-

WAVELENGTH = 1.540562 LATTICE CONSTANT = 5.430100 ROTATION VECTOR : 2. 2. 2. REFERENCE VECTOR : -1. 1. 0.

H			P-H			AZIMUTH ANG WRT REF VEC				ASSOC AZIM ANG	BETA	DELTA A/A (FOR .001 DEG)
2.	2.	0.	0.	0.	2.	0.00000	0	0	0	180.00000	90.00000	0.100000E+01
-3.	1.	3.	5.	1.	-1.	1.03659	1	2	12	260.75021	50.14319	0.158578E-04
-2.	0.	2.	4.	2.	0.	2.56896	2	34	8	237.43106	62.56895	0.255065E-04
0.	2.	4.	2.	0.	-2.	2.56896	2	34	8	237.43106	62.56895	0.255065E-04
-2.	2.	4.	4.	0.	-2.	3.79593	3	47	45	257.99088	52.90253	0.175065E-04
1.	1.	-1.	1.	1.	3.	5.72421	5	43	27	174.27579	84.27579	0.132071E-03
-4.	2.	2	6.	0.	0.	7.06782	7	4	4	292.93216	37.06783	0.100008E-04
0.	4.	4.	2.	-2.	-2.	7.06782	7	4	4	292 93219	37.06782	0.100008E-04
-2.	4.	4.	4.	-2	-2.	7.06783	7	4	4	292 93219	37.06782	0.100008E-04
-2.	0.	0.	4.	2	2.	7.06783	7	4	4	292.93219	37.06782	0.100008E-04
-3.	5.	3.	5.	-3.	-1.	7.99167	7	59	30	319.80411	24.09378	0.592029E-05
-1.	3.	-3.	3.	-1.	5.	11.44794	11	26	53	86.76529	37.65868	0.102169E-04
-4.	4.	2.	6.	-2.	0.	11.61983	11	37	11	316.17593	27.72195	0.695701E-05
-3.	1.	-1.	5.	1.	3.	11.77774	11	46	40	348.22226	11.77774	0.276037E-05
1.	5.	3.	1.	-3.	-1.	11.77778	11	46	40	348 22223	11.77777	0.276037E-05
-1.	1.	3.	3.	1.	-1.	13.26620	13	15	58	226.73380	73.26620	0.440330E-04
-4.	2.	0.	6.	0.	2.	14.31573	14	18	57	323.89746	25.20913	0.623230E-05
-3.	3.	3.	5.	-1.	-1.	15.71866	15	43	7	284.28134	45.71866	0.135752E-04
0.	6.	-2.	2.	-4.	4.	16.17593	16	10	33	71.61981	27.72194	0.695701E-05
2.	4.	-2.	0.	-2	4.	17.99088	17	59	27	123 79593	52.90253	0.175065E-04
-3.	1.	1.	5.	1.	1.	19.58554	19	35	8	280.41446	49.58554	0.155476E-04
-1.	5.	-3.	3.	-3.	5.	19.80411	19	48	15	67.99164	24.09377	0.592029E-05
1.	3.	-3.	1.	-1.	5.	20.75021	20	45	1	121.03661	50.14319	0.158578E-04
-2.	6.	2.	4.	-4.	0.	22.87403	22	52	27	337.12598	22.87403	0.558524E-05
-4.	4.	0.	6.	-2.	2.	22.87404	22	52	27	337.12598	22.87403	0.558524E-05
2.	2.	-2.	0.	0.	4.	23.51324	23	30	48	156 48674	66.48675	0.304280E-04
2.	6.	0.	0.	-4.	2.	23.89746	23	53	51	74.31973	25.20914	0.623230E-05
-2.	6.	-2.	4.	-4.	4.	25.87003	25	52	12	34.12997	4.12997	0.955944E-06
1.	5.	-3.	1.	-3.	5.	26.61417	26	36	51	93.38580	33.38582	0.872471E-05
3.	3.	-1.	-1.	-1.	3.	26.66876	26	40	8	153 33127	63.33125	0.263583E-04
-1.	5.	3.	3.	-3.	-1.	26.76528	26	45	55	311.44791	37.65869	0.102169E-04
3.	3.	1.	-1.	-1.	1.	29.91412	29	54	51	150.08586	60.08587	0.230099E-04
1.	3.	3.	1.	-1.	-1.	30.08586	30	5	9	269.91415	60.08585	0.230099E-04
3.	5.	-1.	-1.	-3.	3.	33.23471	33	14	5	108 55208	37.65868	0.102169E-04
-1.	3.	3.	3.	-1.	-1.	33.33126	33	19	53	266 66873	63.33127	0.263583E-04
-3.	5.	1.	5.	-3.	1.	33.38583	33	23	9	326 61417	33.38583	0.872471E-05
-2.	6.	-2.	4.	-4.	4.	34.12997	34	7	48	25.87003	4.12997	0.955944E-06
0.	6.	2.	2.	-4.	0.	36.10254	36	6	9	345.68430	25.20912	0.623230E-05
-2.	2.	2.	4.	0.	0.	36.48674	36	29	12	263.51328	66.48673	0.304280E-04
0.	4.	-4.	2.	-2	6.	37.12595	37	7	33	82.87399	22.87402	0.558524E-05
2.	6.	-2.	0.	-4.	4.	37 12595	37	7	33	82.87399	22.87402	0.558524E-05
-3.	3.	1.	5.	-1.	1.	39.24978	39	14	59	298.96338	50.14320	0.158578E-04
-3.	5.	-1.	5.	-3.	3.	40.19589	40	11	45	352 00836	24.09377	0.592029E-05
1.	1.	-3.	1.	1.	5.	40.41446	40	24	52	139.58554	49.58554	0.155476E-04
-2.	4.	2.	4.	-2.	0.	42.00915	42	0	33	296.20410	52.90253	0.175065E-04
-2.	6.	0.	4.	-4.	2.	43.82404	43	49	27	348 38019	27.72192	0.695701E-05
3.	3.	-3	-1.	-1.	5.	44.28134	44	16	53	135.71867	45.71866	0.135752E-04
0.	2.	-4.	2.	0.	6.	45.68427	45	41	3	96.10254	25.[illegible]914	0.623230E-05
3.	1.	-1.	-1.	1.	3.	46.73380	46	44	2	193.26620	73.26620	0.440330E-04
3.	5.	1.	-1.	-3.	1.	48 22220	48	13	20	71.77777	11.77779	0.276037E-05
-1.	1.	-3.	3.	1.	5.	48 22226	48	13	20	71.77771	11.77773	0.276037E-05
2	4.	-4.	0.	-2	6.	48.38016	48	22	49	103.82404	27.72194	0.695701E-05
-3	3.	-1	5	-1.	3.	48.55209	48	33	8	333 23474	37.65868	0.102169E-04
3	5.	-3	-1	-3.	5.	52.00830	52	0	30	10[illegible].19589	24.09380	0.592029E-05
2	2	-4	0	0.	6.	52.93219	52	55	56	127 06783	37 06781	0.100008E-04

Fig.11

4	4.	-2	-2	-2	4	52.93219	52	55	56	127.06783	37.06781	0.100008E-04
4.	4	0	-2	-2	2	52.93219	52	55	56	127.06783	37.06781	0.100008E-04
-1	1	1.	3.	1.	1	54.27579	54	16	33	245.72423	84.27578	0.132071E-03
4.	2.	-2.	-2	0.	4	56.20410	56	12	15	162.00914	52.90252	0.175065E-04
2.	0.	-2	0.	2	4	57.43103	57	25	52	182.56894	62.56895	0.255065E-04
4	2.	0.	-2	0.	2.	57.43103	57	25	52	182.56894	62.56895	0.255065E-04
3	1	-3	-1.	1.	5	58.96341	58	57	48	159.24980	50.14319	0.158578E-04
2.	0	0.	0.	2	2	60.00000	60	0	0	240.00000	90.00000	0.100000E+01
0.	2.	2.	2.	0.	0.	60.00000	60	0	0	240.00002	89.99999	0.100000E+01
-1.	5.	1.	3	-3.	1.	61.03659	61	2	12	320.75021	50.14319	0.158578E-04
-2.	2.	0.	4.	0.	2.	62.56895	62	34	8	297.43106	62.56895	0.255065E-04
0.	4.	2.	2.	-2.	0.	62.56895	62	34	8	297.43106	62.56895	0.255065E-04
-2.	4.	0.	4.	-2.	2.	63.79593	63	47	45	317.99088	52.90253	0.175065E-04
3.	1.	1.	-1.	1.	1.	65.72424	65	43	27	234.27577	84.27576	0.132071E-03
-2.	2.	-2.	4.	0.	4.	67.06781	67	4	4	352.93219	37.06781	0.100008E-04
-2.	4.	-2.	4	-2	4.	67.06781	67	4	4	352.93219	37.06781	0.100008E-04
0.	6.	0.	2.	-4.	2.	67.06781	67	4	4	352.93219	37.06781	0.100008E-04
2.	4.	2.	0.	-2.	0.	67.06784	67	4	4	352.93213	37.06786	0.100008E-04
-1.	5.	-3.	3.	-3.	5.	67.99164	67	59	30	19.80411	24.09377	0.592029E-05
5.	3.	-1.	-3.	-1.	3.	71.44794	71	26	53	146.76532	37.65869	0.102169E-04
0.	6.	-2.	2.	-4.	4.	71.61981	71	37	11	16.17593	27.72194	0.695701E-05
-1.	1.	-3.	3.	1.	5.	71.77771	71	46	40	48.22226	11.77773	0.276037E-05
3.	5.	1.	-1.	-3.	1.	71.77777	71	46	40	48.22220	11.77779	0.276037E-05
-1.	3.	1.	3.	-1.	1.	73.26620	73	15	58	286.73380	73.26620	0.440330E-04
2.	6.	0.	0.	-4.	2.	74.31573	74	18	57	23.89746	25.20914	0.623230E-05
-1.	5.	-1.	3.	-3.	3.	75.71866	75	43	7	344.28131	45.71867	0.135752E-04
4.	2.	-4.	-2.	0.	6.	76.17596	76	10	33	131.61983	27.72192	0.695701E-05
4.	0.	-2.	-2.	2.	4.	77.99088	77	59	27	183.79594	52.90253	0.175065E-04
1.	5.	1.	1.	-3.	1.	79.58554	79	35	8	340.41446	49.58554	0.155476E-04
5.	3.	-3.	-3.	-1.	5.	79.80411	79	48	15	127.79167	24.09378	0.592029E-05
5.	1.	-1.	-3	1.	3.	80.75018	80	45	1	181.03661	50.14320	0.158578E-04
0.	4.	-4.	2	-2.	6.	82.87399	82	52	26	37.12595	22.87402	0.558524E-05
2.	6.	-2.	0	-4.	4.	82.87399	82	52	26	37.12595	22.87402	0.558524E-05
4.	0.	0.	-2	2	2.	83.51328	83	30	48	216.48674	66.48673	0.304280E-04
2.	0.	-4.	0	2.	6.	83.89749	83	53	51	134.31575	25.20912	0.623230E-05
4.	4.	-4.	-2.	-2.	6.	85.86990	85	52	12	94.13013	4.13011	0.955944E-06
5.	1.	-3.	-3.	1.	5.	86.61417	86	36	51	153.38582	33.38582	0.872471E-05
3.	-1.	-1.	-1.	3.	3.	86.66873	86	40	7	213.33127	63.33127	0.263583E-04
-1.	3.	-3.	3.	-1.	5.	86.76529	86	45	55	11.44794	37.65868	0.102169E-04
1.	-1.	-1.	1.	3.	3.	89.91415	89	54	51	210.08586	60.08585	0.230099E-04
-1.	1.	-1.	3.	1.	3.	90.08585	90	5	9	329.91412	60.08586	0.230099E-04
3.	-1.	-3.	-1.	3.	5.	93.23471	93	14	5	168.55209	37.65869	0.102169E-04
-1.	3.	-1.	3.	-1.	3.	93.33127	93	19	53	326.66873	63.33127	0.263583E-04
1.	5.	-3.	1.	-3.	5.	93.38580	93	23	9	26.61417	33.38582	0.872471E-05
4.	4.	-4.	-2.	-2.	6.	94.13013	94	7	48	85.86990	4.13011	0.955944E-06
0.	2.	-4.	2.	0.	6.	96.10254	96	6	9	45.68427	25.20914	0.623230E-05
0.	4.	0.	2.	-2.	2.	96.48669	96	29	12	323.51321	66.48674	0.304280E-04
4.	0.	-4.	-2.	2	6.	97.12598	97	7	34	142.87404	22.87402	0.558524E-05
6.	2.	-2.	-4.	0.	4.	97.12598	97	7	34	142.87402	22.87402	0.558524E-05
1.	5.	-1.	1.	-3.	3.	99.24982	99	14	59	358.96338	50.14322	0.158578E-04
3.	5.	-3.	-1.	-3.	5.	100.19589	100	11	45	52.00830	24.09380	0.592029E-05
5.	1.	1.	-3.	1.	1.	100.41446	100	24	52	199.58556	49.58554	0.155476E-04
0.	4.	-2.	2.	-2.	4.	102.00912	102	0	33	356.20407	52.90253	0.175065E-04
2	4.	-4.	0.	-2.	6.	103.82404	103	49	27	48.38016	27.72194	0.695701E-05
5.	-1.	-1.	-3.	3.	3.	104.28134	104	16	53	195.71867	45.71866	0.135752E-04
6.	2.	0.	-4.	0.	2.	105.68428	105	41	3	156.10254	25.20912	0.623230E-05
3.	-1.	1.	-1	3.	1.	106.73381	106	44	2	253.26620	73.26620	0.440330E-04
5.	3.	1.	-3.	-1.	1.	108.22221	108	13	20	131.77779	11.77779	0.276037E-05
1.	-1.	-3.	1.	3.	5.	108.22227	108	13	20	131.77774	11.77773	0.276037E-05
6.	0.	-2.	-4.	2.	4.	108.38017	108	22	49	163.82405	27.72194	0.695701E-05
3	5.	-1.	-1.	-3.	3.	108.55208	108	33	7	33.23471	37.65868	0.102169E-04
5.	-1.	-3.	-3	3	5.	112.00836	112	0	30	160.19588	24.09375	0.592029E-05
2.	-2.	-2.	0.	4.	4.	112.93219	112	55	56	187.06783	37.06781	0.100008E-04
4.	-2.	-2	-2.	4.	4.	112.93219	112	55	56	187.06781	37.06781	0.100008E-04
6.	0.	0.	-4.	2.	2.	112.93219	112	55	56	187.06781	37.06781	0.100008E-04
4.	[illegible]	[illegible]	-2.	0.	0.	112.93219	112	55	56	187.06784	[illegible]	0.100008E-04

biguidade na identificação de espelhos de um mesmo tipo, isto é, não podemos identificar (na maioria dos casos) qual espelho corresponde a 0^o, 60^o, 120^o, 180^o ou 240^o [15]. A identificação dos espelhos de 0^o (ou equivalente) e de 30^o (ou equivalente) é realizada considerando, inicialmente, um dos espelhos que aparece no diagrama como sendo o de 0^o e em seguida, comparamos as posições angulares dos picos de difração múltipla que constam no diagrama com os valores angulares fornecidos pela listagem do programa de indexação. Se os valores coincidirem, o espelho em consideração é do tipo 0^o, caso contrário, trata-se de um espelho do tipo 30^o. Uma vez identificado os espelhos resta a tarefa de atribuir aos picos de difração múltipla os índices de Miller dos pontos recíprocos correspondentes a estes picos. A depender do número de pontos recíprocos associados a um mesmo valor angular azimutal, teremos um caso de três-feixes, quatro-feixes,...

A fig. (12) apresenta um diagrama de difração múltipla indexado para o silício com reflexão primária (222), radiação $CuK\alpha_1$ e vetor de referência [$\bar{1}10$].

Varredura por Passos

Com o objetivo de reduzir a influência das flutuações de caracter estatístico sobre o perfil dos picos de difração múltipla e aumentar a sua resolução, empregamos a técnica de varredura por passos. Esta técnica consiste em girar o cristal por passos angulares regulares e entre cada passo realizar uma contagem dos pulsos que chegam ao detetor por um tempo que temos a liberdade de escolher. Assim, aumentando o tempo de con

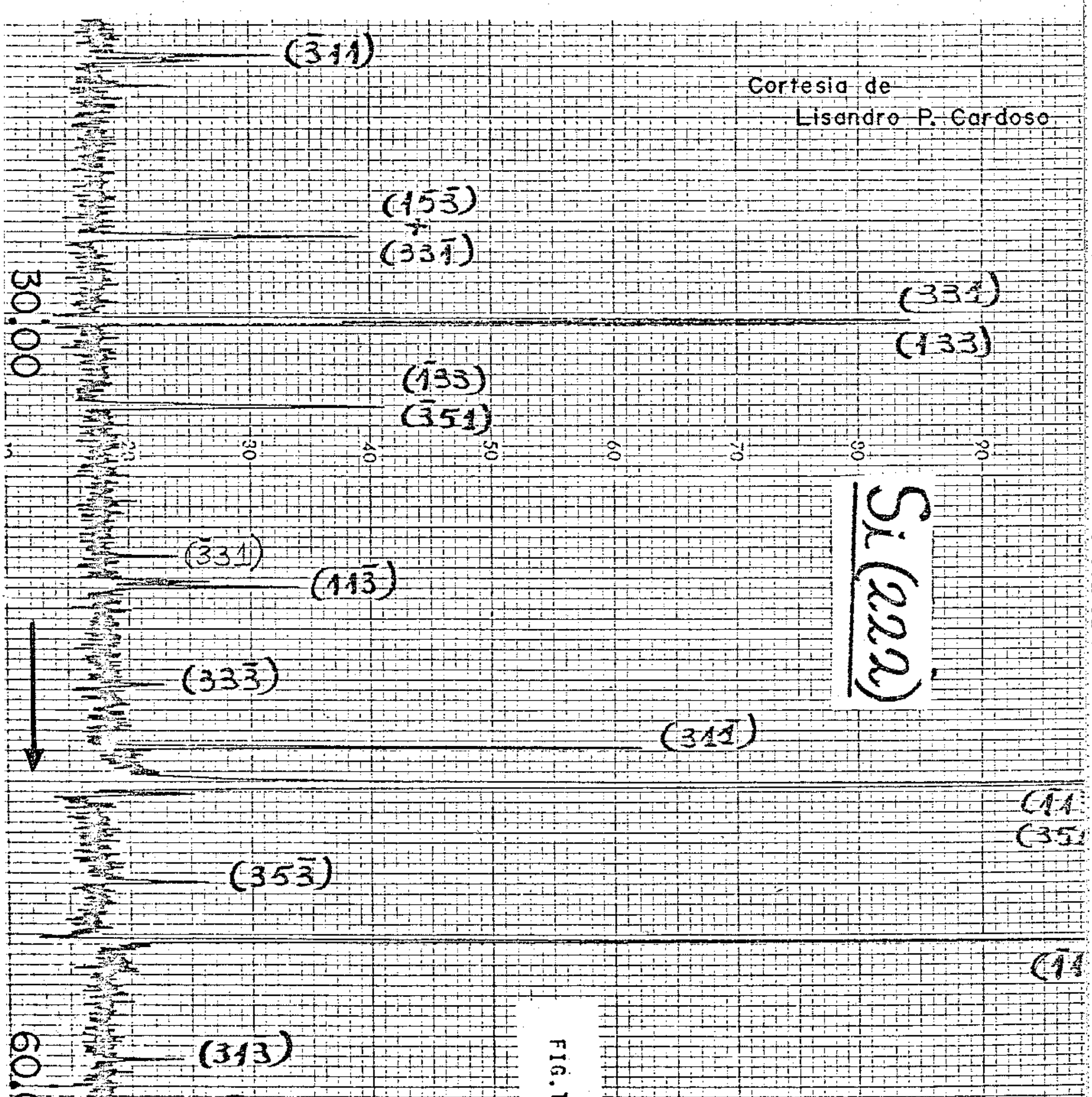


FIG. 12

tagem o número de pulsos contados também aumenta e como consequência, reduzimos o erro de caracter estatístico. O número de pulsos acumulados durante o tempo de contagem é registrado por um registrador digital.

Resultados Experimentais

A figura (13) corresponde à varredura lenta dos picos de difração múltipla; (I)(222)(311)/($\bar{1}$11) na posição de entrada com $\psi_+ = 184^o$; (II)(222)(331)/($\bar{1}\bar{1}$1) na posição de entrada com $\psi_+ = 4^o$, e (II)(222)(133)/($\bar{1}\bar{1}$1) na posição de saída com $\psi_+ = 4^o$, para o silício usando radiação $CuK\alpha_1$. A fig. (13.II) representa uma situação particular na qual dois pontos recíprocos pertencentes a uma mesma família estão na posição de entrada e saída simultaneamente. Este caso ilustra o efeito oposto que a entrada e saída do ponto recíproco da esfera de Ewald têm sobre o perfil de linha. Para o silício, um cristal centrossimétrico, a assimetria da base dos picos de difração múltipla caso três-feixes é bastante pronunciada.

Os diagramas de difração múltipla obtidos para a reflexão primária (222) do GaAs, um cristal sem centro de simetria, usando as radiações $CuK\alpha_1$ e $MoK\alpha_1$ correspondem respectivamente às figuras (14) e (15). A técnica de varredura por passos foi empregada para melhorar a resolução da base dos perfis dos picos. Usamos um passo angular de 0.01^o e o tempo fixo de contagem de 20 segundos para $CuK\alpha_1$ e 1000 segundos para $MoK\alpha_1$. Esta grande diferença no tempo de contagem se deve a diferença de intensidade entre os feixes de raio-X gerados pelo Rotaflex e Microflex. Para os dois casos a contagem acumulada para o fundo (re

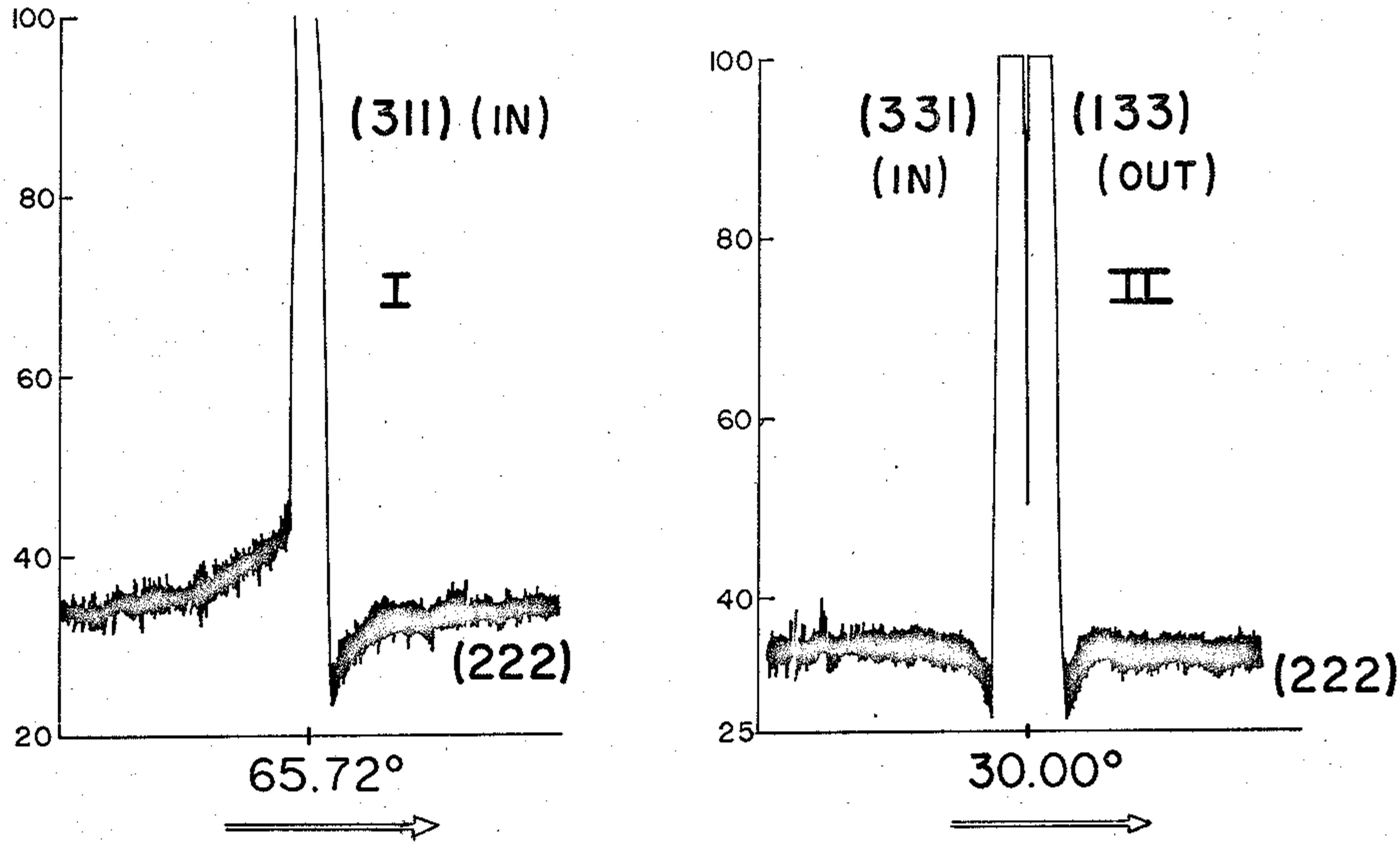
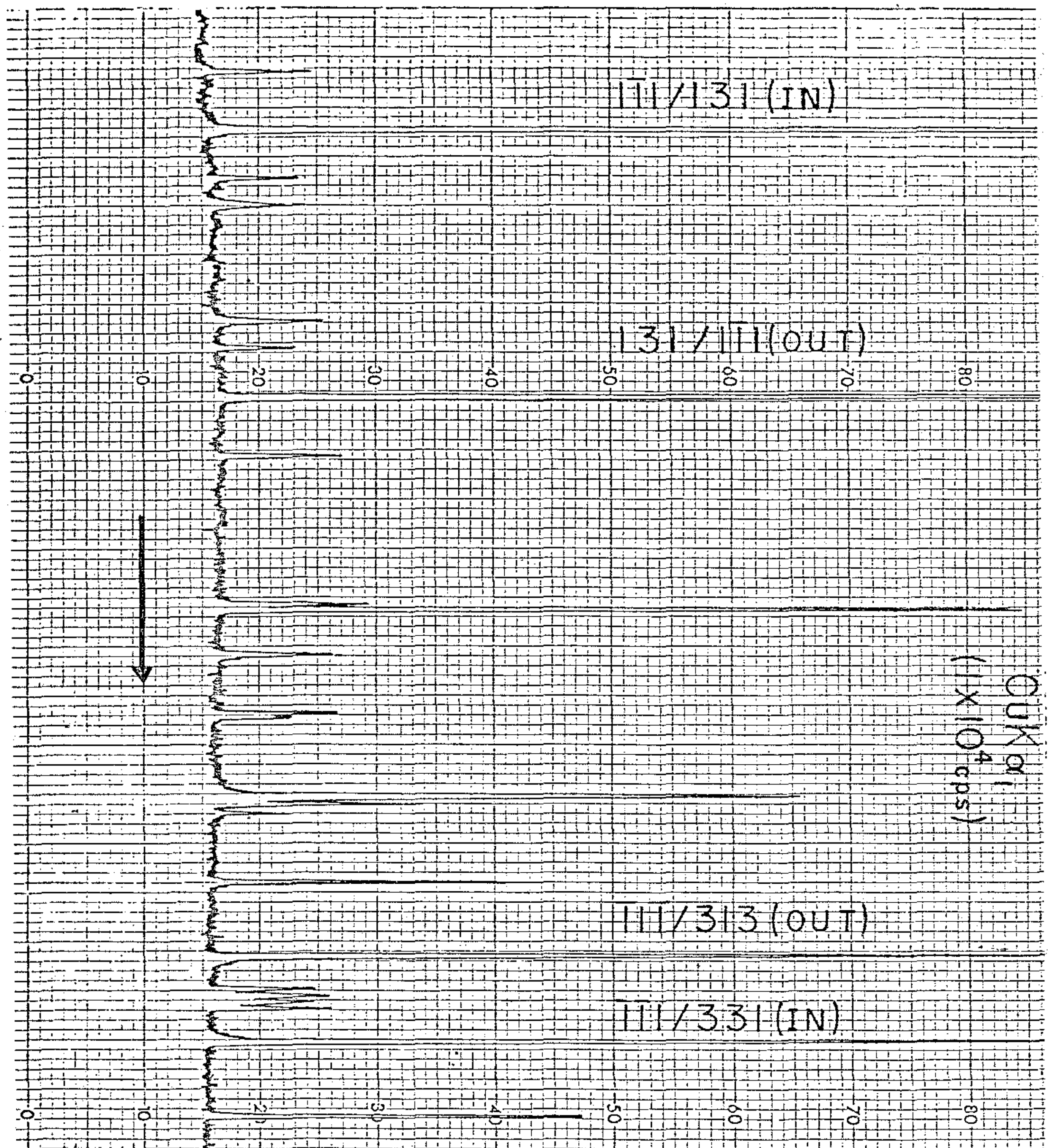
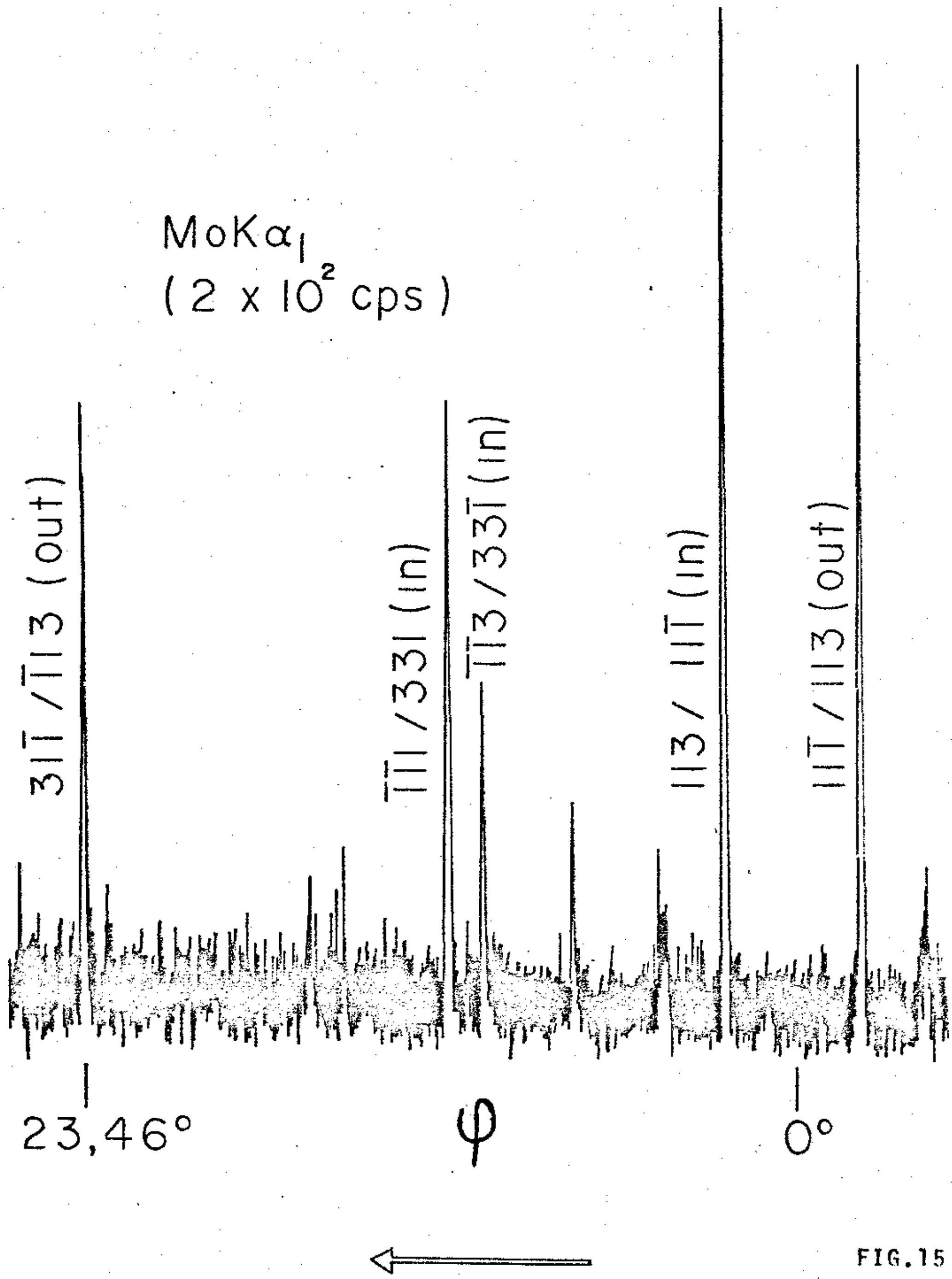

100
80
60
40
20
(311) (IN)
I
(222)
65.72°
100
80
60
40
25
(331)
(IN)
(133)
(OUT)
II
(222)
30.00°

Fig. 13



111/131 (IN)
131/111 (OUT)
111/313 (OUT)
111/331 (IN)
CuKα
(1×10⁴ cps)
0
10
20
30
40
50
60
70
80

FIG.14



$MoK\alpha_1$
$(2 \times 10^2$ cps$)$
$31\bar{1}/\bar{1}13$ (out)
$\bar{1}11/331$ (in)
$\bar{1}\bar{1}3/33\bar{1}$ (in)
$113/11\bar{1}$ (in)
$11\bar{1}/113$ (out)
23,46°
φ
0°

FIG.15

flexão primária) ficou na faixa de 20.000 a 25.000 pulsos, limitando o erro estatístico a 1%. As figuras (16.a) e (16.d) correspondem aos perfis de difração múltipla para radiação $CuK\alpha_1$ para os casos; (I)(222)$(1\bar{1}1)$/(131) com $\psi_+ = 287^o$, $\psi_- = 98^o$, e (II)(222)$(\bar{1}\bar{1}1)$/(331) com $\psi_+ = 98^o$, $\psi_- = 287^o$, ambos na posição de entrada. Estes perfis foram plotados a partir dos valores experimentais obtidos na varredura por passos. Para a análise da assimetria da base dos picos foi desenvolvido um programa que interpola os dados experimentais e em seguida realiza um corte no pico a uma altura desejada (figs. 16.b e 16.e). Este corte define a referência a partir da qual é efetuada a razão entre intensidades de pontos correspondentes dos dois lados do pico. Em seguida esta razão é plotada e a assimetria fica caracterizada pelo desvio desta razão da unidade (fig. 16.c e 16.f). Para radiação $CuK\alpha_1$ a assimetria em ambos os casos é a mesma e, consequentemente, nenhuma dependência com a fase invariante é observada.

As figuras (17.a e 17.d) mostram os perfis de difração múltipla para radiação $MoK\alpha_1$ para os casos; (I)(222)$(31\bar{1})$/$(\bar{1}13)$ com $\psi_+ = 116^0$, $\psi_- = 303^o$, na posição de saída e (II)(222)(113)/$(11\bar{1})$ com $\psi_+ = 302^o$, $\psi_- = 116^o$, na posição de entrada. A assimetria da base dos perfis é a mesma para ambos os casos e de acordo com a convenção estabelecida na fig. (8), podemos atribuir a S_L o sinal negativo. Entretanto, S_R é negativo para o caso (I) e positivo para o caso (II). O sinal S_P associado ao sen ψ_+ é determinado pelo produto referido em (5). Estes resultados estão apresentados na tabela I e demonstram um perfeito acordo entre os sinais sen ψ_+ obtidos experimentalmente e teoricamente.

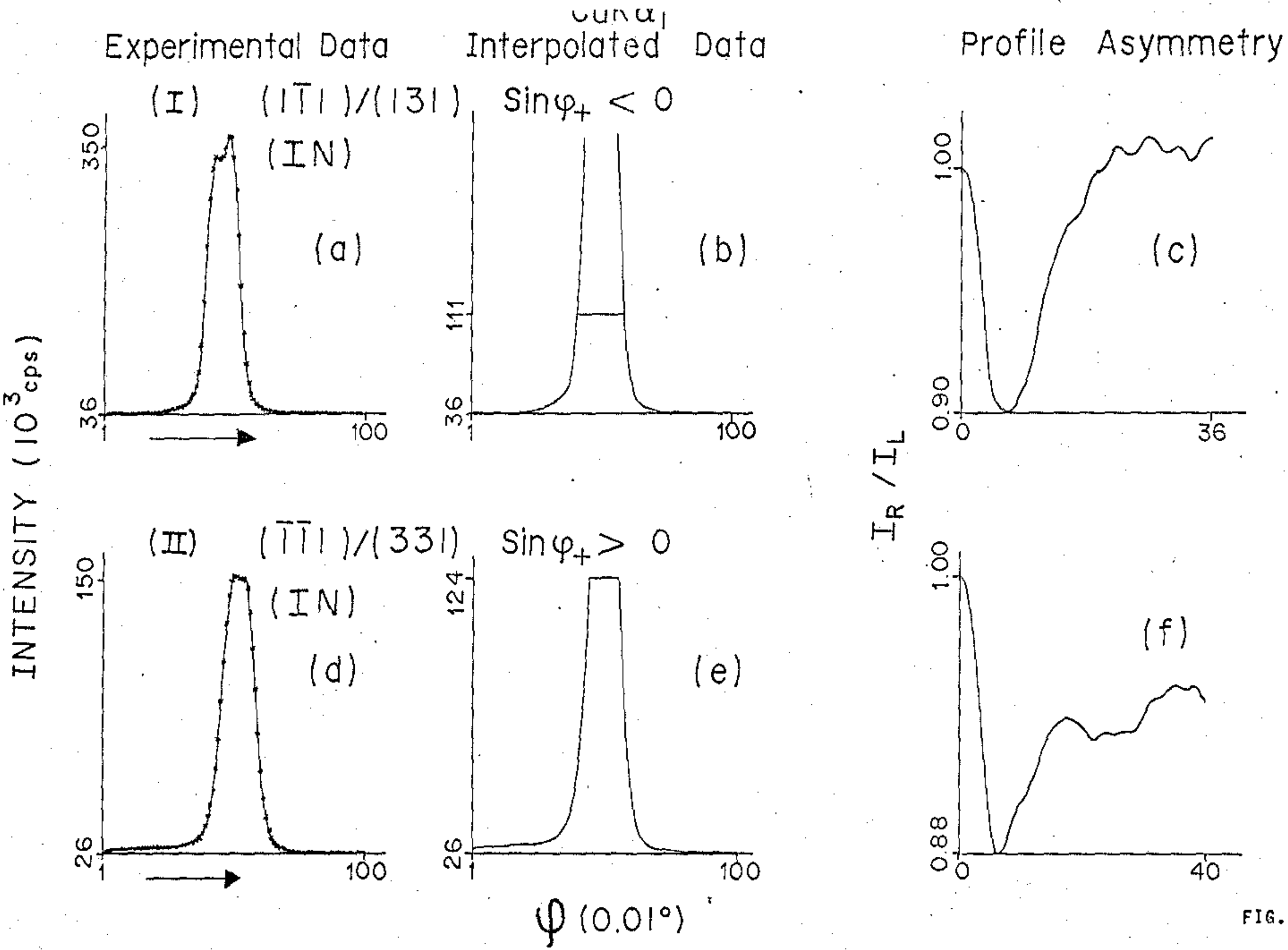

CuKα1
Experimental Data
Interpolated Data
Profile Asymmetry
(I) (1$\bar{1}$1)/(131) $\sin\varphi_+ < 0$
(IN)
(a)
(b)
(c)
350
36
111
1.00
0.90
1
100
0
36
INTENSITY (10^3 cps)
I_R / I_L
(II) ($\bar{1}\bar{1}$1)/(331) $\sin\varphi_+ > 0$
(IN)
(d)
(e)
(f)
150
26
124
0.88
40
φ (0.01°)

FIG.16

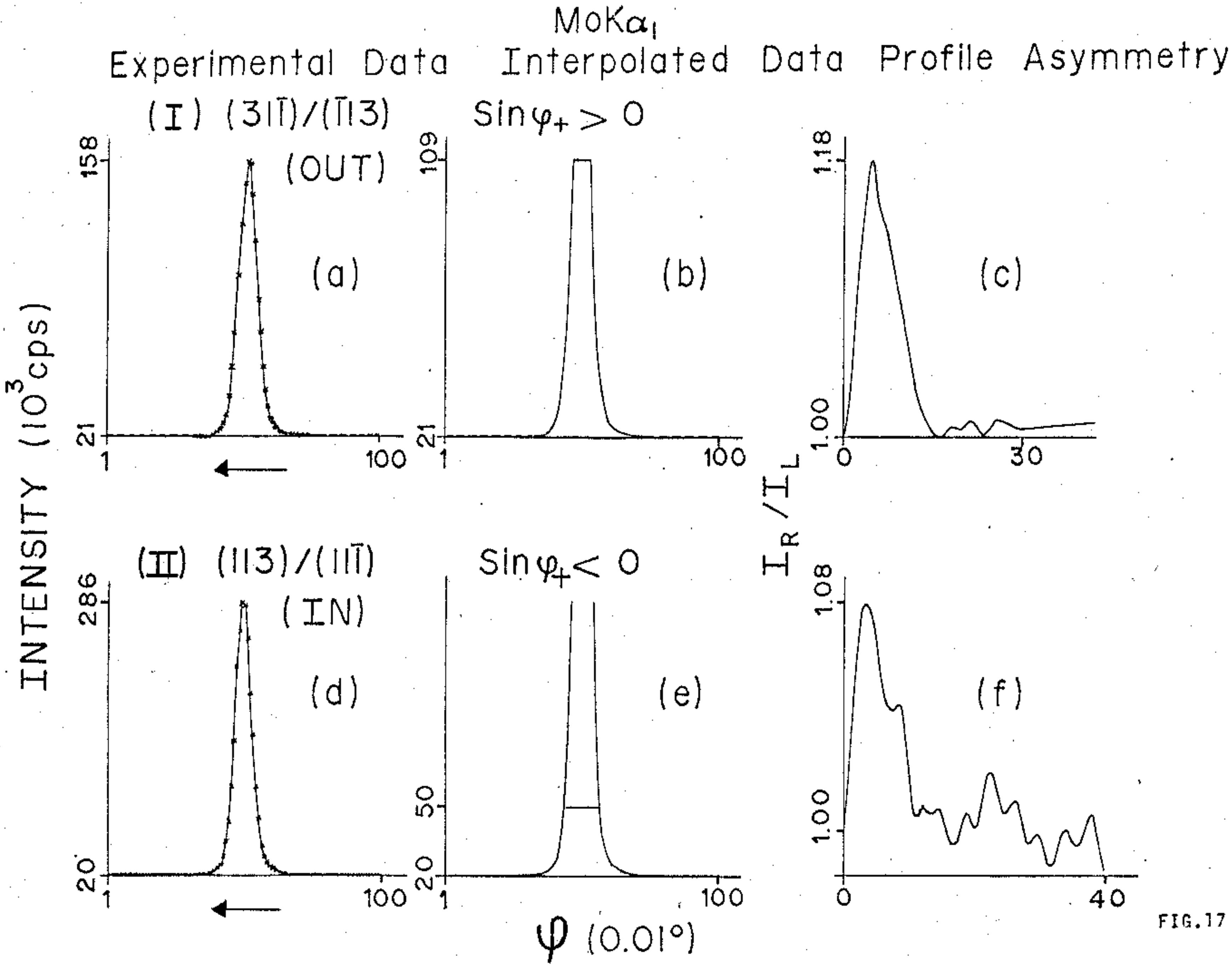

MoKα1
Experimental Data
Interpolated Data
Profile Asymmetry
(I) (31$\bar{1}$)/($\bar{1}$13)
(OUT)
Sinφ+ > 0
(a)
(b)
(c)
158
21
109
21
1.18
1.00
1
100
1
100
0
30
INTENSITY (10^3cps)
I_R/I_L
(II) (113)/(11$\bar{1}$)
(IN)
Sinφ+ < 0
(d)
(e)
(f)
286
20
50
20
1.08
1.00
1
100
1
100
0
40
φ (0.01°)

FIG.17

TABELA I

Caso	G_2	G_1-G_2	S_L	S_R	S_P(exp)	S_P(Teo.)
(I)	$31\bar{1}$	$\bar{1}13$	-	-	+	+
(II)	113	$11\bar{1}$	-	+	-	-

V. Conclusões

O nosso procedimento com relação ao problema da fase se constituiu na obtenção dos perfis de linha experimentais para vários casos três-feixes com reflexão primária fraca, e comprimento de onda da radiação incidente acima e abaixo da borda de absorção do átomo mais pesado constituinte do cristal. Uma vez que a estrutura do cristal em estudo era conhecida, a fase invariante associada aos casos três-feixes foram calculadas. Em seguida, os perfis de linha teóricos, correspondentes a esses casos, eram traçados a partir da solução numérica do sistema de equações (114) que descreve de maneira exata o caso três-feixes.

Os perfis de linha traçados a partir do cálculo numérico, coincidem perfeitamente com os perfis experimentais obtidos para vários casos três-feixes. Comparando os perfis de linha experimentais com os teóricos, obtidos numericamente, e levando em consideração a informação adicional da posição do ponto recíproco relativa à esfera de Ewald, chegamos à proposta da relação fundamental (5) para a determinação do sinal do seno da fase invariante.

A aproximação "caso dois-feixes modificado" foi apresentada com o objetivo de mostrar analiticamente, a dependência da intensidade integrada (eq. 171) com a fase invariante. Esta aproximação funciona razoavelmente bem para cristais centrossimétricos (ver perfis traçados a partir da aproximação, e perfis experimentais obtidos para o germânio, em [6.c]), entretanto, para cristais acêntricos, os perfis de linha fornecidos pela aproximação não coincidem com os perfis de linha obti dos numericamente. Assim, acreditamos que a aproximação "caso dois-feixes modificado" é um tratamento analítico interessante, porém, merece uma análise mais rigorosa para que possa descrever o caso acêntrico.

Apesar de não termos uma solução analítica para cristais acêntricos, que descreva com perfeição o caso três-feixes; os resultados experimentais obtidos a partir do método proposto para a solução do problema da fase estão em perfeito acordo com os resultados previstos teoricamente e, desta forma, justificam a relação proposta para a determinação da fase invariante.

APÊNDICE

1. Relação entre Susceptibilidade Elétrica e Fator de Estrutura

$$\chi_e = \frac{\chi}{4\pi} = \sum_j \chi_{G_j}\, e^{-2\pi i\, \vec{G}_j.\vec{r}}$$

$$= -\gamma \sum_j F_{G_j}\, e^{-2\pi i \vec{G}_j.\vec{r}}$$

onde $\gamma = \frac{e^2}{mc^2}\frac{\lambda^2}{\pi V}$ e G_j representa um vetor da rede recíproca. Assim,

$$\chi_{G_j} = -\gamma\, F_{G_j}$$

Esta relação é obtida a partir da expressão (52), particularizando-a para um meio periódico.

2. Condições de Contorno

É necessário casar na superfície cristalina as ondas planas externas e internas ao cristal. Inicialmente iremos considerar apenas uma única onda plana, que ao atravessar a superfície não sofre mudança na frequência. Sob estas condições [7]:

i) $E_{t_{ext}}\, e^{-2\pi i\, \vec{K}_e.\vec{r}_s} = E_{t_{int}}\, e^{2\pi i\, \vec{K}_i.\vec{r}_s}$

ii) $D_{n_{ext}}\, e^{-2\pi i\, \vec{K}_e.\vec{r}_s} = D_{n_{int}}\, e^{-2\pi i\, \vec{K}_i.\vec{r}_s}$

onde t refere-se à componente tangencial e n à componente normal à superfície cristalina, $\vec{r}_s$ especifica um ponto na superfície cristalina, $\vec{K}_e$ refere-se ao vetor de onda externo ao cristal e $\vec{K}_i$ ao vetor de onda no interior do cristal. Desta forma:

$$E_{t_{ext}} = \vec{E}_{ext} \cdot \hat{t} \quad ,$$

$$E_{t_{int}} = \vec{E}_{int} \cdot \hat{t} \quad ,$$

$$D_{n_{ext}} = \vec{D}_{ext} \cdot \hat{n} \quad ,$$

$$D_{n_{int}} = \vec{D}_{int} \cdot \hat{n} \quad .$$

As relações (i) e (ii) impõem que:

$$E_{t_{ext}} = E_{t_{int}} \tag{1.a}$$

$$D_{n_{ext}} = D_{n_{int}} \tag{1.b}$$

$$\exp(-2\pi i\ \vec{K}_e \cdot \vec{r}_s) = \exp(-2\pi i\ \vec{K}_i \cdot \vec{r}_s) \tag{1.c}$$

uma vez que elas devem ser satisfeitas para todos os pontos da superfície plana e para qualquer tempo. Desta condição surge a continuidade da componente tangencial do vetor de onda:

$$\vec{K}_e \cdot \vec{r}_s \equiv \vec{K}_i \cdot \vec{r}_s \quad ,$$

$$\vec{K}_e = \vec{K}_i + \delta\hat{n}$$

onde $\hat{n}$ representa o vetor normal à superfície e δ é obtido a partir de outras considerações. Assim, os vetores de onda externos e internos ao cristal diferem por uma componente vetorial na direção normal à superfície. Esta continuidade é interpretada como a continuidade da fase da frente de onda.

A relação (1.b) pode ser reescrita como:

$$(\vec{D}_{ext}-\vec{D}_{int}).\hat{n} = (\varepsilon_{ext}\vec{E}_{ext}-\varepsilon_{int}\vec{E}_{int}).\hat{n} = 0$$

$$E_{n_{ext}} = \frac{\varepsilon_{int}}{\varepsilon_{ext}} E_{n_{int}} \quad .$$

Na frequência de raios-X, $\sim 10^{19}$ Hz, a susceptibilidade elétrica é muito pequena, $\sim 10^{-5}$. Assim,

$$\frac{\varepsilon_{int}}{\varepsilon_{ext}} = \frac{1 + \chi_{int}}{1 + \chi_{ext}} \cong 1 \quad .$$

Portanto a aproximação:

$$E_{n_{ext}} \cong E_{n_{int}}$$

é razoável. Como consequência, a conservação do carácter vetorial do campo elétrico é verificada:

$$\vec{E}_{ext} \cong \vec{E}_{int} \quad .$$

Considerando agora um conjunto de ondas planas em cada lado da superfície cristalina,

$$\sum_j \vec{E}^e_j \, e^{-2\pi i \, \vec{K}^e_j.\vec{r}_s} = \sum_\ell \vec{E}^i_\ell \, e^{-2\pi i \, \vec{K}^i_\ell.\vec{r}_s} \quad .$$

Pelo princípio da superposição de ondas, a equação acima é utilizada para as ondas que estão acopladas ou fisicamente relacionadas. Para cristais, o nosso interesse diz respeito às ondas que satisfazem a Lei de Bragg. Assim, as ondas no interior do cristal são divididas em dois grupos: (1) as ondas "internas diretas", cujos vetores de onda terminam na origem da rede recíproca, e (2) as ondas "internas difratadas", cujos vetores de onda estão relacionados aos vetores de onda das ondas "internas diretas" pela Lei de Bragg:

$$\vec{K}^{i}_{G_\ell p} = \vec{K}^{i}_{op} + \vec{G}^{i}_{\ell} \quad .$$

Relação similar é verificada para as ondas externas:

$$\vec{K}^{e}_{G_j m} = \vec{K}^{e}_{om} + \vec{G}^{e}_{j}$$

Estas diferenças existem devido à diferença entre os índices de refração dos meios externo e interno ao cristal. Como consequência destas considerações podemos escrever:

$$\sum_j \sum_m [\vec{E}^{e}_{om} + \vec{E}^{e}_{G^e_j m} e^{-2\pi i \vec{G}^e_j \cdot \vec{r}_s}] e^{-2\pi i \vec{K}^e_{om} \cdot \vec{r}_s} =$$

$$= \sum_\ell \sum_p [\vec{E}^{i}_{op} + \vec{E}^{i}_{G^i_\ell p} e^{-2\pi i \vec{G}^i_\ell \cdot \vec{r}_s}] e^{-2\pi i \vec{K}^i_{op} \cdot \vec{r}_s} \quad .$$

Esta relação pode ser separada para cada termo de Fourier:

$$\sum_m \vec{E}^{e}_{om} e^{-2\pi i \vec{K}^e_{om} \cdot \vec{r}_s} = \sum_p \vec{E}^{i}_{op} e^{-2\pi i \vec{K}^i_{op} \cdot \vec{r}_s}$$

$$\sum_m \vec{E}^e_{G^e_j m} \, e^{-2\pi i(\vec{K}^e_{om}+\vec{G}^e_j).\vec{r}_s} = \sum_p \vec{E}^i_{G^i_j p} \, e^{-i2\pi i(\vec{K}_{op}+\vec{G}^i_j).\vec{r}_s}$$

Considerando apenas uma única onda incidente externa:

$$\vec{K}^e_o = \vec{K}_{op} + \delta_{op}\hat{n}$$

e

$$\vec{G}^e_j = \vec{G}^i_j + \Delta_{G_j}\hat{n}$$

Para as amplitudes do campo elétrico temos as relações:

$$\vec{E}^e_o = \sum_p \vec{E}^i_{op}$$

e

$$\vec{E}^e_{G^e_j} = \sum_p \vec{E}^i_{G^i_j p}$$

REFERÊNCIAS

1. M.F.C. Ladd, R.A. Palmer (eds.): "Theory and Practice of Direct Methods in Crystallography" (Plenum, New York, 1980)

2. J.M. Bijvoet: Proc. Kon. Ned. Akad. Wet, 52, 313 (1949)

3. A.L. Patterson: Z. Cristallogr. A90, 517 (1935)

4. W.N. Lipscomb: Acta Crystallogr. 2, 193-194 (1949)
S. Miyake, K.Kambe: Acta Crystallogr. 7,218-220 (1954)
M. Hart, A.R. Lang: Phys. Rev. Lett. 7,120 (1961)
B. Post: Phys. Rev. Lett. 39, 760-763 (1977)
L.D. Chapman, D.R. Yoder, R. Colella: Phys. Rev. Lett. 46, 1578-1580 (1981)

5. S.L. Chang: Physical Review Letters 48, 163 (1982)

6. a. H.J. Juretschke: Physical Review Letters 48, 1487 (1982)
b. H.J. Juretschke: Physics Letters 92A, 183 (1982)
c. H.J. Juretschke: Acta Cryst. A40, 379-389 (1984)

7. B.W. Battermann, H.Cole: Rev. Mod. Phys. 36, 681 (1984)

8. S.L. Chang: "Multiple Diffraction of X-rays", Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1984), in press

9. N. Kato: "X-Ray Diffraction", ed. by Azaroff, McGraw Hill (1974)

10. W. H. Zachariasen: "Theory of X-ray Diffraction in Crystals", Dover, New York (1967)

11. Y. Okaya, R. Pepinsky: "Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis", ed. by R. Pepinsky, J.M. Robertson, J.C. Speakman (Pergamon, Oxford - 1961)

12. a. J.D. Jackson: "Classical Electrodynamics", John Wiley and Sons, Inc., New-York - London - Sydney (1962)
    b. J.A. Stratton: "Electromagnetic Theory", McGraw-Hill, New York - London (1941)

13. a. S.L. Chang: Acta Crystallogr. A35, 543 (1979)
    b. S.L. Chang: Phys. Status Solidi (a) 47, 717 (1978)

14. H. Cole, F.W. Chambers and H.M. Dunn: Acta Crystallog. 15, 138 (1962)

15. S.L. Chang, S. Caticha-Ellis: Acta Crystallogr. A34, 825 (1978)